



universität
wien

MASTERARBEIT / MASTER'S THESIS

Titel der Masterarbeit / Title of the Master's Thesis

Optische Eigenschaften von Flugzeug-Aerosolen

verfasst von / submitted by

Martin Vojta BSc

angestrebter akademischer Grad / in partial fulfilment of the requirements for the degree of
Master of Science (MSc)

Wien, 2016 / Vienna 2016

Studienkennzahl lt. Studienblatt /
degree programme code as it appears on
the student record sheet:

A 066 876

Studienrichtung lt. Studienblatt /
degree programme as it appears on
the student record sheet:

Masterstudium Physik UG2002

Betreut von / Supervisor:

Univ.-Prof. Dr. Regina Hitzemberger

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, ohne die die Fertigstellung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Ein großer Dank geht an meine Masterarbeitsbetreuerin Univ.-Prof. Dr. Regina Hitzenberger, die trotz einem überfüllten Terminkalender immer Zeit für mich gefunden hat und mir mit Rat und Tat zur Seite gestanden ist. Weiters danke ich ihr für das zur Verfügung gestellte Mietprogramm. Ganz herzlich möchte ich mich auch bei Dr. Andreas Petzold bedanken, der mir alle für meine Arbeit wichtigen experimentellen Daten zur Verfügung gestellt hat, immer für Fragen offen war und sich die Zeit genommen hat Probleme und Ergebnisse mit mir zu diskutieren. Die experimentellen Arbeiten – aus denen die von mir verwendeten Daten entstammen - wurden durch die „European Aviation Safety Agency“ im Rahmen der Studie SAMPLE II (Contract EASA.2009.OP.18) gefördert; daher auch an sie ein großer Dank. Ein weiterer Dank geht an das EU-Programm ERASMUS, welches mir die Möglichkeit gegeben hat, ein Auslandssemester in Dänemark zu absolvieren, in dem ich viel lernen konnte. Weiters möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe „Aerosolphysik- und Umweltphysik“ bedanken, die mich herzlich in die Gruppe aufgenommen haben und für ein sehr angenehmes Arbeitsklima sorgen. Ein großer Dank geht an Daniel Stifter, Lorenz Witek und Martin Achleitner – Freunde die mich durch meine gesamte Studienzzeit begleitet haben und ohne die ich nie so weit gekommen wäre. Natürlich möchte ich mich auch noch bei meiner Familie bedanken, die mir dieses Studium erst ermöglicht hat und immer für mich da ist.

INHALT

1	Einleitung	1
2	Absorption und Streuung an kleinen Teilchen	3
2.1	Physikalisches Konzept von Streuung und Absorption	3
2.2	Streuung an einem einzelnen Teilchen	3
2.3	Streuung an mehreren Teilchen	3
2.3.1	Einfachstreuung.....	4
2.3.2	Inkohärente Streuung	4
2.3.3	Unabhängige Streuung.....	4
2.4	Der Brechungsindex.....	4
2.5	Der Poynting-Vektor	6
2.6	Die Intensität	6
2.7	Das Feld innerhalb und außerhalb des Teilchens	7
2.8	Extinktion.....	8
2.9	Wirkungsquerschnitt und Faktoren.....	9
2.10	Der Schwächungs- Absorptions- und Streukoeffizient	11
3	Rußteilchen	13
3.1	Einteilung.....	13
3.1.1	Schwarzer Kohlenstoff (BC):.....	13
3.1.2	Organischer Kohlenstoff (OC):.....	14
3.1.3	Nicht Licht absorbierende organische Stoffe	14
3.1.4	Brauner Kohlenstoff (BrC)	14
3.1.5	Licht-absorbierender Kohlenstoff (LAC):.....	15
3.1.6	Equivalent Black Carbon (eBC)	15
3.1.7	Elemental Carbon (EC).....	15
3.1.8	Total Carbon (TC).....	15
3.2	Struktur und Absorption.....	16
3.2.1	Struktur und Absorption von schwarzem Kohlenstoff.....	16
3.2.2	Struktur und Absorption von braunem Kohlenstoff	17
3.3	Optische Eigenschaften von Rußteilchen	17
3.3.1	Der Massenabsorptionsquerschnitt (MAC).....	17
3.3.2	Der Angströmexponent.....	18
3.3.3	Die Einfachstreuung	19
4	Materialien und Methoden	21

4.1	Überblick.....	21
4.2	Hot End Simulator (HES).....	22
4.2.1	Aufbau und Funktionsweise einer Gasturbine.....	22
4.2.2	Der HES.....	23
4.3	Der mini Cast Burner	24
4.4	Die Mietheorie.....	24
4.5	Die Rayleigh-Debye-Gans Theorie	25
4.5.1	Aggregatförmige Teilchen	25
4.5.2	Die Rayleigh Bedingung.....	26
4.5.3	Der Wirkungsquerschnitt von Aggregaten.....	26
4.5.4	Gültigkeit der RDG-Theorie	28
4.6	„Volume Mixing“	29
4.7	Verwendete Daten	30
4.7.1	Daten: Hot End Simulator.....	30
4.7.2	Daten: CAST.....	32
4.8	Verarbeitung der Daten.....	33
4.8.1	Bestimmung der optischen Eigenschaften aus den experimentellen Daten	33
4.8.2	Berechnung der optischen Eigenschaften mit theoretischen Modellen	35
4.9	Bereits bestehende Auswertungen	41
5	Ergebnisse und Diskussion.....	42
5.1	Vergleich der optischen Eigenschaften zwischen HES und CAST	42
5.1.1	Angströmxponent für Absorption	42
5.1.2	Angströmxponent für Streuung	44
5.1.3	Einfachstreualbedo.....	45
5.1.4	Massenabsorptionsquerschnitt.....	47
5.2	Vergleich der experimentellen Werte mit theoretischen Berechnungen.....	52
5.2.1	Angströmxponent für Absorption	52
5.2.2	Angströmxponent für Streuung	54
5.2.3	Einfachstreualbedo.....	57
5.2.4	Massenabsorptionsquerschnitt.....	61
6	Zusammenfassung und Schlussfolgerung.....	68
7	Literaturverzeichnis	70
8	Anhang.....	76
8.1	Zusammenfassung / Abstract	76
8.2	Mietheorie.....	79

8.2.1	Kugelflächenfunktionen	79
8.2.2	Entwicklung des elektromagnetischen Felds nach Kugelflächenfunktionen	81
8.2.3	Berechnung der Entwicklungskoeffizienten und Wirkungsquerschnitte	82
8.3	Messwerte und berechnete Werte	85

1 EINLEITUNG

Der menschliche Einfluss auf das klimatische System der Erde ist eindeutig und die bemerkbare Änderung des Klimas wirkt sich auf den Menschen und die Natur aus (IPCC, 2014). In den letzten Jahren wird der Rolle von atmosphärischem Aerosol im Klimawandel immer mehr Bedeutung zugesprochen und Auswirkungen von Aerosolen in Klimamodelle einberechnet (Foster et al. 2007). Aerosole können das Klima durch direkte und indirekte Effekte beeinflussen. Direkte Effekte sind Mechanismen, bei denen Aerosole Strahlung absorbieren und streuen und somit die Strahlungsbilanz der Erdatmosphäre verändern. Teilchen aus nicht Licht-absorbierendem Material haben dabei einen kühlenden Effekt, während Licht-absorbierende Aerosole zu einer Klimaerwärmung beitragen können (Bergstrom et al. 2002). Indirekte Effekte sind Mechanismen, bei denen Aerosole Strahlungseigenschaften, Anzahl und Lebenszeit von Wolken verändern (Foster et al. 2007).

Von großer Bedeutung sind Teilchen mit schwarzem Kohlenstoff-Anteil (Sato et al. 2003), da schwarzer Kohlenstoff das Aerosol-Material ist, welches Sonneneinstrahlung am meisten absorbiert und darüber hinaus Wolkenprozesse beeinflusst, für die Entstehung von „Brown Clouds“ verantwortlich ist und den Schmelzvorgang von Eis und Schnee ändert. Aus diesen Gründen wird die Emission von schwarzem Kohlenstoff nach der CO₂ Emission als zweit größter menschlicher Beitrag zur globalen Erwärmung eingeschätzt (Bond et al. 2013; Ramanathan et al. 2008). Jüngste Forschungen zeigen, dass ein Teil des organischen Kohlenstoffs – brauner Kohlenstoff – besonders im blauen und ultravioletten Bereich ebenfalls zur Sonnenlichtabsorption beitragen kann und daher in Klimamodelle einberechnet werden sollte (Alexander et al. 2008, Chen und Bond 2010, Chakrabarty et al. 2010).

Der weltweite Flugverkehr nimmt laufend zu (vgl. Wayson et al. 2009; Gössling and Upham 2009; Durinda et al. 2014) und hat nach wissenschaftlichen Schätzungen derzeit einen Anteil von ungefähr 3% am anthropogenen Klimawandel (Gössling und Upham, 2009). Neben den CO₂-Emissionen beeinflussen auch die Aerosol-Emissionen des weltweiten Flugverkehrs das globale Klima. Nach aktuellen Schätzungen tragen Flugzeugaerosole so viel zur globalen Erderwärmung bei, wie ein Drittel der CO₂ Emissionen des weltweiten Flugverkehrs (Stettler et al. 2013). Rußemission durch Flugzeugmotoren stellen die Hauptquelle von Rußteilchen in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre dar (Kärcher et al. 2007) und es ist sehr wahrscheinlich, dass der Flugverkehr die Hintergrundkonzentration an kohlenstoffhaltigen Teilchen in der Umgebung von Flugkorridoren steigert (Hendricks et al. 2004; 2005). Die Aerosolemissionen von Flugzeugen beeinflussen die Umwelt einerseits indirekt durch die Bildung von Kondensstreifen (Kärcher et al. 2007) sowie durch die Bildung und Veränderung von Cirrus Wolken (Lee et al. 2010, Wilson et al. 2004, Kärcher et al. 2007). Andererseits beeinflussen Flugzeugaerosole die Strahlungsbilanz der Erde auch direkt aufgrund ihrer Absorptions- und Streueigenschaften (Foster et al. 2007).

Die wichtigsten Parameter zur Bestimmung der direkten Effekte sind die optischen Eigenschaften der Aerosole (Alexander et al. 2008; Foster et al. 2007) wie die Einfachstreueralbedo, der Angströmxponent und der Massenabsorptionsquerschnitt, welche in dieser Arbeit behandelt werden. Diese optischen Eigenschaften können aus der Messung der Absorptions- und Streukoeffizienten direkt aus dem Experiment bestimmt oder mit theoretischen Modellen berechnet werden. Die beiden wohl gängigsten Theorien zur Berechnung von optischen Teilcheneigenschaften sind die Mietheorie und die Rayleigh-Debye-Gans Theorie (Bond und Bergstrom, 2006).

Um die Charakterisierung und Quantifizierung von Abgasemissionen aus einer Gasturbine zu ermöglichen, wurde der sogenannte Hot End Simulator (HES) entwickelt, ein Gerät das im Stande ist, die Gasturbine eines Flugzeugtriebwerks zu simulieren (Wilson et al. 2004). Der HES wurde in den Jahren 2001 – 2002 im europäischen Projekt PartEmis („Measurement and prediction of emissions of aerosols and gaseous precursors from gas turbine engines“) eingesetzt und es stellte sich heraus, dass die durch ihn gewonnenen Emissionsdaten auf moderne Flugzeugtriebwerke übertragen werden können (Petzold et al. 2005).

Ein Hot End Simulator ist teuer und schwierig in Anschaffung und Betrieb. Daher entstand die Idee einen anderen Teilchengenerator zu finden, der unter bestimmten Umständen Aerosole mit idealerweise gleichen chemischen und physikalischen Eigenschaften erzeugt wie der HES. 2010 wurde ein Projekt der europäischen Agentur für Flugsicherheit mit dem Namen SAMPLE II (Studying, sAmpling and Measuring of aircraft ParticuLate Emissions II) durchgeführt, bei dem die chemischen und physikalischen Eigenschaften der von einem Hot End Simulator sowie von einem Flammen Ruß Generator mit dem Namen „miniCAST burner“ (CAST) erzeugten Aerosole untersucht wurden. Besitzen die Teilchen der beiden Rußgeneratoren gleiche Eigenschaften, so kann man den CAST zur Simulation für Flugzeugtriebwerke für die Erzeugung von Rußteilchen verwenden.

Das Ziel dieser Arbeit ist es aus dem in SAMPLE II gewonnenen Datensatz die optischen Eigenschaften der Aerosole der beiden Verbrennungsquellen miteinander zu vergleichen und zu untersuchen, ob und inwiefern theoretische Modelle wie die Mietheorie und die Rayleigh-Debye-Gans Theorie Ergebnisse liefern, die mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen.

2 ABSORPTION UND STREUUNG AN KLEINEN TEILCHEN

Die folgende Darstellung aus diesem Kapitel ist bis auf anderweitig gekennzeichnete Stellen aus der Arbeit von Bohren und Hoffman (1983) übernommen.

2.1 PHYSIKALISCHES KONZEPT VON STREUUNG UND ABSORPTION

Das physikalische Grundkonzept hinter der Streuung und Absorption elektromagnetischer Wellen an einem schwingungsfähigen System, ist für alle solche Systeme gleich, ungeachtet dessen, ob es sich um ein einzelnes Elektron, ein Atom, ein Molekül oder um ein ganzes Teilchen handelt. Trifft eine elektromagnetische Welle auf ein schwingungsfähiges System, werden dessen elektrische Ladungen vom elektrischen Feld der einfallenden Welle angeregt und in oszillierende Bewegung gebracht. Durch die Beschleunigung der Ladungen entstehen sekundäre elektromagnetische Wellen, die in alle Richtungen ausgestrahlt werden. Diese sekundäre elektromagnetische Strahlung bezeichnet man als gestreute Strahlung. Wird ein Teil der Energie der einfallenden elektromagnetischen Welle in andere Energieformen umgewandelt (beispielsweise in thermische Energie), spricht man von Absorption. (vgl. Bohren und Huffman, 1983)

2.2 STREUUNG AN EINEM EINZELNEN TEILCHEN

Betrachtet man ein einzelnes Teilchen und unterteilt es konzeptionell in kleine Regionen, so wird von einer einfallenden Welle in jeder Region ein Dipolmoment induziert. Diese Dipole oszillieren mit gleicher Frequenz in Phase mit der Welle an diesem Ort und streuen sekundäre Strahlung in alle Richtungen. An einem bestimmten Punkt ergibt sich dabei das gesamte Streufeld aus einer Superposition der gestreuten Elementarwellen. Ist das Teilchen klein im Vergleich zur einstrahlenden elektromagnetischen Welle, so sind alle Elementarwellen annäherungsweise in gleicher Phase und die Intensität des entstehenden Streufelds variiert mit $(1 + \cos^2(\vartheta))$ wenn ϑ der Streuwinkel ist. Mit steigender Größe steigt auch die Wahrscheinlichkeit für konstruktive und destruktive Interferenz der Elementarwellen und es entstehen mehr Maxima und Minima im Streumuster. Unterschiedliche Phasenrelationen der einzelnen Elementarwellen entstehen ebenfalls wenn das Teilchen nicht kugelförmig ist. Die Phasenbeziehung der einzelnen gestreuten Elementarwellen hängt also von geometrischen Eigenschaften des Teilchens (Größe und Form), sowie von der Beobachtungsrichtung ab. Die Amplitude und Phase der gestreuten Elementarwellen sind bei gegebener Wellenlänge abhängig vom Material aus dem das Teilchen besteht. (vgl. Bohren und Huffman, 1983)

2.3 STREUUNG AN MEHREREN TEILCHEN

In der Natur hat man es meist nicht mit einzelnen Teilchen zu tun, sondern mit einem Kollektiv von vielen Teilchen. Fällt eine elektromagnetische Welle auf ein solches Kollektiv ein, so kommt es zu Streuung an allen Teilchen des Kollektivs. Das an einem Teilchen gestreute Feld hängt dabei von dem gesamten Feld ab, dem das

Teilchen ausgesetzt ist. Dieses Feld setzt sich aus dem einfallenden elektromagnetischen Feld und den Streufeldern aller anderen Teilchen zusammen.

2.3.1 Einfachstreuung

Eine Möglichkeit die Problematik zu vereinfachen bietet die Annahme von Einfachstreuung. Dabei wird angenommen, dass die Zahl der Teilchen eines Kollektivs ausreichend klein ist, sodass der Abstand zwischen den Teilchen so groß ist, dass in der Nähe jedes Teilchens das gestreute Feld aller anderen Teilchen vernachlässigbar klein gegenüber dem äußeren elektromagnetischen Feld ist. Mit dieser Vereinfachung streut jedes Teilchen so, als ob es nur dem äußeren elektromagnetischen Feld ausgesetzt wäre und das gesamte Streufeld erhält man dann einfach durch die Addition der einzelnen Streufelder. (vgl. McCartney 1975; Bohren und Huffman, 1983)

Bei Theorien wie der Rayleigh-Debye-Gans Theorie wird ein Partikel als eine Zusammensetzung aus mehreren kleinen Teilchen betrachtet. Auch in solch einem Fall wird die Vereinfachung der Einfachstreuung getroffen um mathematische Berechnungen zu vereinfachen und das Streufeld des gesamten Partikels wird durch die Addition der Streufelder der kleinen Teilchen berechnet. Da die benachbarten Teilchen direkt aneinander grenzen, ist diese Vereinfachung eigentlich nicht mehr gerechtfertigt und man muss sich mit den Auswirkungen der Mehrfachstreuung – also die Beeinflussung des Feldes welches auf ein kleines Teilchen wirkt, durch die Streufelder der anderen kleinen Teilchen im Partikel – auseinandersetzen.

2.3.2 Inkohärente Streuung

Eine weitere Annahme, die man treffen kann, ist die Annahme der inkohärenten Streuung. Dabei geht man davon aus, dass der Abstand zwischen den einzelnen Teilchen zufällig ist und daher keine systematische Relation zwischen den Phasen der gestreuten Wellen der einzelnen Partikel existiert. Dies hat zur Folge, dass die Streu-Intensitäten der einzelnen Teilchen zu einer gesamten Intensität aufaddiert werden können. (vgl. McCartney 1975)

2.3.3 Unabhängige Streuung

Ist der Abstand zwischen den Teilchen um ein Vielfaches größer als ihr Radius, so kann man davon ausgehen, dass die Streuung an jedem Teilchen unabhängig von allen anderen Teilchen ist. (vgl. McCartney 1975)

2.4 DER BRECHUNGSINDEX

Der Brechungsindex ist eine optische Materialeigenschaft. Sein Realteil m_r beschreibt das Verhältnis zwischen der Phasengeschwindigkeit von Licht im Vakuum c_{vak} und der Phasengeschwindigkeit von Licht im Medium c_{med} (vgl. Wagner, Reischl, Steiner, 2010):

$$m_r = \frac{c_{vak}}{c_{med}} ,$$

während sein Imaginärteil die Abschwächung einer elektromagnetischen Welle im Medium beschreibt.

Um dies kurz zu veranschaulichen, betrachte man eine ebene elektromagnetische Welle mit allgemein komplexem Wellenvektor $\vec{k} = \vec{k}_r + i\vec{k}_i$, welche sich durch ein Medium bewegt:

$$\vec{E}(\vec{x}, t) = \vec{E}_0 \exp(-\vec{k}_i \vec{x}) \exp[i(\vec{k}_r \vec{x} - \omega t)] \quad (2.1)$$

$$\vec{H}(\vec{x}, t) = \underbrace{\vec{H}_0 \exp(-\vec{k}_i \vec{x})}_{\text{Amplitude}} \exp[i \underbrace{(\vec{k}_r \vec{x} - \omega t)}_{\text{Phase}}] \quad (2.2)$$

Hierbei ist ω die Kreisfrequenz, $\vec{E}_0 \exp(-\vec{k}_i \vec{x})$ und $\vec{H}_0 \exp(-\vec{k}_i \vec{x})$ sind die Amplituden der elektrischen und magnetischen Welle am Ort \vec{x} und $\Phi = \vec{k}_r \vec{x} - \omega t$ wird als Phase bezeichnet.

Der komplexe Brechungsindex m ist für ein Medium über dessen Materialkonstanten (Permittivität ε und magnetische Permeabilität μ) definiert:

$$m = m_r + im_i = c_{\text{vak}} \sqrt{\varepsilon \mu}$$

Die imaginäre und die reelle Komponente des Brechungsindex m_i und m_r können mit Hilfe der Maxwellgleichungen direkt mit dem Betrag des Imaginär- und Realteils des Wellenvektors in Verbindung gebracht werden:

$$k_r = \frac{\omega}{c} \cdot m_r \quad , \quad k_i = \frac{\omega}{c} \cdot m_i \quad ,$$

mit $\vec{k}_i = k_i \hat{e}$ und $\vec{k}_r = k_r \hat{e}$ wenn \hat{e} die Richtung von \vec{k} bestimmt.

Benutzt man diesen Zusammenhang, so kann eine ebene elektromagnetische Welle wie folgt dargestellt werden:

$$\vec{E}(z, t) = \vec{E}_0 \exp\left(-\frac{2\pi}{\lambda} m_i z\right) \exp\left[i\left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot m_r z - \omega t\right)\right], \quad (2.3)$$

$$\vec{H}(z, t) = \vec{H}_0 \exp\left(-\frac{2\pi}{\lambda} m_i z\right) \exp\left[i\left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot m_r z - \omega t\right)\right], \quad (2.4)$$

mit Eindringtiefe $z = x \hat{e}$ und $\frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$, wobei λ die Wellenlänge bezeichnet. Aus Gleichung (2.3) und (2.4) kann die physikalische Bedeutung des Brechungsindex abgelesen werden. Ist der imaginäre Brechungsindex eines Mediums ungleich 0, so wird die elektromagnetische Welle exponentiell mit Eindringtiefe z in das Medium geschwächt und bei gegebener Wellenlänge beschreibt allein m_i wie stark diese Schwächung ist.

(vgl. Bohren und Huffman, 1983)

2.5 DER POYNTING-VEKTOR

Betrachtet man ein elektromagnetisches Feld (\vec{E}, \vec{H}) , so gibt der Poynting Vektor \vec{S} den Wert und die Richtung der transportierten elektromagnetischen Energie in allen Raumpunkten an und ist wie folgt definiert:

$$\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H} \quad (2.5)$$

Die gesamte Strahlleistung W mit der elektromagnetische Energie über eine geschlossenen Fläche ∂V welche ein beliebiges Volumen V begrenzt transportiert wird, ist:

$$W = - \int_{\partial V} \vec{S} \cdot \hat{n} dA \quad (2.6)$$

Das Minuszeichen ist Konventionssache, je nachdem ob der Normalvektor \hat{n} der geschlossenen Fläche nach außen – wie hier angenommen – oder nach innen zeigt. In dieser Wahl ist W bei einem gesamten Netto-Transport elektromagnetischer Energie in das Volumen positiv. Das bedeutet W ist immer dann positiv wenn das eingeschlossene Volumen elektromagnetische Energie absorbiert.

Das zeitlich Mittel des Poynting Vektors über ein Zeitintervall τ welches groß im Vergleich zu $\frac{1}{\omega}$ ist, wird wie folgt definiert:

$$\langle \vec{S} \rangle = \frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} \vec{S}(t') dt',$$

Und nimmt für ein elektromagnetisches Feld folgende Form an:

$$\langle \vec{S} \rangle = \frac{1}{2} \text{Re}(\vec{E} \times \vec{H}^*) \quad (2.7)$$

wobei H^* die komplexe Konjugation von H bezeichnet. (vgl. Bohren und Huffman, 1983)

2.6 DIE INTENSITÄT

Man betrachte nun eine ebene elektromagnetische Welle die sich durch ein homogenes Medium bewegt. Das zeitliche Mittel des Poynting-Vektors dieser ebenen Welle kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$\begin{aligned}
\langle \vec{S} \rangle &= \frac{1}{2} \operatorname{Re}(\vec{E} \times \vec{H}^*) = \frac{1}{2\omega\mu^*} \operatorname{Re}(\vec{E} \times (\vec{k}^* \times \vec{E}^*)) \\
&= \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left(\underbrace{\left(\frac{\varepsilon^*}{\mu^*} \right)}_{I_0} |\vec{E}_0|^2 \exp \left(- \underbrace{\frac{4\pi}{\lambda} m_i z}_{\alpha} \right) \cdot \hat{e} \right) \quad (2.8)
\end{aligned}$$

$\langle \vec{S} \rangle$ zeigt in die Richtung der Ausbreitung der elektromagnetischen Welle und der Betrag von $\langle \vec{S} \rangle$ ist proportional zu $|\vec{E}_0|^2$ und nimmt exponentiell mit dem Weg ab, solange das Material - durch welches sich die Welle bewegt - einen nichtverschwindenden imaginären Brechungsindex m_i besitzt. Der Betrag von $\langle \vec{S} \rangle$ wird als Intensität I bezeichnet und in Gleichung (2.8) lässt sich das Lambert-Beersche Gesetz wiedererkennen:

$$I = I_0 \exp(-\alpha z), \quad (2.9)$$

wobei α als Absorptionskoeffizient¹ bezeichnet wird und folgenden Wert annimmt:

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} m_i$$

Die Rate mit der elektromagnetische Energie von einer Welle entfernt wird, während sich diese durch ein absorbierendes Medium bewegt wird also vom imaginären Brechungsindex des Mediums bestimmt. (vgl. Bohren und Huffman, 1983)

2.7 DAS FELD INNERHALB UND AUßERHALB DES TEILCHENS

Ein Teilchen mit bestimmter Größe, Form und aus bestimmtem Material wird von einer monochromen elektromagnetischen Welle bestrahlt. Um weitere Berechnungen anstellen zu können (z.B. Berechnung von optischen Eigenschaften) wird das Feld innerhalb und außerhalb des Teilchens separat betrachtet und man kann folgende Schreibweise benutzen:

- (\vec{E}_1, \vec{H}_1) Feld im Teilchen
- (\vec{E}_2, \vec{H}_2) Feld außerhalb des Teilchens

Dabei setzt sich das Feld außerhalb des Teilchens aus einer Superposition von einfallendem (\vec{E}_i, \vec{H}_i) und gestreutem Feld (\vec{E}_s, \vec{H}_s) zusammen und es gilt daher:

$$\vec{E}_2 = \vec{E}_i + \vec{E}_s$$

¹ In diesem Abschnitt wird davon ausgegangen, dass das Material durch das sich die elektromagnetische Welle bewegt vollkommen homogen ist. Diese Annahme ist natürlich nur eine Annäherung an die Wirklichkeit. Sogar in Medien, die als homogen gelten, wird Licht durch Absorption und Streuung geschwächt, auch wenn Absorption hier in den meisten Fällen dominant ist. In nachfolgenden Abschnitten dieser Arbeit wird die Lichtschwächung durch ein Kollektiv von Teilchen besprochen, bei der Streuung eine genauso wichtige Rolle wie Absorption spielt. Dabei wird der Absorptionskoeffizient aus diesem Grund noch einmal anders definiert. Die Definition in diesem Kapitel hat wenig Relevanz für Experimente mit Aerosolen und dient hier nur dem Verständnis der Absorption.

$$\vec{H}_2 = \vec{H}_i + \vec{H}_s$$

Die Oberfläche A eines Teilchens stellt die Grenze zwischen Teilchenmaterial und äußerem Medium dar. Die Tangentialkomponenten von \vec{E} und \vec{H} sind stetig und daher gelten auf der Teilchenoberfläche folgende Randbedingungen:

$$(\vec{E}_2 - \vec{E}_1) \times \hat{n} = 0, \quad (2.10)$$

$$(\vec{H}_2 - \vec{H}_1) \times \hat{n} = 0, \quad (2.11)$$

wobei \hat{n} der Normalvektor der Teilchenoberfläche ist. In den meisten Fällen interessiert man sich für das elektromagnetische Feld außerhalb des Teilchens, da es hier detektiert werden kann. Der zeitlich gemittelte Poynting-Vektor an jedem Punkt außerhalb des Teilchens kann wie folgt dargestellt werden:

$$\begin{aligned} \langle \vec{S}_2 \rangle &= \frac{1}{2} \text{Re}(\vec{E}_2 \times \vec{H}_2^*) = \frac{1}{2} \text{Re}((\vec{E}_i + \vec{E}_s) \times (\vec{H}_i^* + \vec{H}_s^*)) \\ &= \underbrace{\frac{1}{2} \text{Re}(\vec{E}_i \times \vec{H}_i^*)}_{\langle \vec{S}_i \rangle} + \underbrace{\frac{1}{2} \text{Re}(\vec{E}_s \times \vec{H}_s^*)}_{\langle \vec{S}_s \rangle} + \underbrace{\frac{1}{2} \text{Re}(\vec{E}_i \times \vec{H}_s^* + \vec{E}_s \times \vec{H}_i^*)}_{\langle \vec{S}_{ext} \rangle} \end{aligned}$$

Der Poynting-Vektor an einem Punkt außerhalb des Teilchens besteht aus drei Teilen: $\langle \vec{S}_i \rangle$, $\langle \vec{S}_s \rangle$ und $\langle \vec{S}_{ext} \rangle$.

$$\langle \vec{S}_2 \rangle = \langle \vec{S}_i \rangle + \langle \vec{S}_s \rangle + \langle \vec{S}_{ext} \rangle \quad (2.12)$$

$\langle \vec{S}_i \rangle$ ist der Poynting-Vektor des einfallenden Felds, $\langle \vec{S}_s \rangle$ ist der Poynting-Vektor des gestreuten Feldes und der Vektor $\langle \vec{S}_{ext} \rangle$ tritt aufgrund der Interaktion zwischen dem einfallenden und dem gestreuten Feld auf und man bezeichnet diesen Term als Extinktionsterm. Dies gibt eine erste Interpretationsmöglichkeit der Extinktion: Extinktion kann als Interferenz zwischen einfallendem und gestreutem Licht interpretiert werden².

(vgl. Bohren und Huffman, 1983)

2.8 EXTINKTION

Man betrachte ein oder mehrere Teilchen in einem nicht absorbierenden Medium, die sich in einem elektromagnetischen Strahl zwischen Lichtquelle und Detektor befinden. Die in Anwesenheit der Teilchen durch den Detektor detektierte elektromagnetische Energie bezeichne man mit U. Werden alle Teilchen aus dem Strahl entfernt, so misst der Detektor U_0 , wobei U_0 die stets größer als U ist. Man spricht hierbei von einer durch die Präsenz der Teilchen verursachten Extinktion des elektromagnetischen Strahls. Die entstehende Energiedifferenz $U_0 - U$ kann durch die Absorption und Streuung an den Teilchen erklärt werden. Somit kann

² Genau genommen ist die Extinktion die Interferenz zwischen einfallendem und vorwärts gestreutem Licht (siehe Bohren and Huffman, 1983)

die Extinktion als Gesamtheit von Absorption und Streuung definiert werden. Extinktion hängt dabei von vielen Faktoren ab: chemische Zusammensetzung, Größe, Form und Ausrichtung der Teilchen, Art des umgebenden Mediums, Anzahlkonzentration der Teilchen, sowie Polarisationszustand und Frequenz des einfallenden Strahls.

Man betrachte die Extinktion durch ein einzelnes Teilchen, welches sich in einem nicht Licht-absorbierenden Medium befindet und von einer ebenen, elektromagnetischen Welle bestrahlt wird. Eine gute Vorgangsweise ist es, eine imaginäre Kugel mit Radius r und Oberfläche A um das Teilchen zu konstruieren. Die Strahlleistung W_a mit der elektromagnetische Energie durch die Oberfläche der imaginären Kugel transportiert wird ist wie folgt gegeben:

$$W_a = - \int_A \langle \vec{S} \rangle \cdot \hat{e}_r dA \quad (1.13)$$

Fließt gleich viel elektromagnetische Energie in die imaginäre Kugel wie heraus, so ist W_a gleich 0. Ist allerdings $W_a > 0$, so ist mehr Energie in die Kugel als hinaus geflossen und es wurde Energie in der Kugel absorbiert. Da in der Kugel außer dem Teilchen nur nicht-absorbierendes Medium präsent ist, beschreibt W_a wieviel Energie vom Teilchen absorbiert wird. Setzt man Gleichung (2.12) in (2.13) ein, erhält man

$$W_a = - \int_A \langle \vec{S} \rangle \cdot \hat{e}_r dA = - \underbrace{\int_A \langle \vec{S}_i \rangle \cdot \hat{e}_r dA}_{W_i} - \underbrace{\int_A \langle \vec{S}_s \rangle \cdot \hat{e}_r dA}_{W_s} - \underbrace{\int_A \langle \vec{S}_{ext} \rangle \cdot \hat{e}_r dA}_{W_{ext}}$$

W_i verschwindet für nicht absorbierende Medien und W_s beschreibt wieviel Energie über die Kugeloberfläche A aufgrund von Streuung transportiert wird. W_{ext} ist daher einfach die Summe aus W_a und W_s und beschreibt also wieviel elektromagnetische Energie vom Teilchen gestreut und absorbiert wird.

$$W_{ext} = W_a + W_s \quad (2.14)$$

(vgl. Bohren und Huffman, 1983)

2.9 WIRKUNGSQUERSCHNITT UND FAKTOREN

Der Extinktionsquerschnitt C_{ext} ist definiert als das Verhältnis zwischen W_{ext} und der Intensität des einfallenden elektromagnetischen Strahls I_i .

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_i} \quad (2.15)$$

Genau wie W_{ext} kann man auch C_{ext} in einen Absorptionsquerschnitt C_{abs} und einen Streuquerschnitt C_{sca} zerlegen:

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{sca} \quad (2.16)$$

mit

$$C_{abs} = \frac{W_{abs}}{I_i} \quad \text{und} \quad C_{sca} = \frac{W_{sca}}{I_i}$$

Die Wirkungsquerschnitte haben die Einheit einer Fläche und es stellt sich die Frage ob man sie auch als Fläche interpretieren kann. Bohren und Huffman (1983) stellen in ihrem Buch eine sehr anschauliche Interpretationsmöglichkeit von C_{ext} vor.

Man betrachte ein Teilchen in einem elektromagnetischen Strahl zwischen der Lichtquelle und einem Detektor mit Detektionsfläche $A(D)$. Wie schon im Kapitel 2.8 diskutiert wurde, ist die Leistung U die am Detektor gemessen wird von der Streuung und Absorption – also von der Extinktion - am Teilchen abhängig. Wie Bohren und Huffman zeigen kann ein Zusammenhang zwischen der detektierten Leistung und dem Extinktionsquerschnitt des Teilchens gefunden werden:

$$U = I_i[A(D) - C_{ext}] \quad (2.17)$$

Interessanter als die Herleitung ist die Interpretation dieser Gleichung: Wäre kein Teilchen im Strahl vorhanden, so wäre C_{ext} gleich 0 und der Detektor würde einfach die Leistung des einfallenden Strahls $U_0 = I_i A(D)$ messen. Die Anwesenheit des Teilchens führt zu einem Effekt, der die Detektorfläche $A(D)$ um C_{ext} reduziert und daher misst der Detektor eine kleinere Leistung U . C_{ext} kann also als diejenige Fläche interpretiert werden um die die Fläche des Detektors und damit das detektierte Signal reduziert wird. Würde man sich im Bereich der geometrischen Optik befinden, würde man sagen, das Teilchen wirft einen Schatten der Größe C_{ext} , allerdings kann dieser Schatten größer oder auch viel kleiner als der geometrische Schatten des Teilchens sein.

Man betrachte nun ein Kollektiv von Teilchen. Jedes Teilchen hat einen Extinktionsquerschnitt:

$$C_{ext,j} = C_{abs,j} + C_{sca,j}$$

Unter Voraussetzung von inkohärenter Streuung erhält man den Extinktionsquerschnitt des Teilchenkollektivs indem man die einzelnen Wirkungsquerschnitte aufaddiert:

$$C_{ext,ges} = \sum_j C_{ext,j} \quad (2.18)$$

Man kann sich nun auch sogenannte Streu-, Absorptions- und Extinktionsfaktoren definieren:

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{G}, \quad Q_{sca} = \frac{C_{sca}}{G}, \quad Q_{abs} = \frac{C_{abs}}{G}, \quad (2.19)$$

wobei G die geometrische Querschnittsfläche des Teilchens - projiziert auf eine ebene Fläche normal zum einfallenden Strahl - ist. Handelt es sich um ein kugelförmiges Partikel mit Radius r so nimmt G den Wert $G = \pi r^2$ an. Würde die geometrische Optik in der Welt kleiner Teilchen gelten, so wäre C_{ext} einfach die geometrische Querschnittsfläche und Q_{ext} aller Teilchen wäre immer gleich eins, was bedeuten würde, dass alle auf das Teilchen einfallenden Strahlen entweder absorbiert oder durch Reflexion und Brechung abgelenkt werden, sodass kein Strahl den Detektor erreicht. Wie schon erwähnt nimmt C_{ext} nicht den Wert von G an und kann diesen sogar übersteigen³. Daher ist es am besten Q einfach als dimensionslosen Wirkungsquerschnitt zu sehen. (vgl. Bohren und Huffman, 1983)

2.10 DER SCHWÄCHUNGS- ABSORPTIONS- UND STREUKOEFFIZIENT

Man stelle sich nun ein Volumen der Länge l vor, das nicht mehr aus homogenem Material besteht, sondern aus einem Kollektiv von gleichartigen Teilchen mit großer Anzahlkonzentration N und Extinktionsquerschnitt C_{ext} . Ein sich durch dieses Volumen bewegendes Lichtstrahl erfährt eine exponentielle Abschwächung seiner Intensität⁴:

$$I_l = I_0 \cdot \exp(-\alpha_{ext} \cdot l)$$

Den Koeffizienten, der für diese Lichtschwächung verantwortlich ist nennt man den Schwächungskoeffizienten. Es zeigt sich, dass er in folgendem Zusammenhang mit dem Extinktionsquerschnitt der Teilchen steht:

$$\alpha_{ext} = N \cdot C_{ext} = \underbrace{N \cdot C_{abs}}_{\alpha_{abs}} + \underbrace{N \cdot C_{sca}}_{\alpha_{sca}} \quad (2.20)$$

Wie man sieht, setzt sich α_{ext} aus zwei Koeffizienten zusammen:

$$\alpha_{ext} = \alpha_{abs} + \alpha_{sca},$$

dem Absorptionskoeffizienten α_{abs}

$$\alpha_{abs} = N \cdot C_{abs},$$

der die Lichtschwächung durch Absorption widerspiegelt und dem Streukoeffizienten α_{sca}

³ Dies bedeutet, dass ein Teilchen mehr Licht absorbiert oder streut, als geometrisch auf es einfällt

⁴ Genau genommen ist die Gleichung für die exponentielle Abschwächung der Intensität nur eine Annäherung an die Realität, da Mehrfachstreuung nicht berücksichtigt wird. Gestreutes Licht geht dabei nicht völlig aus dem System verloren sondern kann durch Mehrfachstreuung in anderen Richtungen zur Intensität beitragen. Je größer N , l oder C_{ext} , desto größer ist die Wahrscheinlichkeit für Mehrfachstreuung. Die Gleichung ist daher nur korrekt, solange $N \cdot C_{ext} \cdot l \ll 1$ gilt.

$$\alpha_{sca} = N \cdot C_{sca},$$

der die Schwächung von elektromagnetischer Energie aufgrund von Streuung darstellt.

In den meisten Fällen besteht ein Teilchenkollektiv nicht nur aus identischen Teilchen, sondern aus einer Mischung von Partikeln mit unterschiedlichen optischen Eigenschaften und damit mit unterschiedlichem Extinktionsvermögen. Den Schwächungskoeffizienten einer solchen Mischung kann man dann folgendermaßen berechnen:

$$\alpha_{ext} = \sum_j N_j \cdot C_{ext,j}, \quad (2.21)$$

wobei N_j die Anzahlkonzentration eines Teilchentyps j mit gleichem Extinktionsquerschnitt $C_{ext,j}$ ist.

3 RUßTEILCHEN

Als Rußteilchen bezeichnet man jene Partikel, die bei einer unvollständigen Verbrennung entstehen. Die Bezeichnung Ruß weist hierbei eher auf die Aerosolquelle (unvollständige Verbrennung) als auf Materialeigenschaften des entstehenden Stoffes hin (Petzold et al. 2013). Daher dient Ruß als Sammelbegriff für verschiedene - bei einer unvollständigen Verbrennung entstehende – Materialien, die durch ihre physikalischen Eigenschaften definiert werden (siehe Kapitel 3.1). Der Hauptbestandteil von Rußteilchen ist Kohlenstoff. Neben Kohlenstoff enthalten Rußpartikel Wasserstoff und Sauerstoff und können einen kleinen Anteil an nicht-organischen Stoffen enthalten (Watson und Valberg 2001). Die genaue chemische Zusammensetzung von Rußteilchen hängt sehr stark von deren Erzeugungsquelle ab (Andreae und Gelencser, 2006). Dabei spielen viele Faktoren wie Flammenart, Temperatur, Art des kohlenstoffhaltigen Brennstoffs, C/O-Verhältnis bei Verbrennung, der zurückgelegte Weg durch die Flamme und Aufenthaltszeit bei jeder Temperatur eine wichtige Rolle (Bond und Bergstrom 2006; Andreae und Gelencser, 2006).

3.1 EINTEILUNG

3.1.1 Schwarzer Kohlenstoff (BC):

Schwarzer Kohlenstoff ist der wahrscheinlich meist benutzte Term für Licht absorbierenden Kohlenstoff unter Klimaforschern, der eine starke Absorptionsfähigkeit über ein weites Spektrum der sichtbaren Wellenlängen impliziert. (Bond und Bergstrom 2006). Rund um diesen Begriff sind im Laufe der Zeit viele Definitionen entstanden die Petzold et al. (2013) übersichtlich auflisten und diskutieren. Eine erst kürzlich formulierte Definition von Bond et al. (2013) definiert schwarzen Kohlenstoff über seine einzigartige Kombination von physikalischen Eigenschaften, die Petzold et al. (2013) mit genauerer Spezifizierung dieser Eigenschaften übernehmen:

1. **Mikrostruktur:** BC besitzt eine graphitähnliche Struktur mit vielen sp²-gebundenen Kohlenstoffatomen. Dies führt zu geringer chemischer Reaktionsfreudigkeit in der Atmosphäre, zu großer thermischer Stabilität und zu einer starken Licht-Absorptionsfähigkeit über alle sichtbaren Wellenlängen (siehe Kapitel 3.2).
2. **Morphologie:** BC formt fraktale, kettenförmige Aggregate aus kleinen Kohlenstoffkügelchen, welche einen Durchmesser von unter 10 nm bis ungefähr 50 nm haben können. Die „fraktale Dimension“ (siehe Kapitel 4.5.1) reicht dabei von ≤ 2.0 für frische Verbrennungsteilchen bis hin zu fast 3.0 nach Alterungsprozessen. Diese Form hat als Konsequenz, dass sich andere Substanzen leicht anlagern.

3. **Thermische Stabilität:** BC ist ein thermisch stabiles Material, dessen Sublimationspunkt bei ungefähr 4000 K liegt. Eine Vergasung ist nur durch Oxidation möglich, welche ab einer Temperatur von ca. 340°C beginnt. Daher ist BC in der Atmosphäre sehr stabil und kann lange in dieser verweilen.
4. **Löslichkeit:** BC ist in keinem Lösungsmittel (inkl. Wasser) löslich und hat daher längere Aufenthaltszeit in der Atmosphäre als lösliche Stoffe.
5. **Absorptionsfähigkeit:** BC absorbiert elektromagnetische Wellen stark im sichtbaren Bereich und besitzt einen Brechungsindex mit signifikantem Imaginärteil. Bei einfallender Lichtwelle mit einer Wellenlänge um 550 nm hat BC typischerweise einen Massenabsorptionsquerschnitt größer als 5 m²/g. Die Wellenlängenabhängigkeit der Absorption ist ziemlich gering, was sich in einem Absorptions-Angströmxponenten von 1.0 – 1.5 wieder spiegelt. Durch seinen hohen Grad an Absorptionsfähigkeit beeinflusst schwarzer Kohlenstoff die Strahlungsbilanz der Erde.

Leider gibt es derzeit keine Messmethode, die alle dieser fünf Eigenschaften gleichzeitig quantifizieren kann. Petzold et al. (2015) empfehlen daher den Begriff „schwarzer Kohlenstoff“ dann zu verwenden wenn man Materialien beschreiben will die einige der oben genannten Eigenschaften besitzen; im Besonderen wenn das Material den Aufbau und die Absorptionseigenschaften zeigt, die eben beschrieben wurden. (vgl. Petzold et al. 2013)

3.1.2 Organischer Kohlenstoff (OC):

Als organischen Kohlenstoff bezeichnet man die Gesamtheit der Substanzen in atmosphärischen kohlenstoffhaltigen Partikeln, wo Kohlenstoff mit Wasserstoff und anderen Elementen wie O, S, N, P, Cl chemisch gebunden ist (Shah und Rau, 1990). Organischer Kohlenstoff unterscheidet sich von schwarzem Kohlenstoff unter anderem durch seine geringere thermische Stabilität und seine geringe Absorptionsfähigkeit welche durch einen kleinen imaginären Brechungsindex beschrieben wird. Organischer Kohlenstoff kann außer bei unvollständiger Verbrennung auch durch chemische Reaktion von organischen Vorläufergasen entstehen.

3.1.3 Nicht Licht absorbierende organische Stoffe

Ein großer Teil des organischen Kohlenstoffs kann Licht nicht absorbieren. Dabei handelt es sich meist um leichte Kohlenwasserstoffe und Derivate (z.B. Carbon säuren, etc...). (vgl. Andreae und Gelencser, 2006)

3.1.4 Brauner Kohlenstoff (BrC)

In den letzten Jahren wurde festgestellt, dass ein Teil des organischen Kohlenstoffs die Fähigkeit besitzt Licht zu absorbieren. Die Absorption ist dabei stark von der Lichtwellenlänge abhängig und steigt mit kleiner werdender Lichtwellenlänge stark an. Diese spektrale Abhängigkeit der Licht-Absorption verleiht der Substanz eine braune bis gelbliche Farbe, aufgrund deren man sie als „braunen Kohlenstoff“ bezeichnet. Beispiele für braunen Kohlenstoff sind Huminstoffe, teerartige Materialien oder Holzrauch. (vgl. Andreae und Gelencser, 2006)

3.1.5 Licht-absorbierender Kohlenstoff (LAC):

Licht-absorbierender Kohlenstoff (LAC) ist ein genereller Term zur Bezeichnung von Licht-absorbierenden kohlenstoffhaltigen Substanzen im atmosphärischen Aerosol (Andreae und Gelencser, 2006). Somit ist LAC die Gesamtheit von schwarzem und braunem Kohlenstoff⁵.

$$LAC = BC + BrC \quad (3.1)$$

3.1.6 Equivalent Black Carbon (eBC)

Eine Möglichkeit die Masse von schwarzem Kohlenstoff zu bestimmen ist seine starken Absorptionseigenschaften auszunutzen. Dazu misst man den Absorptionskoeffizienten α_{abs} einer Probe und rechnet ihn mit Hilfe des Massenabsorptionsquerschnitts (MAC) von BC in dessen Massenkonzentration um (Petzold et al. 2013).

$$[EBC] = \frac{\alpha_{abs}}{MAC} \quad (3.2)$$

Das Ergebnis wird dann als Massenkonzentration von „Equivalent Black Carbon“ bezeichnet, um die optische Messmethode herauszustreichen. „Equivalent Black Carbon“ ist per Definition die Menge an stark Licht-absorbierendem Kohlenstoff mit den optischen Eigenschaften von BC, die in einem optischen Instrument das gleiche optische Signal erzeugt, wie die Probe (Andreae und Gelencser, 2006).

3.1.7 Elemental Carbon (EC)

Eine andere Möglichkeit die Masse von schwarzem Kohlenstoff zu bestimmen, nutzt seine thermische Stabilität aus. In der sogenannten „Evolved Gas Analysis“ wird eine Probe in einem Gasstrom kontrolliert erhitzt und organische Komponenten sowie schwarzer Kohlenstoff gehen sukzessiv in die Gasphase über bzw. werden zu CO₂ oxidiert. Dieses wird zu einem Detektor geleitet und entweder direkt oder nach einer Umwandlung zu CH₄ detektiert. Den gesamten Kohlenstoffgehalt der Probe erhält man dann indem man die CO₂-Emission über die gesamte Temperaturspanne integriert, während der OC Anteil durch die CO₂ Emission bis zu einer festgelegten Temperaturgrenze bestimmt wird. Der Kohlenstoffanteil der erst über dieser Grenze oxidiert, wird als „Elemental Carbon“ bezeichnet. EC ist also eine operationelle Definition für den Kohlenstoffanteil der unterhalb einer bestimmten Temperatur nicht oxidiert und daher den Anteil von schwarzem Kohlenstoff einer Probe repräsentieren soll. (vgl. Andreae und Gelencser, 2006)

3.1.8 Total Carbon (TC)

Als „Total Carbon“ Masse bezeichnet man den gesamten Kohlenstoffgehalt eines Aerosols. Daher ist die TC Masse die Summe der Massen von EC und OC.

⁵ Diese Definition ist von Andreae and Gelencser (2006) übernommen. Bond und Bergstrom (2006), sowie Petzold (et al. 2013) verwenden den Begriff LAC nur für stark absorbierenden Kohlenstoff.

$$TC = EC + OC \quad (3.3)$$

3.2 STRUKTUR UND ABSORPTION

3.2.1 Struktur und Absorption von schwarzem Kohlenstoff

Die optischen Eigenschaften von schwarzem Kohlenstoff lassen sich besser verstehen, wenn man sich mit seiner Struktur auseinandersetzt. Schwarzer Kohlenstoff ist ein Aggregat aus kugelförmigen Monomer-Partikeln, welche aus Graphitschichten aufgebaut sind. Wegen dieser Ähnlichkeit zu Graphit lässt sich erklären warum das Material eine so starke Absorptionsfähigkeit über alle sichtbaren Wellenlängen besitzt.

3.2.1.1 Graphit

Graphit entsteht bei der sp^2 -Hybridisierung von Kohlenstoff bei der ein Außenelektron aus der $2s$ -Schale angeregt wird, in die $2p$ -Schale gehoben wird und mit einem der Elektronen der $2p$ -Schale und dem anderen Elektron aus der $2s$ -Schale drei gleichwertige sp^2 -Orbitale bilden, die sich in einer Ebene in einem Winkel von 120° zueinander anordnen. Das unveränderte p -Orbital richtet sich dabei senkrecht zu dieser Ebene aus. Die sp^2 -Orbitale gehen mit den sp^2 -Orbitalen benachbarter C-Atome feste Sigma-Bindungen ein und so bildet sich eine stabile Ebene aus Kohlenstoffatomen mit hexagonaler Struktur. Die p -Orbitale wechselwirken seitlich mit den p -Orbitalen anderer C-Atome und bilden in dem Zwischenraum zweier Kohlenstoff-Ebenen seitliche kovalente Bindungen mit deutlich niedrigerer Bindungsenergie (π -Bindungen)⁶. Dies führt zu einer Delokalisierung der π -Elektronen zwischen den Kohlenstoffschichten wo sich die Elektronen als Elektronengas frei bewegen können. Die verschiedenen π -Elektronen sind nun nicht mehr an ein Kohlenstoffatom gebunden, sondern sind nun Teil eines ganzen Molekülorbitals. (vgl. Brockhaus, 1996)

Als Folge daraus besitzt Graphit eine fast metallische Leitfähigkeit entlang der Ebenen und starke Absorptionsfähigkeit über einen großen Wellenlängenbereich, da die Energieniveaus der π -Elektronen eng beieinander liegen (Bond und Bergstrom 2006). Weiters ist Graphit aufgrund seiner Struktur (starke Sigma-Bindung zwischen den C-Atomen und Delokalisierung der π -Elektronen) die thermisch stabilste Form von elementarem Kohlenstoff und oxidiert in Luft erst bei Temperaturen über 600°C (Andreae und Gelencser, 2006).

Die kugelförmigen Monomer-Partikel des schwarzen Kohlenstoffs sind aus Graphit-Schichten aufgebaut. Der Unterschied zu reinem Graphit ist, dass die Graphitschichten in schwarzem Kohlenstoff durch die Kugeloberflächen der Monomere begrenzt sind und daher nicht so groß und weitläufig sind, wie die Graphitschichten von reinem Graphit (Bond und Bergstrom, 2006). Trotz dieser Begrenzung besitzt Graphit eine große Anzahl an aneinander liegenden sp^2 -gebundenen Kohlen-

⁶ Die einzelnen Kohlenstoffplatten werden alleine von Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten

stoffatomen und daher auch ein große Anzahl an delokalisierten π -Elektronen deren Energieniveaus eng beisammen liegen, was – wie bei Graphit – zu einer großen Absorptionsfähigkeit und thermischen Stabilität führt.

3.2.2 Struktur und Absorption von braunem Kohlenstoff

Wie schon bei schwarzem Kohlenstoff kann die Absorptionsfähigkeit von braunem Kohlenstoff durch dessen Struktur erklärt werden. Je mehr aneinander liegende sp^2 -gebundene Kohlenstoffatome in einem Stoff vorhanden sind, desto größer ist die Anzahl an Lichtwellenlängen die dieser absorbieren kann (Robertson 1991). Je größer die Anzahl von aneinander liegenden sp^2 -gebunden Kohlenstoffatome, desto größer ist die Anzahl der delokalisierten π -Elektronen zwischen den Kohlenstoff-Schichten und desto näher liegen die Energieniveaus der π -Elektronen beieinander. Damit eine einfallende elektromagnetische Welle von einem Molekül absorbiert werden kann, muss deren Energie die Energiedifferenz zwischen dem energetisch höchsten besetzten Molekülorbital und dem energetisch niedrigsten unbesetzten Molekülorbital übertreffen. Je näher beisammen die Energieniveaus der π -Elektronen sind, desto kleiner wird diese Energiedifferenz und desto größere Wellenlängen können absorbiert werden. (vgl. Bond und Bergstrom, 2006)

Brauner Kohlenstoff besitzt viel weniger aneinander liegende sp^2 -gebunden Kohlenstoffatome als schwarzer Kohlenstoff und kann daher sichtbares Licht nur im unteren Wellenlängenbereich absorbieren, was zu einer starken spektralen Abhängigkeit der Absorption führt. (vgl. Andreae und Gelencser, 2006)

3.3 OPTISCHE EIGENSCHAFTEN VON RUßTEILCHEN

3.3.1 Der Massenabsorptionsquerschnitt (MAC)

Eine sehr geeignete Größe zur Beschreibung der Absorption ist der Massenabsorptionsquerschnitt, den man aus dem Verhältnis von Absorptionskoeffizient α_{abs} zur Massenkonzentration MC eines Aerosols erhält.

$$MAC = \frac{\alpha_{abs}}{MC} \quad (3.4)$$

Er beschreibt wie effektiv eine bestimmte Menge eines Aerosols Licht absorbiert (Bohren, Huffman, 1983).

Der Massenabsorptionskoeffizient eines Aerosols hängt in erster Linie von drei Teilcheneigenschaften ab: Teilchengröße, fraktale Dimension des Teilchens und Brechungsindex des Teilchenmaterials (vgl. Bond und Bergstrom, 2006).

- I. **Teilchengröße:** Mie-Modellierungen zeigen, dass der Massenabsorptionsquerschnitt für kleine Teilchen mit einem Durchmesser unter 100 nm ziemlich konstant ist, für große Teilchen ab einem Durchmesser von ungefähr 300 nm gleichmäßig zu sinken beginnt und dazwischen ein Maximum hat. Die beiden Grenzverhalten können geometrisch erklärt werden: So

lange das Teilchen klein genug ist, kann Licht bis in das Zentrum des Teilchens vordringen und die gesamte Teilchenmasse nimmt an der Absorption teil. Wird das Teilchen größer, so kann das Licht nicht mehr so weit ins Teilchen eindringen und nur die äußere Schicht kann zur Absorption beitragen und der MAC sinkt. Das Maximum dazwischen hat keine solche geometrische Bedeutung, folgt aber direkt aus den Mieberechnungen.

- II. **Brechungsindex:** Für kleine Teilchen mit Durchmesser unter 100 nm ist der MAC hauptsächlich eine Funktion des Brechungsindex. Dabei steigt der MAC mit größer werdendem Imaginärteil des Brechungsindex stark an, da dieser ja die Absorptionseigenschaft des Materials beschreibt. Allerdings trägt auch der Realteil zum MAC-Wert bei, da dieser beeinflusst wieviel Licht in das Teilchen eindringen kann. Dabei führt eine Vergrößerung des Realteils zu einer Verkleinerung des Massenabsorptionsquerschnitts. Bei größeren Teilchen ist der MAC auch von der Teilchengröße abhängig und der Brechungsindex spielt eine kleinere Rolle als bei kleinen Teilchen. Der MAC von stark absorbierendem Kohlenstoff ist ab einer Teilchengröße von 150 nm nur mehr eine schwache Funktion des Brechungsindex und hauptsächlich eine Funktion der Größe.
- III. **Fraktale Dimension:** Der Absorptionsquerschnitt eines Aggregats lässt sich berechnen, indem man die Absorptionsquerschnitte der einzelnen Monomere des Aggregats addiert (siehe Kapitel 4.5.3). Daher gilt das konstante Verhalten des Massenabsorptionsquerschnitts nicht nur bei kleinen Teilchen, sondern für alle Größen des Aggregats und die Abnahme bei großem Durchmesser wird bei Aggregaten mit kleiner fraktaler Dimension nicht mehr beobachtet. Das Licht kann hier tief genug in alle Monomere eindringen, sodass die ganze Masse zur Absorption beiträgt. Nimmt das Teilchen eine kompaktere Form wie die einer Kugel an, so sinkt der MAC wieder mit steigender Teilchengröße.

3.3.2 Der Angströmxponent

In der Aerosolphysik wird Lichtabsorption in vielen Fällen bei nur einer Wellenlänge gemessen und dann mit Hilfe des Angström-Gesetzes für die spektrale Abhängigkeit auf andere Wellenlängen extrapoliert:

$$\alpha_{abs} = K \cdot \lambda^{-A_{abs}} \quad (3.5)$$

Hier ist α_{abs} der Absorptionskoeffizient, K eine Proportionalitätskonstante und A_{abs} der Angströmxponent für Absorption. Obwohl es keine theoretische Herleitung für diese spektrale Abhängigkeit gibt, beschreibt Gleichung (3.5) das Absorptionsverhalten von Teilchen im sichtbaren Wellenlängenbereich sehr gut. Zur Bestimmung von A_{abs} muss der Absorptionskoeffizient bei mindestens zwei verschiedenen Wellenlängen gemessen oder berechnet werden und in die aus Gleichung (3.5) folgende Formel eingesetzt werden:

$$A_{abs} = - \frac{\ln \left(\frac{\alpha_{abs}(\lambda_1)}{\alpha_{abs}(\lambda_2)} \right)}{\ln \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)} \quad (3.6)$$

Wie aus Gleichung (3.6) ersichtlich ist, kann statt dem Absorptionskoeffizienten auch der Absorptionsquerschnitt oder der Massenabsorptionsquerschnitt zur Bestimmung des Angströmexponenten verwendet werden und das Angström-Gesetz ist für diese beiden Größen ebenfalls gültig. Für kleine Teilchen die die Rayleigh-Bedingung erfüllen (siehe Kapitel 4.5.2) und einen Wellenlängen-unabhängigen Brechungsindex besitzen, nimmt A_{abs} den Wert 1 an. Messungen zeigen, dass A_{abs} für Aerosole die hauptsächlich aus schwarzem Kohlenstoff bestehen ebenfalls einen Wert nahe bei 1 annimmt. Das ist natürlich dadurch zu erklären, dass schwarzer Kohlenstoff selbst aus kleinen Monomeren besteht, welche die Rayleigh-Bedingung erfüllen. Bei braunen oder gelblichen Aerosolteilchen ist die spektrale Abhängigkeit größer, da die Teilchen bei kleineren Wellenlängen stärker absorbieren. Der Angströmexponent solcher Teilchen ist daher größer als eins und kann - je nachdem wie groß der Anteil an braunem Kohlenstoff ist - Werte bis 7 annehmen (Hoffer et al. 2005).

So wie für die Absorption wird das Angström-Gesetz auch für die spektrale Abhängigkeit der Streuung verwendet:

$$\alpha_{sca} = K \cdot \lambda^{-A_{sca}}, \quad (3.7)$$

wobei A_{sca} der Angströmexponent für die Streuung ist und α_{sca} der Streukoeffizient ist. Wie bei der Absorption gilt das Angström-Gesetz ebenfalls für den Streuquerschnitt. Zur Berechnung von A_{sca} eines Aerosols benötigt man dessen Streukoeffizient bzw. Streuquerschnitt bei mindestens zwei verschiedenen Wellenlängen und Formel (3.7) kann direkt auf die Streuung übertragen werden:

$$A_{sca} = - \frac{\ln \left(\frac{\alpha_{sca}(\lambda_1)}{\alpha_{sca}(\lambda_2)} \right)}{\ln \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)} \quad (3.8)$$

(vgl. Andreae und Gelencser, 2006)

3.3.3 Die Einfachstrealbedo

Die Einfachstrealbedo ω_0 eines Aerosols gibt an, wie groß der Anteil der Streuung an der gesamten Extinktion durch ein Aerosol an einem einfallenden Lichtstrahl ist.

$$\omega_0 = \frac{\alpha_{sca}}{\alpha_{ext}} = \frac{\alpha_{sca}}{\alpha_{sca} + \alpha_{abs}} \quad (3.9)$$

Eine Einfachstrealbedo nahe bei 1 bedeutet, dass das Aerosol hauptsächlich streut und kaum absorbiert. Ist ω_0 auf der anderen Seite nahe bei 0, so ist die gesamte Lichtschwächung fast gänzlich auf die Absorption zurückzuführen. Besitzt

ein Aerosol eine Einfachstreueralbedo unter 0.8, so ist es möglich, dass es einen positiven Beitrag zur globalen Klimaerwärmung liefert (Haywood und Shine, 1995). Stark absorbierende Teilchen besitzen eine Einfachstreueralbedo von unter 0.4. (vgl. Bond et al. 2013).

4 MATERIALIEN UND METHODEN

4.1 ÜBERBLICK

2010 wurde das Forschungsprojekt der europäischen Agentur für Flugsicherheit „Studying, sAmpling and Measuring of aircraft ParticuLate Emissions II“ – kurz SAMPLE II – durchgeführt. Das Projekt wurde von der Europäischen Union durch den europäischen Sozialfond finanziell unterstützt und mit Univ.-Prof. Dr. Regina Hitzenberger hat sich auch die Universität Wien daran beteiligt.

Das Ziel des SAMPLE II Projekts ist die Untersuchung von chemischen und physikalischen Eigenschaften von Aerosolen zweier verschiedener Verbrennungsquellen:

1. Aerosole aus einer Hochdruck-Kerosin-Flamme eines Gasturbinen-Simulators – dem sogenannten Hot End Simulator (HES)
2. Aerosole aus einer Propan-Diffusions-Flamme eines Flammen-Ruß-Generators – dem „miniCAST burner“ (CAST)

Die in dem Projekt erhaltenen experimentellen Daten wurden von Dr. Andreas Petzold (Petzold, 2015) zur Verfügung gestellt und die Aufgabe dieser Masterarbeit ist es, die experimentell bestimmten optischen Eigenschaften der Aerosole beider Verbrennungsquellen mit einander zu vergleichen und zu überprüfen, ob theoretische Modelle die experimentellen Daten wiedergeben können. Folgende optische Eigenschaften werden behandelt:

1. Die Einfachstreueralbedo bei einer einfallenden Lichtwellenlänge von 467 nm, 530 nm und 660 nm
2. Der Angströmexponent für Absorption zwischen 467 nm und 660 nm
3. Der Angströmexponent für Streuung zwischen 467 nm und 660 nm
4. Der Massenabsorptionsquerschnitt bei 467 nm, 530 nm und 660 nm

Die Datensätze der Experimente mit dem HES und dem CAST enthalten schon fertige Werte der Einfachstreueralbedo und des Angströmexponenten für Absorption und Streuung. Die Massenabsorptionsquerschnitte der Aerosolteilchen beider Verbrennungsquellen werden im Zuge dieser Arbeit aus den experimentellen Daten bestimmt.

Für die theoretische Modellierung werden zwei unterschiedliche Methoden angewendet: Die Mietheorie und die Rayleigh-Debye-Gans Theorie. Für die Berechnung der optischen Eigenschaften mit der Rayleigh-Debye-Gans Theorie wurde für diese Masterarbeit ein Programm nach dem Vorbild einer wissenschaftlichen Arbeit von Kim et al. (2015) geschrieben. Für die Modellierung mit der Mietheorie hat Univ.-Prof. Dr. Regina Hitzenberger ein Fortran-Programm basierend auf den Subroutinen „BHMIE“ von Bohren und Huffman (1983) zur Verfügung gestellt.

Kim et al. (2015) haben in ihrer Arbeit bereits CAST-Daten ausgewertet. In ihrer Arbeit wird die Einfachstreueralbedo sowie der Angströmexponent für Absorption

und Streuung mit der Mietheorie und der Rayleigh-Debye-Gans Theorie modelliert und mit den experimentellen Werten verglichen. Die wichtigsten von Kim et al. (2015) bestimmten Ergebnisse werden in Kapitel 4.9 zusammengefasst.

Die Masterarbeit umfasst folgende Arbeitsschritte:

1. Bestimmung der Massenabsorptionsquerschnitte der Aerosolteilchen bei der Rußquellen aus den von Petzold (2015) zur Verfügung gestellten Daten.
2. Vergleich der vier oben genannten experimentell bestimmten optischen Eigenschaften zwischen den von CAST und HES erzeugten Teilchen.
3. Modellierung der Einfachstreueralbedo und des Angströmxponenten für Absorption und Streuung der von HES erzeugten Aerosolteilchen mit der RDG-Theorie und der Mietheorie; Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen und mit den Modellierungen aus der Arbeit von Kim et al. (2015).
4. Modellierung der Massenabsorptionsquerschnitte der von HES und CAST erzeugten Aerosole mit der RDG-Theorie und der Mietheorie; Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen

4.2 HOT END SIMULATOR (HES)

Da der Hot End Simulator ein Gerät zur Simulation der Gas-Turbine eines Flugzeugs ist, wird hier in aller Kürze der Aufbau einer solchen Turbine beschrieben.

4.2.1 Aufbau und Funktionsweise einer Gasturbine

Eine Gasturbine besteht grundsätzlich aus einem Kompressor, einer Brennkammer und der eigentlichen Turbine⁷. Atmosphärische Luft gelangt über einen Einlauf in den Kompressor⁸ - in dem sie verdichtet wird - und es kommt zu einem Temperatur- und Druckanstieg des Gases. (vgl. Brockhaus, 1996)

Vom Kompressor gelangt die verdichtete Luft in die Brennkammer, in der Kerosin zugeführt wird, und anschließend wird das Kraftstoff-Luftgemisch verbrannt. Diese stark exotherme Reaktion führt zu einem enormen Temperaturanstieg, das Gas dehnt sich abrupt aus und gelangt mit hoher Geschwindigkeit in die Turbine. Bei moderne Gasturbinen bleibt der Druck während der Verbrennung annähernd konstant. (vgl. Brockhaus, 1996)

⁷ Der Begriff "Turbine" wird hierbei nicht ganz eindeutig verwendet, da streng genommen nur der letztgenannte Bauteil der Gasturbine tatsächlich eine Turbine ist, doch das gesamte Aggregat umgangssprachlich als „Gasturbine“ bezeichnet wird.

⁸ Hierbei wird üblicherweise ein Axialkompressor verwendet, welcher aus mehreren rotierenden Laufrädern mit Kompressorschaukeln (Rotoren) und fest im Gehäuse fixierten Schaufelblättern (Statoren) in axialer Anordnung besteht. Bei den Statoren strömt Luft in den sich erweiternden Zwischenraum zwischen den Schaufelblättern, worauf nach Bernoulli der statische Druck (und damit die Temperatur) steigt, während die Strömungsgeschwindigkeit sinkt. Durch die Rotoren steigt die Strömungsgeschwindigkeit wieder und des Weiteren sorgt der Rotor seinerseits selber für einen Druck und Temperaturanstieg des Gases. So kommt es insgesamt zu einem Druck und Temperaturanstieg. (vgl. Brockhaus, 1996)

In der Turbine entspannt sich das Heißgas und Druck und Temperatur sinken. Das schnell expandierende Gas kann Rotationsarbeit leisten und treibt einerseits den Kompressor und andere Hilfsgeräte an und wird andererseits zur Schuberzeugung genutzt. Die aus dem Turbinenteil austretenden Verbrennungsgase werden in einer Schubdüse auf Umgebungstemperatur entspannt und dabei stark beschleunigt, wobei sie Strahlgeschwindigkeiten zwischen 500 und 1000 m/s erreichen und einen Schub erzeugen. (vgl. Brockhaus, 1996)

4.2.2 Der HES

Bei der Untersuchung von Flugzeugaerosolen besteht die Schwierigkeit, die Emissionen nahe genug am Flugzeug zu untersuchen, sodass sie sich nicht mit Umgebungsaerosolen vermischen (Abegglen et al., 2015). Turbinen-Systeme sind komplex, teuer in Anschaffung und Betrieb und in ihrer Anwendbarkeit beschränkt. Daher wurde eine Vorrichtung mit dem Namen „Hot End Simulator“ entwickelt, die die Gasturbine eines Flugzeugtriebwerks simulieren kann (Wilson et al. 2004).

Durch den Einlauf der Vorrichtung gelangt vorgeheizte und komprimierte Luft in eine Brennkammer. Das Vorheizen und Komprimieren ist dabei notwendig, um den Temperatur- und Druckanstieg des Kompressors der Turbine zu simulieren. In der Brennkammer wird Treibstoff bei konstantem Druck durch einem Zerstäuber injiziert und verbrannt. Dabei wird der benötigte Druck von Drosselplatten - einer wassergekühlten Vorrichtung mit einem Raster aus Löchern - reguliert. Das Heißgas gelangt anschließend in den „Hot End Simulator“, welcher Druck- und Temperaturabfall in der eigentlichen Turbine simuliert. Der HES besteht aus drei Abschnitten zur stufenweisen Veränderung von Temperatur und Druck des Gases: Einem Hochdruckteil (HP stage), einem Abschnitt in dem mittlerer Druck herrscht (IP stage) und einer Niederdruckstufe (LP stage), wobei der Druckabfall durch Variation der Querschnittsfläche und durch Trimmerplatten am Ende jeder Stufe erreicht wird. Am Ende des HES befindet sich der Auslass, an dem Proben entnommen werden können.

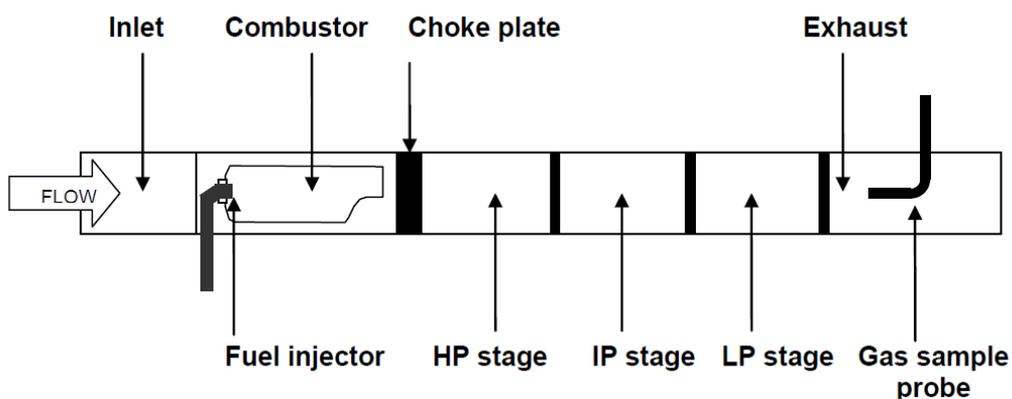


Abbildung 1: Aufbau eines "Hot End Simulators", (EASA-Report, 2010)

Natürlich kann der Hot End Simulator nicht alle Prozesse - wie beispielsweise dynamische Effekte, die rotierende Turbinenschaufeln auf Teilchen haben könnten – simulieren. Effekte wie Ablagerung und Impaktion von Aerosolteilchen auf der

Oberfläche der Rotorplatten sind allerdings vernachlässigbar in Bezug auf die Anzahlkonzentration und irrelevant für physikalische und chemische Eigenschaften der Teilchen. (vgl. Wilson et al. 2004; Petzold et al. 2005; EASA-Report, 2010)

4.3 DER MINI CAST BURNER

Der „miniCAST Burner“ erzeugt Rußteilchen mit Hilfe einer Diffusionsflamme. Aufgrund der Oxidationshitze der Flamme wird zugeleitetes Propan pyrolytisch zersetzt und der CAST ermöglicht den so entstandenen Rußteilchen aus der Flamme zu entkommen, ohne mit Sauerstoff in Kontakt zu kommen. Um weitere Verbrennungsvorgänge zu vermeiden und die Rußteilchen zu stabilisieren wird dem Teilchenstrom Stickstoff zur Kühlung zugeführt. Weiters verhindert die Kühlung Kondensationsvorgänge im Teilchen-Strom. Im Anschluss wird das Aerosol noch mit Pressluft verdünnt und gelangt anschließend zu einem Auslass. (vgl. EASA-Report 2010)

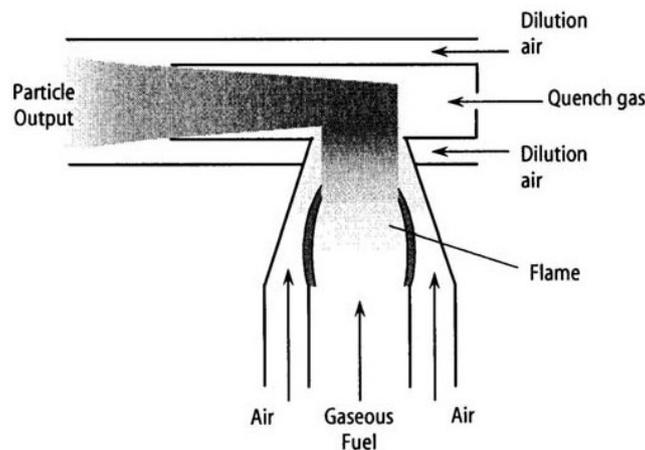


Abbildung 2: Aufbau eines "miniCAST burners", (EASA-Report, 2010)

4.4 DIE MIETHEORIE

Die Mietheorie ist ein mathematisches Modell, welches die Interaktion zwischen elektromagnetischen Wellen und starren, kugelförmigen Objekten beschreibt. Mit Hilfe dieser Theorie ist es möglich optische Parameter wie die oben genannten Wirkungsquerschnitte bzw. Faktoren zu berechnen. Für starre, kugelförmige Objekte ist die Mietheorie eine exakte Theorie, da ihre Lösungen direkt den Maxwellgleichungen entstammen. Wären alle Teilchen kugelförmig, so wäre die Mietheorie schon die perfekte Theorie und man könnte Absorptions- und Streuverhalten exakt für alle Teilchengrößen bestimmen. Da die perfekte Kugelform der Teilchen höchstens eine Annäherung an die Wirklichkeit darstellt, wird die Theorie hauptsächlich in einem Größenbereich verwendet, bei dem der Teilchendurchmesser ungefähr in der Größenordnung der Lichtwellenlänge liegt. Für große Teilchen mit einem Durchmesser größer als 100 μm geht die Mietheorie in die Theorie der geometrischen Optik über, während für kleine Teilchen mit einem Durchmesser kleiner als 50 nm die Rayleigh Theorie Lösungen liefert.

Eine ausführlichere Beschreibung der Mietheorie ist im Anhang dieser Masterarbeit zu finden. (vgl McCartney 1975)

4.5 DIE RAYLEIGH-DEBYE-GANS THEORIE

Da für diese Arbeit eigene Programme zur Berechnung von optischen Eigenschaften nach der Rayleigh-Debye-Gans Theorie erstellt wurden, wird diese Theorie hier näher beschrieben.

Die folgende Darstellung aus diesem Kapitel ist bis auf anderweitig gekennzeichnete Stellen aus der Arbeit von Sorensen (2001) übernommen.

4.5.1 Aggregatförmige Teilchen

Kohlenstoff-haltige Teilchen aus unvollständigen Verbrennungen sind im Allgemeinen nicht kugelförmig. Analysen der Morphologie von frischen Rußteilchen zeigen Bilder von kettenförmigen Aggregaten aus kleine Kügelchen. Um die optischen Eigenschaften solcher Aggregate besser beschreiben zu können wurde die Rayleigh-Debye-Gans Theorie (RDG-Theorie) entwickelt. Ausgehend von den Analysen der Morphologie der Rußteilchen beschreibt die RDG-Theorie ein Teilchen als Aggregat aus einer bestimmten Anzahl (N) kugelförmiger Monomere mit Radius a. Um die Mathematik zu vereinfachen wird angenommen, dass alle Monomere gleich groß sind, obwohl dies eigentlich nicht der Realität entspricht und viel Platz für Diskussion bietet. Ein Parameter der die Größe eines solchen Aggregats beschreibt, ist der „Radius of gyration“ R_g , welcher als der mittlere Abstand zum Massenmittelpunkt M_m des Aggregats definiert ist:

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (\vec{r}_{Mm} - \vec{r}_k)^2 \quad (4.1)$$

Es gibt einen wichtigen Zusammenhang zwischen der Aggregat-Größe R_g und der Anzahl der Monomere in diesem Aggregat:

$$N = k_0 \left(\frac{R_g}{a} \right)^D \quad (4.2)$$

wobei k_0 eine Proportionalitätskonstante mit einem Wert rund um 1 ist. Der in Gleichung (4.2) vorkommende Parameter D ist die sogenannte „fraktale Dimension“, welche beschreibt, wie kompakt die Form des vorliegenden Teilchens ist. Für ein kugelförmiges Teilchen nimmt D den Wert 3 an, während eine gerade Linie eine fraktale Dimension von 1 besitzt. Welchen Wert D ein Aggregat annimmt, hängt von seinem Entstehungsprozess ab, bei dem Cluster von Monomeren durch Zufallsbewegung zusammentreffen und aneinander haften bleiben. Ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Cluster aneinander haften bleiben 100%, so spricht man von „Diffusion Limited Cluster Aggregation“ (DLCA) und die Teilchen haben eine fraktale Dimension von $D = 1.75 - 1.90$. Ruß-Aggregate entstehen durch DLCA. Bleiben die Cluster nicht bei jedem Zusammenstoß aneinander haften, so spricht man von „Reaction Limited Cluster Aggregation“ (RLCA) und es entstehen Aggregate mit $D = 2.1 - 2.2$. (vgl. Sorensen 2001).

4.5.2 Die Rayleigh Bedingung

Die RDG-Theorie geht davon aus, dass sich das elektroamagnetische Feld innerhalb eines Monomers nicht ändert. Dies wird durch die Bedingung für Rayleigh-Streuung gesichert:

$$k \cdot a \ll 1 \quad (4.3)$$

$$|m| \cdot k \cdot a \ll 1 \quad (4.4)$$

Der Streu- und Absorptionsquerschnitt eines Rayleigh-Streuers (ein Teilchen, welches die Rayleigh-Bedingung erfüllt) hat folgende Form (McCartney 1975):

$$C_{sca} = \frac{8\pi}{3} \cdot k^4 a^6 \cdot \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad (4.5)$$

$$C_{abs} = 4\pi \cdot k a^3 \cdot \text{Im} \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right\} \quad (4.6)$$

Ist der Term $\frac{m^2-1}{m^2+2}$ unabhängig von der Wellenlänge, so sieht man, dass der Absorptionsquerschnitt der Monomere proportional zu $\frac{1}{\lambda}$ und der Streuquerschnitt proportional zu $\frac{1}{\lambda^4}$ ist. Der Streuquerschnitt ist proportional zur sechsten Potenz des Teilchenradius a und der Absorptionsquerschnitt ist proportional zu a^3 . (vgl. McCartney 1975; Bohren und Huffman, 1983)

4.5.3 Der Wirkungsquerschnitt von Aggregaten

Da die Streuung und Absorption durch die Monomere bekannt ist, schließt die RDG-Theorie von den optischen Eigenschaften der Monomere auf die optischen Eigenschaften eines ganzen Aggregats.

Man betrachte ein Monomer an Position \vec{r} an dem eine skalare ebene elektromagnetische Welle gestreut wird. Ist \vec{k}_i der Wellenvektor der einfallenden Welle, so nimmt die einfallende elektrische Welle bei \vec{r} folgende Form an

$$E_i(\vec{r}) = A \cdot \exp(i\vec{k}_i \vec{r}) \quad (4.7)$$

Betrachtet man die Welle nach der Streuung am Monomer an einem Punkt \vec{R} so kann man die Amplitude der gestreuten elektrischen Welle folgendermaßen schreiben:

$$E_s(\vec{R}) = B \cdot \exp(i\vec{k}_s \vec{R}), \quad (4.8)$$

wenn \vec{k}_s der Wellenvektor der gestreuten Welle ist.

Bei \vec{r} ist die Welle stetig und es gilt

$$B \cdot \exp(i\vec{k}_s \vec{r}) = E_s(\vec{r}) = E_i(\vec{r}) = A \cdot \exp(i\vec{k}_i \vec{r})$$

Formt man auf B um und setzt in (4.8) ein, erhält man

$$E_s(\vec{R}) = A \cdot \exp(i\vec{k}_s\vec{R}) \cdot \exp(i(\vec{k}_i - \vec{k}_s)\vec{r}) \quad (4.9)$$

Der zweite Term in Gleichung (4.9) zeigt, dass die Phase der gestreuten Welle von der Position \vec{r} des Monomers, sowie vom Vektor

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_s, \quad (4.10)$$

abhängt, welcher als „scattering wave vector“ bezeichnet wird, folgenden Betrag q besitzt:

$$q = 2k_i \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right)$$

und daher über den Streuwinkel ϑ direkt proportional zu k_i ist. Die Wichtigkeit von q liegt in der Inversion q^{-1} , welche eine Länge widerspiegelt, deren Verhältnis zur Monomer-Größe den Streuvorgang bestimmt. Das elektrische Streufeld ist also proportional zu $\exp(i\vec{q}\vec{r})$

$$E_s \propto \exp(i\vec{q}\vec{r}) \quad (4.11)$$

Nun wird die Streuung an N Monomeren betrachtet. Dazu muss erwähnt werden, dass die RDG-Theorie zur Vereinfachung Einfachstreuung annimmt. Es wird also davon ausgegangen, dass alle Monomere unabhängig voneinander streuen und jedes Monomer nur das einfallende elektromagnetische Feld „spürt“. Unter dieser Voraussetzung kann die Amplitude des gesamten Streufelds einfach aus der Addition der einzelnen Streufeld-Amplituden berechnet werden. Der Streuquerschnitt ist proportional zum Betragsquadrat der Amplitude des gestreuten elektrischen Felds und es gilt daher:

$$C_{sca}^{agg} \propto \left| \sum_{i=1}^N \exp(i\vec{q}\vec{r}_i) \right|^2 \quad \text{bzw.} \quad C_{sca}^{agg} \propto \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \exp(i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)) \quad (4.12)$$

Für die Addition der einzelnen Amplituden gibt es zwei Grenzfälle:

- $\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j) < 1$:

Alle N Monomere befinden sich innerhalb von q^{-1} , die Streuamplituden der einzelnen Streuwellen sind in Phase und die Wellen überlagern einander konstruktiv. Die gesamte Streuamplitude ist daher proportional zu N und der Streuquerschnitt ist proportional zu N^2 .

- $\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j) > 1$:

Die Distanz zwischen den Monomeren ist größer als q^{-1} . Die Streuamplituden haben keine feste Phasenbeziehung und überlagern einander zufällig. Die gesamte Streuamplitude ist daher proportional zu \sqrt{N} und der Streuquerschnitt ist daher proportional zu N .

Man betrachte nun ein Aggregat mit bestimmter Größe R_g welches aus N Monomeren zusammengesetzt ist. Ist das Aggregat klein gegen q^{-1} ⁹ ($R_g < q^{-1}$), so sind die Abstände zwischen den Monomeren ebenfalls klein und liegen innerhalb von q^{-1} . Würde man nur solche Aggregate betrachten so wäre der Streuquerschnitt

⁹ und damit auch automatisch klein gegen die einfallende Lichtwellenlänge

dieser Teilchen daher einfach das N^2 -fache des Streuquerschnitts der einzelnen Monomere. Für größere Aggregate muss allerdings ein Korrekturfaktor $G(kR_g)$ eingeführt werden der im Grenzfall sehr großer Teilchen eine lineare Proportionalität zu N wiedergibt:

$$C_{sca}^{agg} = N^2 C_{sca}^{mon} G(kR_g), \quad (4.13)$$

mit

$$G(kR_g) = \left(1 + \frac{4}{3D} k^2 R_g^2\right)^{-\frac{D}{2}} \quad (3)$$

Für Aggregate mit kleinen Produktwerten von $q \cdot R_g$ und daher kleinen Produktwerten von $k \cdot R_g$ geht der Korrekturfaktor gegen 1 und man erhält wie erwartet eine Abhängigkeit von N^2 . Für große Aggregate überwiegt der zweite Summand in Gleichung (4.14) und man erhält durch Substitution von $R_g(N)$ aus Gleichung (4.2) eine lineare Abhängigkeit von N .

Die einzelnen Monomere absorbieren einfallendes Licht unabhängig voneinander und die Annahme der Einfachstreuung hat zur Folge, dass sie nur das einfallende und kein von anderen Monomeren gestreutes Licht absorbieren. Den gesamten Absorptionsquerschnitt eines Aggregats erhält man daher, indem man den Absorptionsquerschnitt der Monomere im Aggregat mit der Monomere-Anzahl N multipliziert.

$$C_{abs}^{agg} = N \cdot C_{abs}^{mon} \quad (4.15)$$

(vgl. Sorensen 2001; 2011)

4.5.4 Gültigkeit der RDG-Theorie

Die Annahme von Einfachstreuung ist eine starke Vereinfachung des wirklichen Streuprozesses und man muss sich mit der Frage beschäftigen, in wie weit die Streuung durch andere Monomere eines Aggregats das gesamte Feld beeinflusst, welches auf ein bestimmtes Monomer wirkt.

Der Einfluss von Mehrfachstreuung bei Aggregaten wurde sehr ausführlich untersucht (Nelson 1989; Singham und Bohren 1993; Khlebtsov 1993; Mackowski 1994 und 1995; Farias et al. 1996; Mulholland und Mountain 1999) und dabei besonders nachgeprüft unter welchen Voraussetzungen die RDG-Theorie gültig ist. Dabei wurden theoretische Berechnungen durchgeführt in denen Mehrfachstreuung berücksichtigt wurde und die Ergebnisse mit der RDG-Theorie verglichen. Bei all diesen Studien stellt sich heraus, dass ein Parameter eine besonders wichtige Rolle spielt: die fraktale Dimension D . Ist die fraktale Dimension eines Aggregats kleiner als 2, so kann Mehrfachstreuung den Streu- und Absorptionsquerschnitt bis zu 10% – 20% beeinflussen. Dabei kommt es bei kleinen Produktwerten von $k \cdot a$ zu einer Vergrößerung der Wirkungsquerschnitte durch Mehrfachstreuung, während bei größeren Werten von $k \cdot a$ eine Reduktion festgestellt wurde. Ist die fraktale Dimension allerdings größer als 2, so steigen die Effekte der Mehrfachstreuung

mit der Aggregatgröße stark an und reduzieren die Wirkungsquerschnitte erheblich. Diese Verkleinerung der Wirkungsquerschnitte ist auf den ersten Blick nicht ganz intuitiv. Sollte die Tatsache, dass das von einem Monomer gestreute Licht nicht aus dem System verschwindet, sondern die Möglichkeit hat von einem anderen Monomer gestreut oder absorbiert zu werden, die Wirkungsquerschnitte nicht vergrößern? Die Antwort liegt in der Interferenz der Wellen. Mehrfachstreuung hebt das elektromagnetische Feld durch destruktive Interferenz im Inneren des Teilchens auf und lässt damit nur das äußere Teilchenmaterial aktiv für Streuung und Absorption. Für Teilchen mit kleiner fraktaler Dimension ($D < 2$) wirkt sich das nicht so stark aus, da sich die meisten Monomere sowieso an der Teilchenoberfläche befinden. Für kompaktere Teilchen mit $D > 2$ führt dies allerdings zu einer Reduktion der Wirkungsquerschnitte. Dies ist natürlich im Widerspruch mit der Annahme der RDG-Theorie, dass jedes Monomer das gleiche Feld spürt, egal ob an der Oberfläche oder im Inneren des Teilchens.

Ein weiteres Kriterium für die Gültigkeit der RDG-Theorie erhält man durch die Definition des „Phase-Shift-Parameters“ ρ , welcher für ein Monomer wie folgt definiert ist:

$$\rho_{mon} = 2ka|m - 1|, \quad (4.16)$$

wobei k der Wellenvektor im Vakuum ist. Damit Streuwellen und einfallende Welle nicht destruktiv interferieren, muss der Phasenunterschied zwischen einer Welle, die sich durch ein Monomer bewegt, und einer Welle, die die gleiche Distanz neben dem Monomer zurücklegt, klein sein. Dies ist dann der Fall wenn der ρ kleiner als 1 ist:

$$\rho_{mon} = 2ka|m - 1| < 1$$

Der „Phase-Shift-Parameter“ für ein ganzes Aggregat ist nach der „Maxwell-Garnet effective medium theory“ proportional zu R_g^{D-2} :

$$\rho_{agg} = 2k|m - 1|a^{3-D}R_g^{D-2} \quad (4.17)$$

Für Aggregate mit einer größeren fraktalen Dimension als 2 nimmt der „Phase-Shift-Parameter“ mit steigender Größe zu und man entfernt sich von dem Bereich in dem die RDG-Theorie gültig ist.

Zusammenfassend ergeben theoretische Untersuchungen, dass die RDG-Theorie bei Aggregaten mit $D \sim 1.8$ ¹⁰ gut Ergebnisse mit einem Fehler von 10% oder besser liefert, solange der „Phase-Shift-Parameter“ kleiner als 1 ist. (vgl. Sorensen 2001)

4.6 „VOLUME MIXING“

Bei Modellierungen der optischen Eigenschaften von Verbrennungsaerosolen wird oftmals die Vereinfachung getroffen, dass Ruß-Teilchen aus zwei Materialien bestehen: aus schwarzem und aus organischem Kohlenstoff. Für viele Berechnungen benötigt man jedoch nur einen Brechungsindex stellvertretend für das ganze Teilchen. Eine Möglichkeit diese Problematik zu behandeln ist davon auszugehen,

¹⁰ Das ist in etwa die fraktale Dimension von Verbrennungsaerosolen

dass die beiden Materialien im Teilchenvolumen homogen durchmischt sind. Zur Berechnung der optischen Eigenschaften mit einer Theorie wie der Mie- oder RDG-Theorie wird dann ein Brechungsindex verwendet, der sich dadurch zusammensetzt, dass man den Real- und Imaginärteil der Brechungsindizes der beiden Materialien nach ihrem Volumensanteil im Teilchen gewichtet.

$$m_r = m_{r,1} \cdot \frac{V_1}{V_{\text{Teilchen}}} + m_{r,2} \cdot \frac{V_2}{V_{\text{Teilchen}}}, \quad (4.18)$$

$$m_i = m_{i,1} \cdot \frac{V_1}{V_{\text{Teilchen}}} + m_{i,2} \cdot \frac{V_2}{V_{\text{Teilchen}}} \quad (4.19)$$

V_1 und V_2 sind hier die Volumina, die die beiden Materialien im Teilchen einnehmen und $m_{r,1}$, $m_{i,1}$ bzw. $m_{r,2}$, $m_{i,2}$ sind die realen und imaginären Brechungsindizes der beiden Komponenten. Diese Methode wird als „volume mixture“ oder „volume mixing“ bezeichnet.

Obwohl die Annahme der homogenen Verteilung beider Materialien im Teilchen weit von den Beobachtungen abweicht, ist „volume mixing“ eine häufig verwendete Methode. (vgl. Bond und Bergstrom, 2006).

4.7 VERWENDETE DATEN

In diesem Abschnitt wird näher auf die Daten aus dem SAMPLE II Projekt eingegangen, welche in dieser Arbeit verwendet werden.

4.7.1 Daten: Hot End Simulator

4.7.1.1 Einstellungen

Die Internationale Zivilluftfahrtorganisation listet die Aerosolemission von Flugzeugmotoren in Form von „Smoke Numbers“ auf (Petzold et al. 2011). „Smoke Number“ ist dabei eine Zahl, die einem Teilchen-beladenen Filter aufgrund seines Schwärzungsgrades zugeordnet wird und ein Stellvertreter für die Sichtweite in einer vom Flugzeug erzeugten Abgasfahne ist. Unterschiedliche Situationen im Flugverkehr erfordern unterschiedliche Betriebsbedingungen der Gasturbine und führen daher zu unterschiedlichen „Smoke Numbers“.

Um verschiedene Situationen im Flugverkehr zu simulieren wurde der HES unter drei verschiedenen Einstellungen betrieben, welche durch drei verschiedene „Smoke Numbers“ charakterisiert werden können:

1) Low Smoke Number / Low Organic Matter (LS/LO):

Diese Einstellung repräsentiert die Verbrennungsbedingungen in einer Gasturbine während eines Fluges bei einer Standard-Flughöhe von ungefähr 11 km. Diese Einstellung wird durch eine „Smoke Number“ von 13 charakterisiert.

2) Low Smoke Number / High Organic Matter (LS/HO):

Diese Einstellung hatte das Ziel eine im Vergleich kleine Menge an Teilchenmaterial zu produzieren mit einem großen Anteil an unverbrannten

Kohlenwasserstoffen. Diese Einstellung repräsentiert ein am Gate wartendes Flugzeug dessen Turbine unter geringer Belastung läuft. Die „Smoke Number“ dieser Einstellung nimmt den Wert 5 an.

3) High Smoke Number / Low Organic Matter (HS/LO):

Diese Einstellung hat zum Ziel eine höhere Menge an Teilchenmaterial mit einem kleinen Anteil an unverbrannten Kohlenwasserstoffen zu erzeugen. Dies repräsentiert eine Gasturbine, die auf Höchstleistung arbeitet, wie es beim Abflug der Fall ist. Die zugeschriebene „Smoke Number“ liegt bei 20.

Diese drei Bedingungen wurden durch Regulierung des Luftstroms, Regulierung von Druck und Temperatur am Brennkammereinlass und durch Veränderung des Verhältnisses von Luft zu Brennstoff („Air to Fuel Ratio“ kurz AFR) erreicht.

Einstellung	Luftstrom [kg/s]	Temperatur am Brennkammereinlass [K]	Druck am Brennkammereinlass [kPa]	AFR
LSHO	1.0	400	350	65
LSLO	2.0	566	705	66
HSLO	2.6	660	1000	54

Tabelle 1: Einstellungen HES

Als Treibstoff wurde Kerosin JET-A1 benutzt, welches heutzutage in der internationalen zivilen Luftfahrt verwendet wird.

(vgl. EASA-Report 2010; Petzold et al. 2011)

4.7.1.2 Messgrößen

Die für diese Arbeit relevanten Messgrößen aus dem SAMPLE II Projekt und die dazugehörigen Messinstrumente sind in Tabelle 2 aufgelistet:

Messgröße	Messinstrument
Absorptionskoeffizient bei drei Wellenlängen (467nm, 530nm, 660nm)	Particle Soot Absorption Photometer (PSAP)
Streukoeffizient bei drei Wellenlängen (467nm, 530nm, 660nm)	TSI Integrating Nephelometer
EC-, OC- und TC-Massenkonzentration bzw. EC/TC-Massenverhältnis	Thermo-optische Analyse an Quarzfaser-Filtern (2 step combustion)
Anzahl-Größenverteilung (Count Median Diameter CMD, geom. Standardabweichung σ_s)	Differential Mobility Spectrometer (DMS)
Fraktale Dimension, Monomergröße	Transmissionselektronenmikroskop (TEM)
Smoke Number	Richard Oliver Smoke Meter

Tabelle 2: Messgrößen und Messinstrumente

(vgl. EASA-Report 2010; Petzold et al. 2011)

Der Absorptionskoeffizient und der Streukoeffizient wurden parallel gemessen. Zu jeder der drei HES-Einstellungen wurden jeweils 5-6 Messreihen durchgeführt, in Zeitintervallen zwischen 3 und 15 Minuten. (Petzold, 2015)

Die Beladung von Filtern für die thermo-optischen Messungen wurde nicht ganz parallel, sondern bei gleicher Einstellung immer kurz nach den optischen Messungen durchgeführt. Auch hier wurden zu jeder Einstellung 5-6 Messungen durchgeführt, sodass jeder optischen Messung ein Filter zugeordnet werden kann. Die Beladungsdauer der Filter betrug zwischen 3 und 18 Minuten. (Petzold, 2015)

Die gemessenen Anzahl-Größenverteilungen der Teilchen werden durch den mittleren Anzahldurchmesser („Count Median Diameter“, kurz CMD) und die geometrische Standardabweichung der Verteilungen charakterisiert. Es wird davon ausgegangen, dass die Größenverteilung der Teilchen - welche bei einer HES-Einstellung erzeugt werden - gleich bleibt. Somit kann jeder Einstellung eine Größenverteilung zugeordnet werden, welche durch den CMD und die σ_g der Verteilung repräsentiert wird. (Petzold, 2015)

4.7.2 Daten: CAST

4.7.2.1 Einstellungen

Der CAST wurde unter vier verschiedenen Einstellungen betrieben, wobei das Verhältnis zwischen Treibstoff und Luft und damit das Verhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff bei der Verbrennung variiert wurde. (vgl. Kim et al. 2015)

Einstellung	Treibstoff-Flussrate [L/min]	Oxidationsluft-Flussrate [L/min]	AFR	C/O
1	0.017	0.564	33.18	0.22
2	0.017	0.396	23.29	0.31
3	0.017	0.300	17.65	0.40
4	0.025	0.300	12.00	0.60

Tabelle 3: Einstellungen CAST

4.7.2.2 Messgrößen

In Tabelle 4 sind die für diese Arbeit relevanten Messgrößen von den Untersuchungen der von CAST erzeugten Aerosole, sowie die verwendeten Messinstrumente aufgelistet: (vgl. Kim et al. 2015)

Messgröße	Messinstrument/Messmethode
Absorptionskoeffizient bei drei Wellenlängen (467nm, 530nm, 660nm)	Particle Soot Absorption Photometer (PSAP)
Streukoeffizient bei drei Wellenlängen (467nm, 530nm, 660nm)	TSI Integrating Nephelometer
EC-, OC- und TC-Massenkonzentration bzw. EC/TC-Massenverhältnis	Thermo-optische Analyse von Quarzfaser-Filtern: Sunset Analyzer Temperaturprotokoll NIOSH 5040 (NIOSH 2003)
Anzahl-Größenverteilung (Count Median Diameter CMD, geom. Standardabweichung σ_s)	Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) verbunden mit „Cup-Electrometer“ (CE)
Fraktale Dimension, Monomergröße	Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Tabelle 4: Messgrößen und Messinstrumente

Für jede der vier Einstellungen wurde jeweils eine Messreihe für den Absorptions- und Streukoeffizienten erstellt. Die Messzeitspanne betrug zwischen 9 und 21 Minuten. Beide Größen wurden wieder parallel gemessen. (Petzold, 2015)

Für die thermo-optische Analyse mit dem Sunset Analyzer wurden zu jeder Einstellung zwei Filter beladen und das Messergebnis für das EC/TC-Verhältnis bzw. für die EC-, OC- und TC-Massenkonzentration ist der Mittelwert dieser beiden Messungen. Die Beladungsdauer der Filter betrug zwischen 3 und 45 Minuten. (Petzold, 2015)

4.8 VERARBEITUNG DER DATEN

Die optischen Eigenschaften der Aerosole der beiden Verbrennungsquellen, die in dieser Arbeit behandelt werden, sind folgende:

1. Die Einfachstreueralbedo bei einer einfallenden Lichtwellenlänge von 467 nm, 530 nm und 660 nm
2. Der Angströmxponent für Absorption zwischen 467 nm und 660 nm
3. Der Angströmxponent für Streuung zwischen 467 nm und 660 nm
4. Der Massenabsorptionsquerschnitt bei 467 nm, 530 nm und 660 nm

4.8.1 Bestimmung der optischen Eigenschaften aus den experimentellen Daten

4.8.1.1 Einfachstreueralbedo:

Zur Bestimmung der Einfachstreueralbedo bei einer Wellenlänge wurden die parallel gemessenen Werte für den Streu- und Absorptionskoeffizienten in Gleichung (3.9) eingesetzt. Dabei wurde zu jedem Wertepaar der Messreihe die dazugehörige Einfachstreueralbedo berechnet. Aus der entstehenden Verteilung der Werte für die Einfachstreueralbedo wurde der Median gebildet. Für das Fehlerintervall wurde der 25% Perzentil und der 75% Perzentil der Verteilung bestimmt. (Petzold, 2015)

4.8.1.2 Angströmxponent für Absorption:

Zur Bestimmung des Angströmxponenten für Absorption wurde der von PSAP gemessene Wert des Absorptionskoeffizienten bei 467nm und bei 660nm zusammen mit den beiden Werten der Lichtwellenlänge in Gleichung (3.6) eingesetzt. Der Angströmxponent wurde so für jede Messung berechnet und der Median, sowie der 25% Perzentil und der 75% Perzentil der entstehenden Verteilung bestimmt. (Petzold, 2015)

4.8.1.3 Angströmxponent für Streuung:

Für die Berechnung des Angströmxponenten für Streuung wurde der Wert des Streukoeffizienten jeder Messung bei 467nm und bei 660nm zusammen mit den beiden Werten der Lichtwellenlänge in Gleichung (3.8) eingesetzt und erneut der Median, sowie der 25% Perzentil und der 75% Perzentil bestimmt. (Petzold, 2015)

4.8.1.4 Massenabsorptionsquerschnitt:

Um die Massenabsorptionsquerschnitte bestimmen zu können, muss die Massenkonzentration der Aerosole ermittelt werden. Dazu wird die Massenkonzentration MC von EC und OC durch die thermo-optischen Analyse der Quarzfaserfilter bestimmt:

$$MC_{EC \text{ bzw. } OC} = \frac{(\text{Masse von EC bzw. OC pro Fläche}) \cdot (\text{belegte Filterfläche})}{(\text{Flussrate bei Beladung}) \cdot (\text{Beladungsdauer})^{-1}}$$

Um die gesamten Massenkonzentration berechnen zu können, muss neben der Masse von organischem Kohlenstoff auch die Masse des Wasser- und Sauerstoffanteils in den Teilchen berücksichtigt werden. Dafür wurde die Massenkonzentration von OC in die Massenkonzentration von OM (organic matter) umgerechnet:

$$MC_{OM} = 1.20 \cdot MC_{OC}$$

Der Faktor 1.20 ist dabei ein Umrechnungsfaktor aus der Literatur für Aerosolteilchen aus Verbrennung von Treibstoffen mit einem O/C-Verhältnis von weniger als 1.0 wt-% (Petzold, et al. 2011).

Die gesamte Massenkonzentration des organischen Materials MC_{TOM} der Teilchen ist die Summe von EC und OM und entspricht in etwa der gesamten Massenkonzentration des Aerosols:

$$MC_{TOM} = MC_{EC} + MC_{OM}$$

Für jede Einstellung der beiden Rußgeneratoren wurde aus den von PSAP gemessenen Werten für den Absorptionskoeffizienten der jeweiligen Messreihe der Median gebildet und durch MC_{TOM} der jeweiligen Einstellung dividiert.

$$MAC = \frac{\alpha_{abs}}{MC_{TOM}}$$

Ausgehend von den Unsicherheiten der optischen und thermo-optischen Messungen sowie von den Unsicherheiten, die sich durch die Verdünnung der CAST-

und HES-Aerosole ergeben, wird die Fehlerrechnung mit dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz durchgeführt.

Messgröße	Relativer Fehler
Total Carbon	8 % (Schmid et al. 2001; Petzold et al., 2011)
Elemental Carbon	20% (Schmid et al. 2001; Petzold et al., 2011)
Absorptionskoeffizient	20% (Ogren, 2010)
Verdünnung	CAST: 15 % (Kim et al., 2015) HES: 11 % (Petzold et al. , 2011)
Umrechnungsfaktor MC_{OM}/MC_{OC}	25% (Petzold et al. 2011; Aiken et al., 2008)

Tabelle 5: Messgrößen und Unsicherheiten

4.8.2 Berechnung der optischen Eigenschaften mit theoretischen Modellen

4.8.2.1 Modellierung mit der RDG-Theorie

Um die optischen Eigenschaften der Aerosole beider Rußquellen mit der RDG-Theorie modellieren zu können, wurde nach dem Vorbild einer Arbeit von Kim (et. al. 2015) ein Programm in der Programmiersprache „Fortran“ für diese Masterarbeit geschrieben. Das Programm ermöglicht die Berechnung der vier oben genannten optischen Eigenschaften unter Eingabe folgender Parameter:

1. Count Median Diameter CMD und geometrische Standardabweichung σ_g der logarithmischen Größenverteilung der Aerosole
2. Fraktale Dimension und Monomer-Größe der Teilchen
3. Dichte und Brechungsindex von BC und OC (in der Modellierung wird die Vereinfachung getroffen, dass die Teilchen nur aus diesen beiden Materialien bestehen)
4. Effektive Dichte der Teilchen
5. Das Verhältnis der EC-Massenkonzentration zur TC-Massenkonzentration der Teilchen
6. Einfallende Lichtwellenlängen für die die optischen Eigenschaften berechnet werden

Als erster Schritt wird die geometrische Größenverteilung in kleine logarithmisch äquidistante Intervalle unterteilt. Die charakteristische Größe der Verteilung ist dabei der elektrische Mobilitätsdurchmesser¹¹ d_m der Teilchen. Die Intervallgröße $d \log d_m$ wird wie folgt berechnet:

¹¹ Der „Scanning Mobility Particle Sizer“ verbunden mit einem „Cup-Electrometer“ kann die Größenverteilung eines Aerosols bestimmen, indem er die elektrische Beweglichkeit („electrical mobility“) der Aerosolteilchen bestimmt. Jeder elektrischen Beweglichkeit kann ein bestimmter Teilchendurchmesser zugeordnet werden, welchen man als elektrischer Mobilitätsdurchmesser bezeichnet.

$$d \log d_m = \frac{\log d_{max} - \log d_{min}}{N - 1} \quad (4.22)$$

d_{min} und d_{max} sind der minimale und maximale Mobilitätswert der Größenverteilung, und N ist die Anzahl der Intervalle, die auf 1000 gesetzt wird¹². Bei der Berechnung wurde d_{min} der Wert 5 nm und d_{max} der Wert 500 nm zugeordnet, da die Ober- und Untergrenze der von SMPS und DMS gemessenen Größenverteilungen in diesem Intervall liegen.

Mit Hilfe der Intervallgröße können alle Intervallgrenzen d_{grenz} berechnet werden:

$$d_{grenz,i} = d_{min} \cdot [\exp(d \log d_m)]^{i-1}, \quad (4.23)$$

wobei $d_{grenz,i}$ die i -te Intervallgrenze und i eine natürliche Zahl zwischen 1 und N ist.

Jedem Intervall wird nun ein Mobilitätswert zugeordnet, indem das geometrische Mittel des Mobilitätswertes aus der unteren und oberen Intervallgrenze berechnet wird und der Wert anschließend halbiert wird:

$$r_{m,i} = \frac{1}{2} \sqrt{d_{grenz,i-1} \cdot d_{grenz,i}} \quad (4.24)$$

Hier ist $r_{m,i}$ der Mobilitätswert und $d_{grenz,i-1}$ und $d_{grenz,i}$ die Unter- bzw. Obergrenze des i -ten Größenintervalls.

Die Anzahl der Monomere N_{mon} in einem Aggregat wird zunächst mit Gleichung (4.25) berechnet. Ist N_{mon} größer als 100, so wird N_{mon} erneut mit Gleichung (4.26) berechnet.

$$N_{mon} = \left(\frac{r_m}{a}\right)^{2.17} \quad (4.25)$$

$$N_{mon} = \left(\frac{r_m}{a \cdot 10^{-2x+0.92}}\right)^{\frac{1}{x}} \quad (4.26)$$

a gibt den Wert des Monomer-Radius an und für x gilt $x = 0.51Kn^{0.043}$, wenn Kn die Knutsenzahl¹³ ist.

Der Mobilitätswert wird mit Gleichung (4.27) in den „Radius of Gyration“ umgerechnet:

$$R_g = \frac{r_m}{\beta} \quad (4.27)$$

Für β wird der Wert $\beta = 1.16N_{mon}^{-0.10}$ (HES) bzw. $\beta = 1.16N_{mon}^{-0.11}$ (CAST) verwendet (vgl. Kim et al. 2015, Sorensen et al. 2001).

¹² Eine größere Intervallanzahl führt zu gleichen Ergebnissen.

¹³ Die Knutsenzahl gibt das Verhältnis der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle eines Trägergases (66 nm für Luft bei 20°C und 1 bar) zum Durchmesser der Aerosolteilchen an.

In jedem Größenintervall kann nun der Absorptionsquerschnitt C_{abs}^{agg} , der Streuquerschnitt C_{sca}^{agg} und die Massenkonzentration M_{agg} berechnet werden:

$$C_{sca}^{agg} = N_{mon}^2 C_{sca}^{mon} G(kR_g), \quad (4.28)$$

mit

$$G(kR_g) = \left(1 + \frac{4}{3D} k^2 R_g^2\right)^{-\frac{D}{2}}, \quad C_{sca}^{mon} = \frac{8\pi a}{3} k^4 a^6 \cdot \left|\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}\right|^2 \quad (4.29)$$

$$C_{abs}^{agg} = N_{mon} \cdot C_{abs}^{mon} \quad (4.30)$$

mit

$$C_{abs}^{mon} = 4\pi k a^3 \cdot \text{Im} \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right\} \quad (4.31)$$

$$M_{agg} = V_{agg} \cdot \rho_{eff} \quad (4.32)$$

mit

$$V_{agg} = N_{mon} \frac{4a^3\pi}{3} \quad (4.33)$$

wobei ρ_{eff} die effektive Dichte der Teilchen ist.

Der Absorptionskoeffizient α_{abs} , der Streukoeffizient α_{sca} und die gesamte Massenkonzentration MC wird berechnet, indem C_{sca}^{agg} , C_{abs}^{agg} und M_{agg} über die gesamte Größenverteilung summiert werden:

$$\alpha_{abs} = \sum \frac{dN_{agg}}{d\log d_m} C_{abs}^{agg} d\log d_m, \quad (4.34)$$

$$\alpha_{sca} = \sum \frac{dN_{agg}}{d\log d_m} C_{sca}^{agg} d\log d_m, \quad (4.35)$$

$$MC = \sum \frac{dN_{agg}}{d\log d_m} M_{agg} d\log d_m, \quad (4.36)$$

$$\frac{dN_{agg}}{d\log d_m} = \frac{N_{agg}}{\sqrt{2\pi}\sigma_g} \exp\left(-\frac{\log d_m - \log CMD}{2(\log\sigma_g)^2}\right) \quad (4.37)$$

N_{agg} ist die gesamte Anzahlkonzentration der Aerosolteilchen. Die zu bestimmenden optischen Eigenschaften der Aerosolteilchen sind intensive Parameter und damit unabhängig von N_{agg} , welche daher bei der Berechnung frei gewählt werden kann.

Die optischen Eigenschaften können nun mit Gleichung (3.4), (3.6), (3.8) und (3.9) berechnet werden.

Der Brechungsindex der Teilchen wird mit der Annahme „volume mixing“ nach Gleichung (4.18) und (4.19) bestimmt. (vgl. Kim, et al. 2015)

4.8.2.2 Modellierung mit der Mietheorie

Um die optischen Eigenschaften mit der Mietheorie modellieren zu können, wurde ein Programm zu Verfügung gestellt, welches auf dem Code von Bohren und Huffman (1983) basiert (Hitzenberger 2015, pers. Mitteilung). Das Programm ist im Stande, die Einfachstreueralbedo und den Angströmxponent für Streuung und Absorption eines Teilchens zu bestimmen.

In das Mieprogramm wird im Zuge der Masterarbeit ein Teil zur Berechnung der Massenabsorptionsquerschnitte eingebaut. Dabei wird die Masse der kugelförmigen Teilchen mit Hilfe der effektiven Teilchendichte ρ_{eff} in jedem Größenintervall bestimmt

$$M_{Kugel} = V \cdot \rho_{eff}, \quad (4.38)$$

mit

$$V = \frac{4r^3\pi}{3}, \quad (4.39)$$

wenn r der Kugelradius ist.

Die gesamte Massenkonzentration MC der Teilchen erhält man dann durch die Summe der M_{Kugel} über die gesamte Größenverteilung

$$MC = \sum \frac{dN}{d\log d_m} M_{Kugel} d\log d_m, \quad (4.40)$$

Mit Gleichung (3.4) wird dann der Massenabsorptionsquerschnitt berechnet.

Weiters wird nach dem Vorbild von Kim et al. (2015) ein Teil in das Mieprogramm eingebaut, der für Teilchen mit einem EC/TC-Massenverhältnis > 0.5 den Mobilitätsdurchmesser - wie in dem RDG-Programm - mit Gleichung (4.25) und (4.26) in die Monomer Anzahl umrechnet. Für das Volumen, das dieser Anzahl an Monomeren entspricht wird dann der Durchmesser der Volumen-äquivalenten Kugel d_{vol} mit Gleichung (4.41) berechnet.

$$d_{vol} = 2a \cdot \sqrt[3]{N_{mon}} \quad (4.41)$$

Für die Mieberechnungen dieses Programmes wird dann für Aerosolteilchen mit einem EC/TC-Verhältnis < 0.5 der Mobilitätsdurchmesser verwendet und für Aerosole mit einem EC/TC-Verhältnis > 0.5 wird d_{vol} benutzt, da TEM-Analysen zeigen, dass Aerosolteilchen mit ET/TC > 0.5 Strukturen besitzen, die Aggregaten ähnlicher sind als Kugeln. (vgl. Kim, et al. 2015)

4.8.2.3 Modellierungsparameter:

Tabelle 6 und 7 fassen die verwendeten Werte der Eingangsparameter für die Berechnungen der optischen Eigenschaften der von CAST und vom HES erzeugten Aerosolteilchen zusammen:

Hot End Simulator	
Parameter	Wert
Fraktale Dimension (TEM-Analyse)	$D = 1.84$
Monomer-Durchmesser (TEM-Analyse)	$a = 5 \text{ nm}$
Größenverteilung: Count Median Diameter CMD, geom. Standardabweichung σ_s (DMS)	LS/HO: CMD = 25 nm, $\sigma_s = 1.78$ LS/LO: CMD = 41 nm, $\sigma_s = 1.70$ HS/LO: CMD = 58 nm, $\sigma_s = 1.68$
EC/TC-Massenverhältnis (thermo-optische Analysen)	LS/HO: EC/TC = 0.42; 0.59; 0.64; 0.74 LS/LO: EC/TC = 0.75; 0.82; 0.83; 0.98 HS/LO: EC/TC = 0.82; 0.84; 0.90; 0.96
Dichte von BC (Bond a Bergstrom, 2006)	$\rho_{BC} = 1.8 \text{ g/cm}^3$
Brechungsindex von BC (Ackerman und Toon, 1981)	$\lambda = 467 \text{ nm}: m_{BC} = 1.92 - i \cdot 0.67$ $\lambda = 530 \text{ nm}: m_{BC} = 1.96 - i \cdot 0.65$ $\lambda = 660 \text{ nm}: m_{BC} = 2.0 - i \cdot 0.63$
Dichte von OC (geschätzt, vgl. Adler et al. 2010)	$\rho_{OC} = 1.4 \text{ g/cm}^3$
Brechungsindex von OC (auf experimentelle Ergebnisse pa- rametrisiert; vgl. Kim et al. 2015; Kirchstetter et al. 2004)	$\lambda = 467 \text{ nm}: m_{OC} = 1.59 - i \cdot 0.08$ $\lambda = 530 \text{ nm}: m_{OC} = 1.57 - i \cdot 0.04$ $\lambda = 660 \text{ nm}: m_{OC} = 1.47 - i \cdot 0$
Effektive Dichte der Teilchen (Durdina et al., 2014)	LS/HO: $\rho_{eff} = 1.1 \text{ g/cm}^3$ LS/LO: $\rho_{eff} = 1.0 \text{ g/cm}^3$ HS/LO: $\rho_{eff} = 0.9 \text{ g/cm}^3$

Tabelle 6: Modellierungs-Parameter - HES

Der verwendete Wert für den Brechungsindex von OC ist der Wert, bei dem die theoretischen Modellierungen die experimentellen Ergebnisse am besten wiedergeben können. Bei dieser Parametrisierung wurde von einem Wert ausgegangen, der in der Arbeit von Kim et al. (2015) berechnet wurde und gleichzeitig wurden die Ergebnisse von Kirchstetter et al. (2004) berücksichtigt.

Mini-CAST burner	
Parameter	Wert
Fraktale Dimension (TEM-Analyse)	$D = 1.74$
Monomer-Durchmesser (TEM-Analyse)	$a = 5 \text{ nm}$
Größenverteilung: Count Median Diameter CMD, geom. Standardabweichung σ_s (SMPS+CE)	1: CMD = 130 nm , $\sigma_s = 1.66$ 2: CMD = 125 nm , $\sigma_s = 1.93$ 3: CMD = 47 nm , $\sigma_s = 2.22$ 4: CMD = 30 nm , $\sigma_s = 1.69$
EC/TC-Verhältnis (thermo-optische Analyse)	1: EC/TC = 0.77 2: EC/TC = 0.62 3: EC/TC = 0.12 4: EC/TC = 0.09
Brechungsindex von BC (Ackerman und Toon, 1981)	$\lambda = 467 \text{ nm}: m_{BC} = 1.92 - i \cdot 0.67$ $\lambda = 530 \text{ nm}: m_{BC} = 1.96 - i \cdot 0.65$ $\lambda = 660 \text{ nm}: m_{BC} = 2.0 - i \cdot 0.63$
Dichte von BC (Bond und Bergstrom, 2006)	$\rho_{BC} = 1.8 \text{ g/cm}^3$
Brechungsindex von OC (Kim et al. 2015)	$\lambda = 467 \text{ nm}: m_{OC} = 1.59 - i \cdot 0.11$ $\lambda = 530 \text{ nm}: m_{OC} = 1.47 - i \cdot 0.04$ $\lambda = 660 \text{ nm}: m_{OC} = 1.47 - i \cdot 0$
Dichte von OC (Kim et al. 2015)	$\rho_{OC} = 1.0 \text{ g/cm}^3$
Effektive Dichte der Teilchen (vgl. Moore et al. 2014)	1 (CMD = 130nm): $\rho_{eff} = 0.5 - 1.0 \text{ g/cm}^3$ 2 (CMD = 125nm): $\rho_{eff} = 0.5 - 1.0 \text{ g/cm}^3$ 3 (CMD = 47nm): $\rho_{eff} = 0.5 - 1.3 \text{ g/cm}^3$

Tabelle 7: Modellierungs-Parameter – CAST (vgl. Kim, et al. 2015)

In der Arbeit von Moore et al. (2014) sind in Bild 9 die effektiven Dichten von Aerosolteilchen, die von einem CAST bei verschiedenen Einstellungen erzeugt werden, als Funktion ihres Durchmessers dargestellt. In dem Größenbereich um 130 nm befinden sich fast alle bestimmten Werte für die effektive Dichte der Aerosolteilchen zwischen 0.5 g/cm^3 und 1.0 g/cm^3 . In dem Größenbereich um 50 nm befinden sich die gemessenen effektiven Dichten zwischen 0.5 g/cm^3 und 1.3 g/cm^3 . Da die effektive Dichte der von CAST generierten Aerosolteilchen aus dem SAMPLE II Projekt nicht bestimmt wurde, wird daher davon ausgegangen, dass deren effektive Dichte Werte aus den oben genannten Intervallen besitzt.

Im nachfolgenden Teil „Ergebnisse“ werden alle berechneten optischen Parameter als Funktion des EC/TC-Massenverhältnisses der jeweiligen Teilchen dargestellt und mit den experimentell bestimmten Werten verglichen. Bei der Berechnung der Massenabsorptionsquerschnitte der von CAST erzeugten Aerosole wird eine Ober- und Untergrenze für die Werte der theoretischen Berechnungen dargestellt, stellvertretend für die kleinste und größte verwendete effektive Dichte.

4.9 BEREITS BESTEHENDE AUSWERTUNGEN

In der 2015 publizierte Arbeit von Kim et al. (2015) werden die im Zuge des SAMPLE II Projekts gemessenen Daten über die vom mini-CAST burner erzeugten Aerosolteilchen ausgewertet. Die für meine Arbeit wichtigsten Ergebnisse werden hier in aller Kürze zusammengefasst:

- Die Teilchen die bei der Verbrennung bei einem großen C/O-Verhältnis erzeugt werden besitzen:
 - I. einen kleinen Anteil an EC und einen großen Anteil an OC.
 - II. einen großen Anteil an BrC
 - III. einen Mobilitäts-Durchmesser von unter 50 nm
 - IV. ein fast kugelförmige Form
- Die Teilchen die bei der Verbrennung bei einem kleinen C/O-Verhältnis erzeugt werden besitzen
 - I. einen großen Anteil an EC und einen kleinen Anteil an OC
 - II. einen kleinen Anteil an BrC
 - III. einen Mobilitäts-Durchmesser von über 100 nm
 - IV. eine Fraktal-artige Struktur mit einer fraktalen Dimension von $D \approx 1.74$

Bei drei Lichtwellenlängen wird die Einfachstreueralbedo und der Angströmexponent für Absorption und Streuung mit der RDG-Theorie und der Mietheorie berechnet, als Funktion des EC/TC-Verhältnisses dargestellt und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Die Mietheorie geht dabei von der Annahme des „volume-mixing“ aus.

- Einfachstreueralbedo:
 - I. Bei hohem EC/TC-Verhältnis liegen die experimentellen Werte zwischen den von Mie- und RDG-Theorie berechneten Werten, wobei sie von der Mietheorie überschätzt werden, während die RDG-Theorie sie unterschätzt.
 - II. Bei niedrigen EC/TC-Werten stimmen die Werte der Mietheorie relativ gut mit den experimentellen Werten überein, während die mit der RDG-Theorie berechneten Werte weit darunter liegen.
- Angströmexponent:
 - I. Beim Angströmexponent für Absorption stimmen die mit RDG- und Mietheorie berechneten Werte bei allen EC/TC-Verhältnissen gut mit den experimentellen Werten überein, wobei bei hohen EC/TC-Werten die RDG-Theorie noch eine um eine Spur bessere Übereinstimmung mit dem Experiment liefert als die Mietheorie.
 - II. Beim Angströmexponent für Streuung können weder Mie- noch RDG-Theorie die experimentellen Ergebnisse wiedergeben.

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die in diesem Abschnitt diskutierten experimentell bestimmten Werte der Einfachstreueralbedo und des Angströmexponenten für Absorption und Streuung sind aus dem Datensatz entnommen, den Dr. Andreas Petzold übermittelt hat (Petzold, 2015). Die Werte für den Massenabsorptionsquerschnitt wurden im Zuge dieser Masterarbeit aus den übermittelten Daten (Petzold, 2015) berechnet. Ebenfalls wurden alle Modellierungen der optischen Eigenschaften der HES-Teilchen, sowie die Modellierungen zu den Massenabsorptionsquerschnitten der HES- und CAST-Teilchen im Zuge dieser Arbeit durchgeführt.

Sämtliche Messwerte (Petzold, 2015) und die für die Arbeit berechneten Werte befinden sich im Anhang.

5.1 VERGLEICH DER OPTISCHEN EIGENSCHAFTEN ZWISCHEN HES UND CAST

5.1.1 Angströmexponent für Absorption

Abbildung 3 zeigt die experimentell bestimmten Werte des Angströmexponenten für Absorption der von HES und CAST erzeugten Aerosolteilchen als Funktion ihres EC/TC-Massenverhältnisses für Lichtwellenlängen von 467 nm und 660 nm. Der Angströmexponent ist auf der Ordinate aufgetragen und das EC/TC-Verhältnis auf der Abszisse. Die blauen Vierecke repräsentieren die von CAST generierten Aerosolteilchen, während die Kreise für die von HES erzeugten Teilchen stehen. Die gelben Kreise repräsentieren dabei die LS/HO-Einstellung, orange Kreise die LS/LO-Einstellung und die braunen Kreise stehen für die HS/LO-Einstellung.

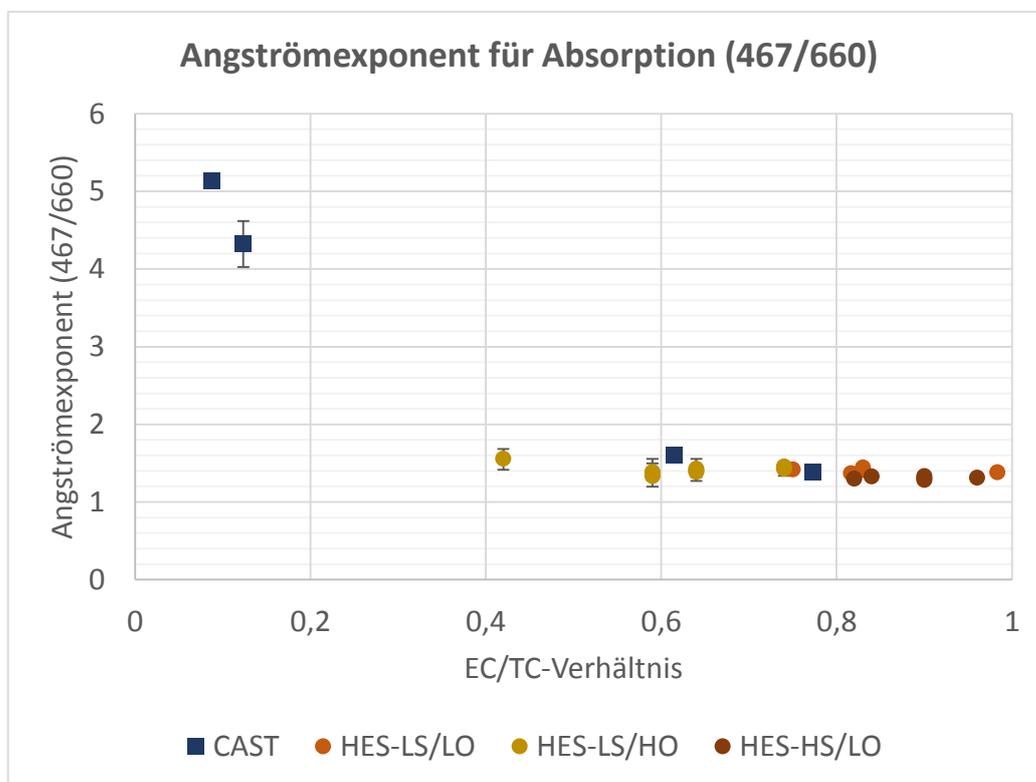


Abbildung 3: Angströmexponent für Absorption

Abbildung 3 zeigt, dass der Angströmexponent für Absorption der Aerosolteilchen der beiden unterschiedlichen Rußerzeuger fast ident (Abweichungen zwischen 2% und 13%) ist, wenn man die Teilchen mit sehr ähnlichem EC-Anteil vergleicht. Die Werte der von CAST unter Einstellung 1 und 2 generierten Aerosolteilchen (Einstellung 1: AFR = 33.18, EC/TC = 0.77; Einstellung 2: AFR = 23.29, EC/TC = 0.62 – siehe Tabelle 3 und 7) liegen direkt bei den Werten der HES-Teilchen. Die Teilchen der Einstellung 3 und 4 (Einstellung 3: AFR = 17.65, EC/TC = 0.12; Einstellung 4: AFR = 12.00, EC/TC = 0.09; - siehe Tabelle 3 und 7) haben einen viel kleineren Anteil an EC und daher sind ihre optischen Eigenschaften nicht mit denen der vom HES erzeugten Teilchen vergleichbar.

Die Aerosolteilchen mit einem EC/TC-Verhältnis nahe bei 1.0 bestehen fast ausschließlich aus schwarzem Kohlenstoff und besitzen einen Absorptions-Angströmexponenten zwischen 1.3 und 1.4, welcher eine geringe Wellenlängenabhängigkeit der Absorption widerspiegelt. Dieser Wert lässt sich gut mit dem Wert des Angströmexponenten für Absorption von frischem, reinem schwarzem Kohlenstoff vergleichen, welcher zwischen 1.0 und 1.5 liegt (Petzold et al. 2013).

Besitzen Aerosolteilchen, welche fast ausschließlich aus schwarzem Kohlenstoff bestehen, einen Angströmexponenten für Absorption über 1.0, so deutet dies auf eine Wellenlängenabhängigkeit des imaginären Brechungsindex von schwarzem Kohlenstoff hin (Kim et al. 2015; Bond und Bergström, 2006). Schwarzer Kohlenstoff ist ein Aggregat, welches aus Monomeren besteht, die aus Graphitschichten aufgebaut sind. Die Absorption durch die Monomere und das Aggregats selbst ist proportional zur inversen Wellenlänge des absorbierten Lichts, aber gleichzeitig auch vom imaginären Brechungsindex abhängig. Wäre der imaginäre Brechungsindex von schwarzem Kohlenstoff also unabhängig von der zu absorbierenden Wellenlänge, so müsste der Angströmexponent daher den Wert 1.0 annehmen. Die Wellenlängenabhängigkeit des imaginären Brechungsindex wird in der Literatur bestätigt (Ackerman und Toon, 1981; Marley et al. 2001; Kim et al. 2015), allerdings ist eine gängige Meinung, dass diese Wellenlängenabhängigkeit so gering ist, dass sie vernachlässigt werden kann (Bond und Bergstrom, 2006). Der in diesem Experiment gemessene Wert für den Angströmexponenten zwischen 1.3 und 1.4 weist allerdings auf eine signifikante Wellenlängenabhängigkeit des imaginären Brechungsindex von schwarzem Kohlenstoff hin.

Geht man in Abbildung 3 von rechts nach links, so wird das EC/TC-Massenverhältnis der Rußteilchen immer kleiner und der Anteil an organischem bzw. braunem Kohlenstoff steigt an. Als Konsequenz davon wird auch der Angströmexponent für Absorption immer größer, da die Absorption durch braunen Kohlenstoff eine große Wellenlängenabhängigkeit aufweist (Bond et al. 2013). Die Werte 4.3 und 5.1 für den Angströmexponenten der von CAST bei der Einstellung 3 und 4 erzeugten Aerosolteilchen bei einem EC/TC-Verhältnis von 0.12 bzw. 0.08 sind gut mit dem Ergebnis von Hoffer et al. (2005) vergleichbar, welche einen Absorptions-Angströmexponenten zwischen 6 und 7 für organischen Kohlenstoff finden.

5.1.2 Angströmxponent für Streuung

In Abbildung 4 ist der experimentell bestimmte Wert des Angströmxponenten für Streuung zwischen 467 nm und 660 nm der von CAST und vom HES erzeugten Aerosolteilchen als Funktion ihres EC/TC-Verhältnisses dargestellt.

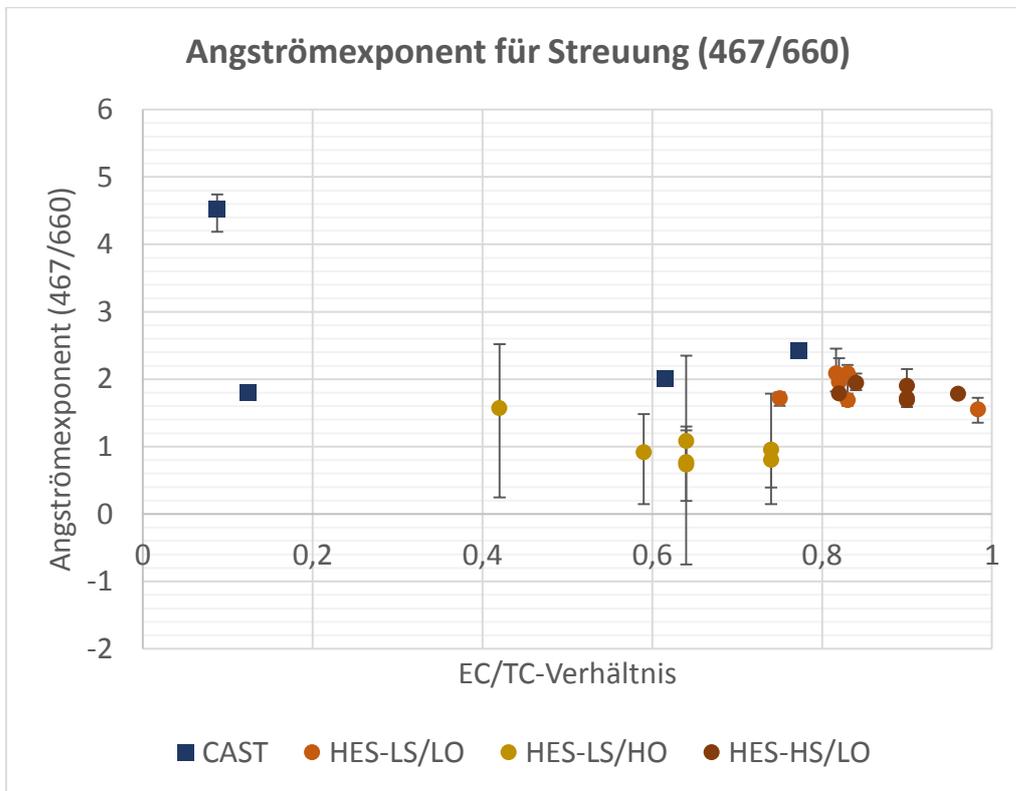


Abbildung 4: Angströmxponent für Streuung

Auch in Bezug auf den Angströmxponenten für Streuung weisen die Teilchen der beiden Rußgeneratoren ähnliche Werte auf, wobei hier die Datenpunkte der CAST-Teilchen etwas über den Datenpunkten der HES-Teilchen liegen. Die Werte der CAST-Teilchen weichen um 33% bzw. 85% von den Werten der HES-Teilchen ab, liegen aber durchaus in den Unsicherheitsintervallen der experimentellen Messungen.

Mit Ausnahme des Datenpunkts bei EC/TC = 0.09 (ganz links in Abbildung 4) liegen alle Werte für den Angströmxponenten für Streuung zwischen 0.7 und 2.5 und sind typische Werte für kleinere Aerosolteilchen (unter 500 nm). Bei der Untersuchung von optischen Eigenschaften von Aerosolteilchen in der Tropo- und Stratosphäre über der nordöstlichen USA finden Thornhill et al. (2008) mit 0.68 – 2.57 ganz ähnliche Werte für den Angströmxponent für Streuung der untersuchten Teilchen.

Der Datenpunkt bei EC/TC = 0.09 spiegelt den Angströmxponent für Streuung für die Aerosolteilchen der CAST-Einstellung 4 (AFR = 12.00) wider. Die Teilchen die bei dieser Einstellung erzeugt wurden sind annähernd kugelförmig und liegen mit einem Durchmesser von 30 nm im Bereich der Rayleigh-Streuung. Für kugelför-

mige Teilchen, welche die Rayleigh-Bedingungen erfüllen, ist die Streuung proportional zu λ^{-4} . Der experimentell bestimmte Wert des Angströmxponenten für Streuung bei $EC/TC = 0.09$ ist ungefähr 4.5 und ist daher um 0.5 größer als die Rayleigh-Theorie vorhersagt. Dies könnte dadurch erklärt werden, dass die Teilchen bei dieser Einstellung hauptsächlich aus organischem Kohlenstoff bestehen, dessen Brechungsindex selbst eine Funktion der Wellenlänge ist und dessen Wert mit kleiner werdender Wellenlänge ansteigt, was zu einem Angströmxponent größer als 4 führt.

5.1.3 Einfachstreuabedo

Abbildung 5 zeigt die experimentell bestimmten Werte der Einfachstreuabedo der Aerosolteilchen aus beiden Verbrennungsquellen als Funktion ihres EC/TC-Massenverhältnisses, bei einer einfallenden Lichtwellenlänge von 530 nm.

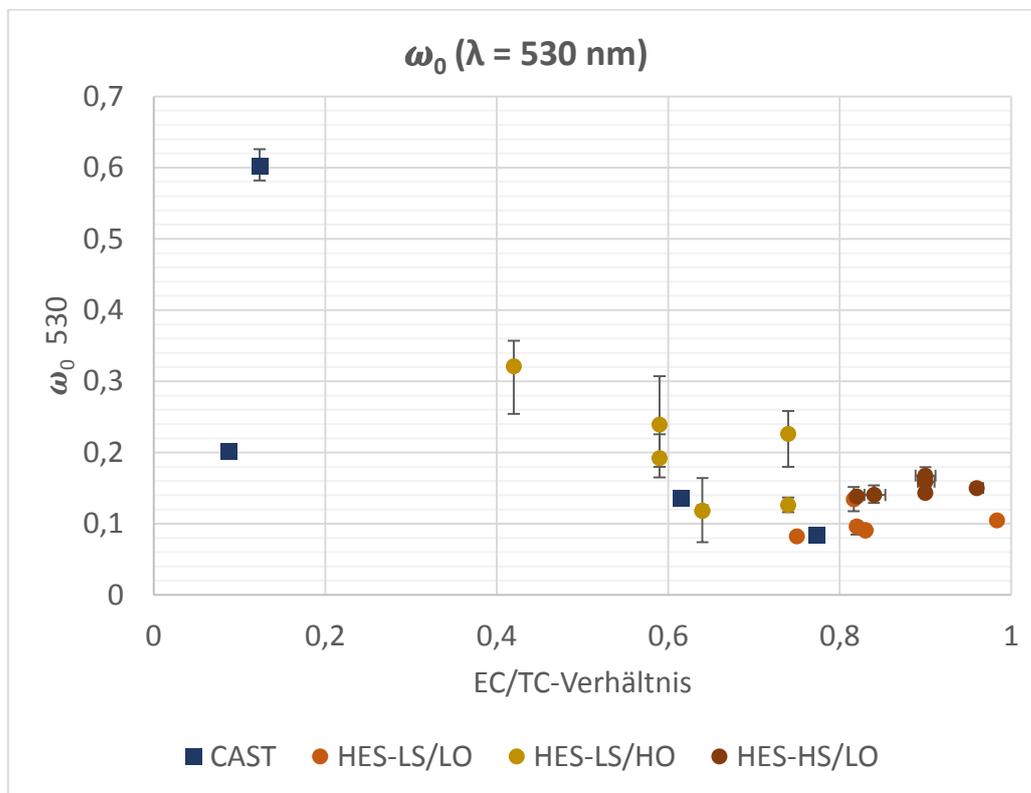


Abbildung 5: Einfachstreuabedo bei 530nm

Die Werte der Einfachstreuabedos der von HES und CAST erzeugten Aerosolteilchen liegen bei ähnlichem EC/TC-Verhältnis sehr nahe beisammen und weichen weniger als 15% voneinander ab.

Teilchen mit einem EC/TC-Verhältnis nahe bei 1 besitzen Werte zwischen ungefähr 0.10 und 0.17, was zeigt, dass in dem Bereich - in dem die Aerosolteilchen fast ausschließlich aus schwarzem Kohlenstoff bestehen - die Absorption die Streuung dominiert. Reiner schwarzer Kohlenstoff nimmt Einfachstreuabedo-Werte zwischen 0.1 und 0.3 an (Bond et al. 2013).

Je weiter man in Abbildung 5 von rechts nach links geht, desto kleiner wird der Anteil an schwarzem Kohlenstoff in den Teilchen und die Absorptionsfähigkeit der

Teilchen sinkt. Damit verschiebt sich auch das Verhältnis zwischen Streuung und Absorption und die Einfachstreuabedo steigt mit kleiner werdendem EC/TC-Verhältnis an. Dieses Verhalten wird auch in der Literatur bestätigt: In der Arbeit von Bond et al. (2013) ist zu lesen, dass die Einfachstreuabedo steigt, je größer der Anteil an organischem Kohlenstoff im Teilchen ist.

Alleine der Datenpunkt bei EC/TC = 0.09 stellt eine Ausnahme dar. Die Erklärung für den unterschiedlichen Wert der CAST-Teilchen aus Einstellung 3 und 4 (Einstellung 3: AFR = 17.65, EC/TC = 0.12, CMD = 47 nm; Einstellung 4: AFR = 12.00, EC/TC = 0.09, CMD = 30 nm) liegt in der Größe der Teilchen. Die Einfachstreuabedo ist nämlich nicht nur eine Funktion des Anteils an schwarzem Kohlenstoff sondern auch stark von der Größe der Teilchen abhängig. Die Teilchen bei beiden Einstellungen erfüllen die Rayleigh-Bedingungen und die Rayleigh-Theorie sagt eine Streuung proportional zur Teilchengröße hoch 6 voraus, während die Absorption nur mit der Teilchengröße zur dritten Potenz ansteigt. Die Streuung steigt also wesentlich schneller mit der Größe der Teilchen an, als die Absorption. Die Teilchen aus der CAST-Einstellung 4 sind wesentlich kleiner als die Teilchen der Einstellung 3, was zur Folge hat, dass sie eine wesentlich kleinere Einfachstreuabedo besitzen.

Abbildung 6 und 7 zeigen die Einfachstreuabedo der von HES und CAST erzeugten Aerosolteilchen bei Lichtwellenlängen von 467 nm und 660 nm.

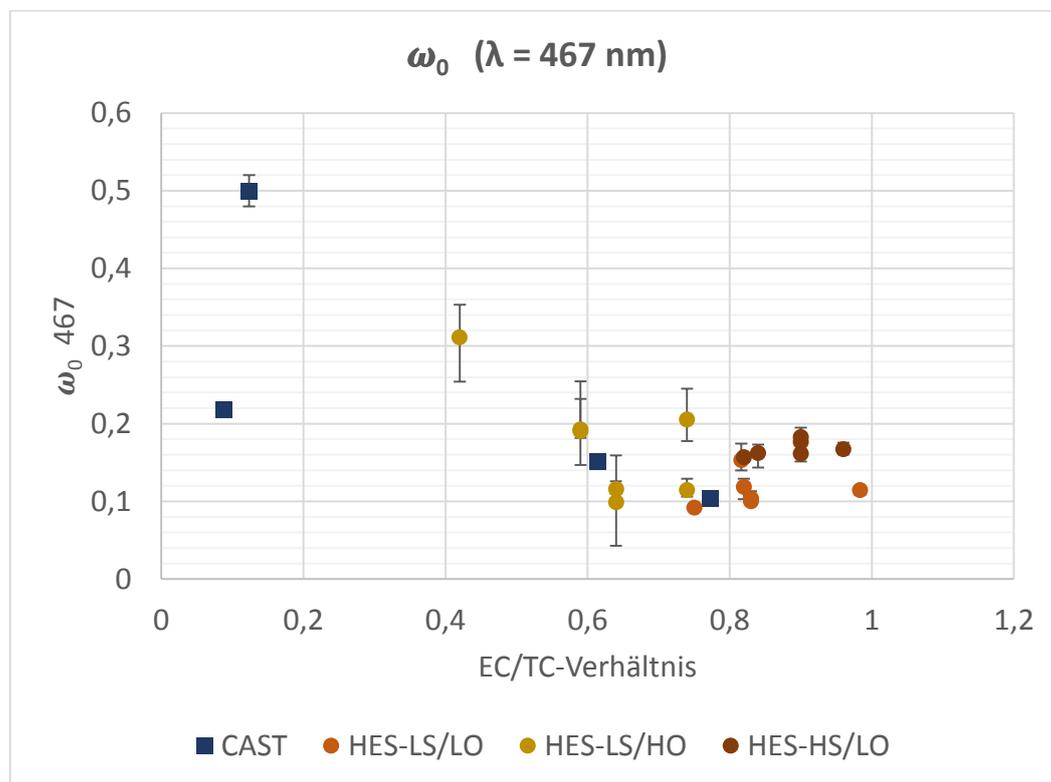


Abbildung 6: Einfachstreuabedo bei 467 nm

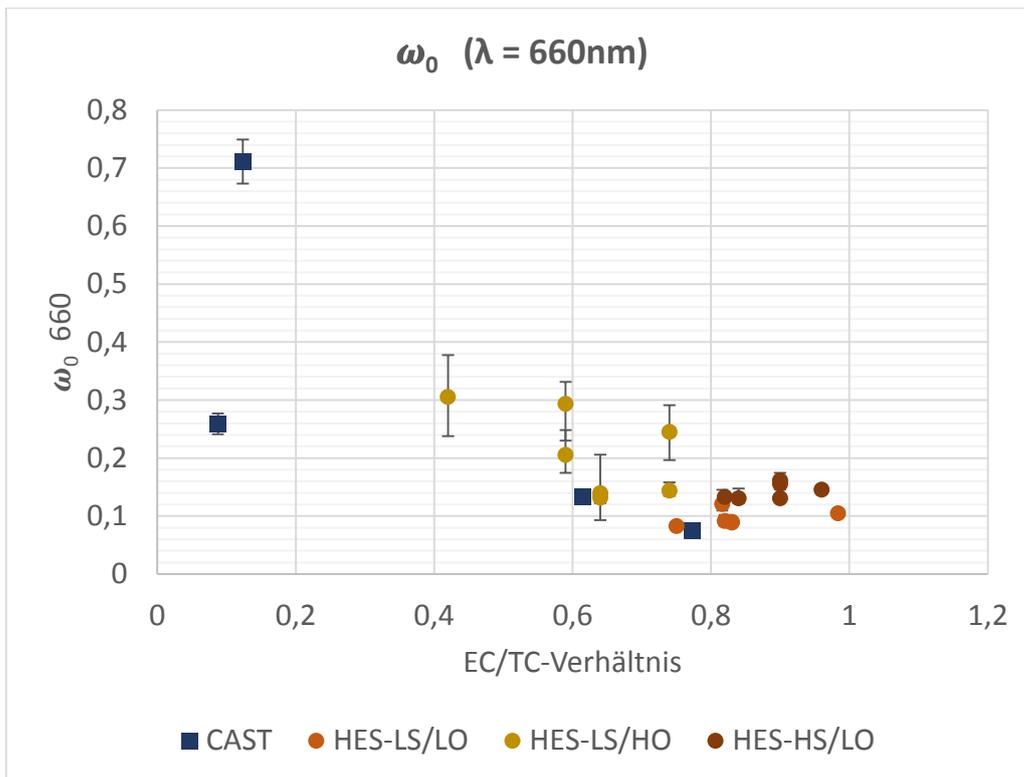


Abbildung 7: Einfachstreueralbedo bei 660nm

Abbildung 6 und 7 zeigen ein ähnliches Bild wie Abbildung 5. Bei den Teilchen mit großem EC/TC-Verhältnis bleiben die Werte der Einfachstreueralbedo gleich, unabhängig davon welche Lichtwellenlänge absorbiert wird, da schwarzer Kohlenstoff bei allen sichtbaren Wellenlängen eine starke Absorptionsfähigkeit aufweist.

Bei den Teilchen mit großem Anteil an organischem Kohlenstoff unterscheiden sich die Werte der Albedo, je nachdem welche Wellenlänge das Licht besitzt welches auf die Teilchen einfällt. Vergleicht man die Datenpunkte bei EC/TC = 0.12 zwischen Abbildung 5,6 und7, so sieht man, dass die Einfachstreueralbedo bei einer einfallenden Lichtwellenlänge von 660 nm einen Wert von 0.7, bei 530 nm einen Wert von 0.6 und bei 467 nm einen Wert von 0.5 annimmt. Dies ist dadurch zu erklären, dass die Absorption durch braunem Kohlenstoff stark Wellenlängenabhängig ist, mit kleiner werdender Wellenlänge stark ansteigt und somit die Albedo mit kleiner werdender Lichtwellenlänge zunimmt.

5.1.4 Massenabsorptionsquerschnitt

Die Abbildungen 8-10 stellen den experimentell bestimmten Wert des Massenabsorptionsquerschnitts der von HES und von CAST erzeugten Aerosolteilchen in Abhängigkeit des EC/TC-Verhältnisses bei Lichtwellenlängen von 467 nm, 530 nm und 660 nm dar.

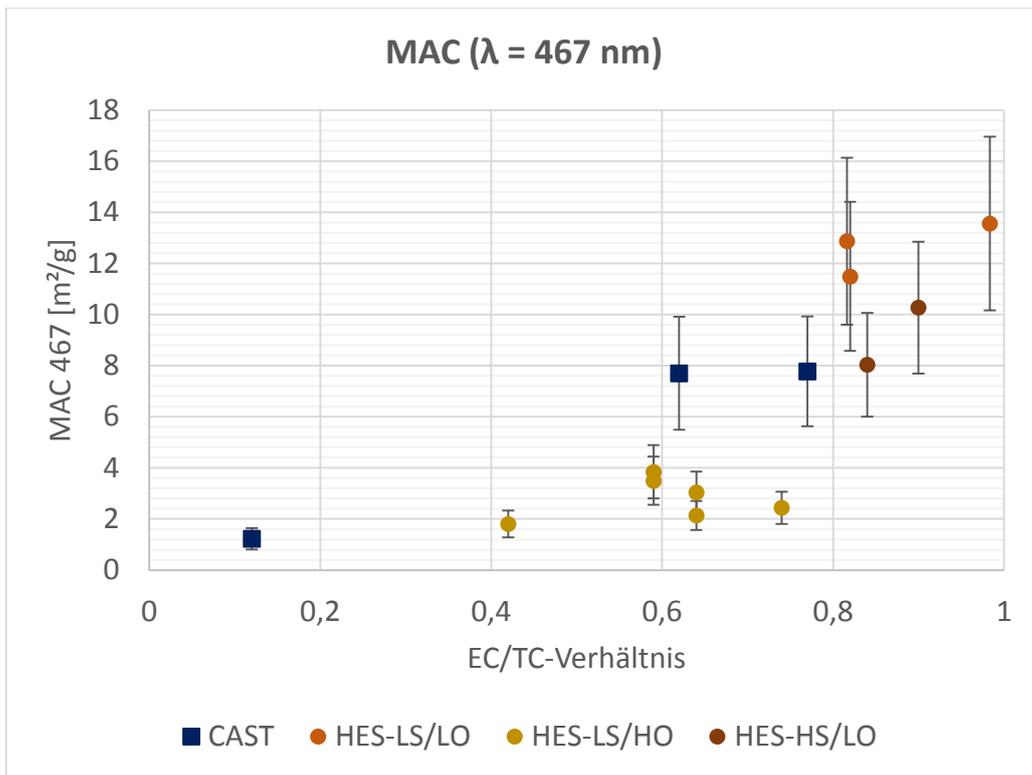


Abbildung 8: Massenabsorptionsquerschnitt bei 467 nm

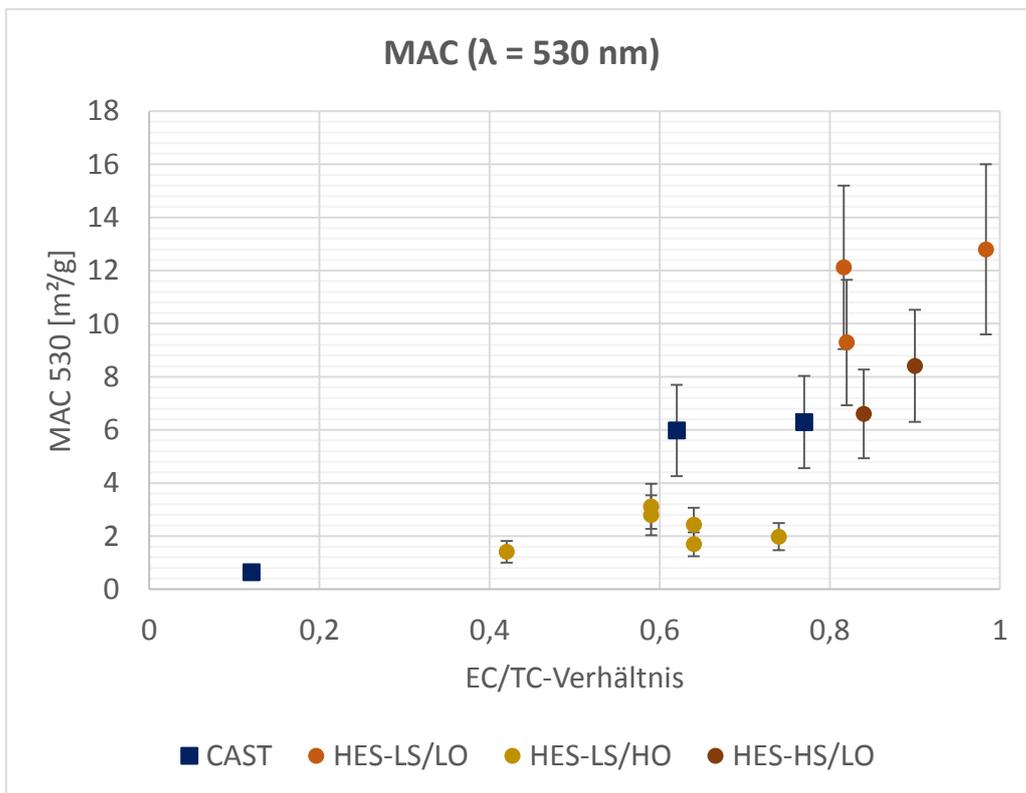


Abbildung 9: Massenabsorptionsquerschnitt bei 530 nm

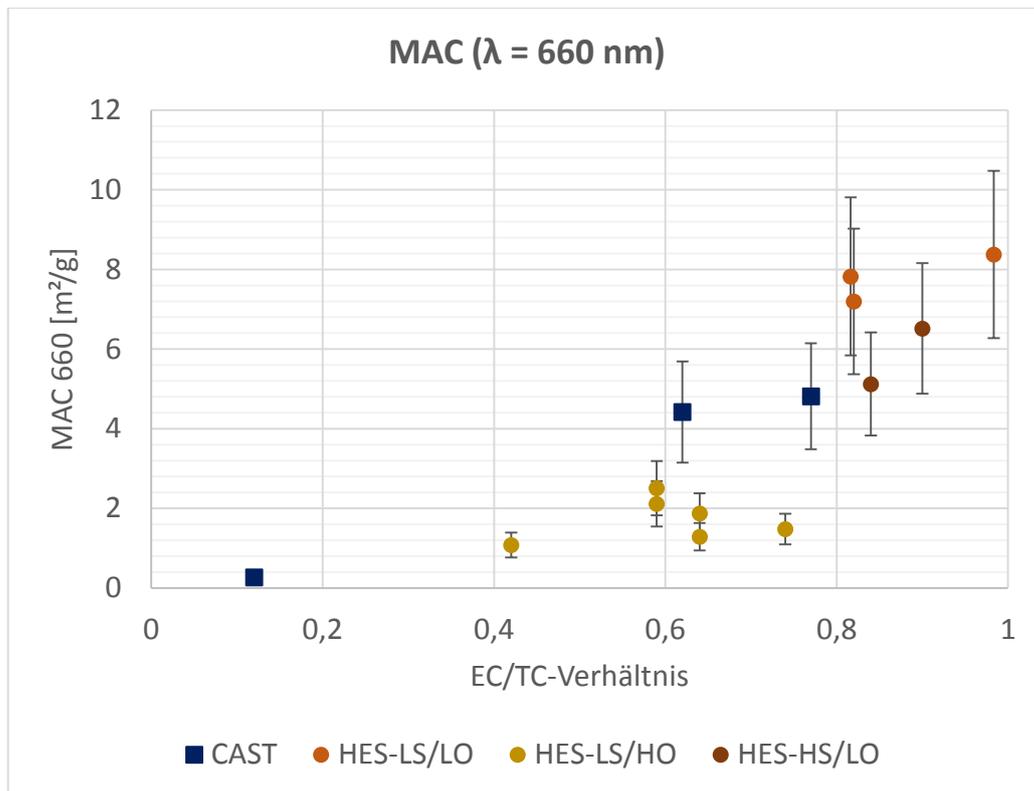


Abbildung 10: Massenabsorptionsquerschnitt bei 660 nm

In Abbildung 8-10 ist zu sehen, dass der Massenabsorptionsquerschnitt der Aero-solteilchen aus beiden Verbrennungsquellen mit größer werdendem EC/TC-Verhältnis zunimmt und bei einer Wellenlänge von 530 nm liegt er für Teilchen mit EC/TC > 0.8 zwischen 6.6 und 12.8 m²/g. Je größer der Anteil an schwarzem Kohlenstoff, desto stärker ist die Massen-spezifische Absorption eines Stoffes. Weiters ist zu sehen, dass der Massenabsorptionsquerschnitt zunimmt, wenn die Wellenlänge des einfallenden Lichts abnimmt.

Betrachtet man nur die MAC-Werte der von HES erzeugten Teilchen, so sieht man, dass die bei der LS/HO-Einstellung erzeugten Teilchen viel schwächer absorbieren (MAC = 1.4 – 3.1 m²/g bei 530 nm) als die Teilchen der LS/LO- und HS/LO-Einstellung (MAC = 6.6 – 12.8 m²/g bei 530 nm). Aus den Betriebsbedingungen der drei Einstellungen (siehe Tabelle 1) ist herauszulesen, dass die Teilchen bei der LS/HO-Einstellung (T = 400 K, p = 350 kPa) bei viel kleinerer Temperatur und kleinerem Druck erzeugt wurden als die Teilchen bei der LS/LO- (T = 566 K, p = 705 kPa) und HS/LO-Einstellung (T = 660 K, p = 1000 kPa) und sie könnten daher eine andere Struktur besitzen. Rußteilchen die bei niedriger Temperatur und kleinem Druck erzeugt werden, nehmen oft Strukturen an, die der von amorphem Kohlenstoff sehr ähnlich sind und daher eine große Anzahl an ungeordneten sp²- und sp³-gebundenen Kohlenstoffatomen besitzen (Bond und Bergstrom, 2006). Solche Teilchen absorbieren schwächer als Rußteilchen die bei hoher Temperatur und bei hohem Druck erzeugt wurden, da diese eine Graphit-ähnlichere Struktur aufweisen (Andreae und Gelencser, 2006).

Vergleicht man die MAC-Werte der von CAST erzeugten Aerosolteilchen der Einstellung 1 (EC/TC = 0.77) und 2 (EC/TC = 0.62) mit den MAC-Werten der HES-Teilchen mit ähnlichem EC/TC-Verhältnis (das sind die Teilchen der bei LS/HO-Einstellung), so sieht man, dass die Werte der CAST-Teilchen weit über den Werten der HES Teilchen liegen (Abweichungen um einen Faktor 2.5 bzw 3.2 bei 530 nm). Die Absorption der CAST-Teilchen scheint viel eher mit der Absorption der HES-Teilchen aus der LS/LO- und HS/LO-Einstellung vergleichbar zu sein. Dies ist noch besser zu zuerkennen, wenn man den Massenabsorptionsquerschnitt in Bezug auf die EC-Masse MAC_{EC} (anstatt der gesamten Teilchenmasse) der Aerosolteilchen untersucht:

$$MAC_{EC} = \frac{\alpha_{abs}}{MC_{EC}}$$

Die experimentell bestimmten Werte des Massenabsorptionsquerschnitts in Bezug auf die EC-Masse der von CAST und HES erzeugten Aerosole sind in Abbildung 11-13 abgebildet:

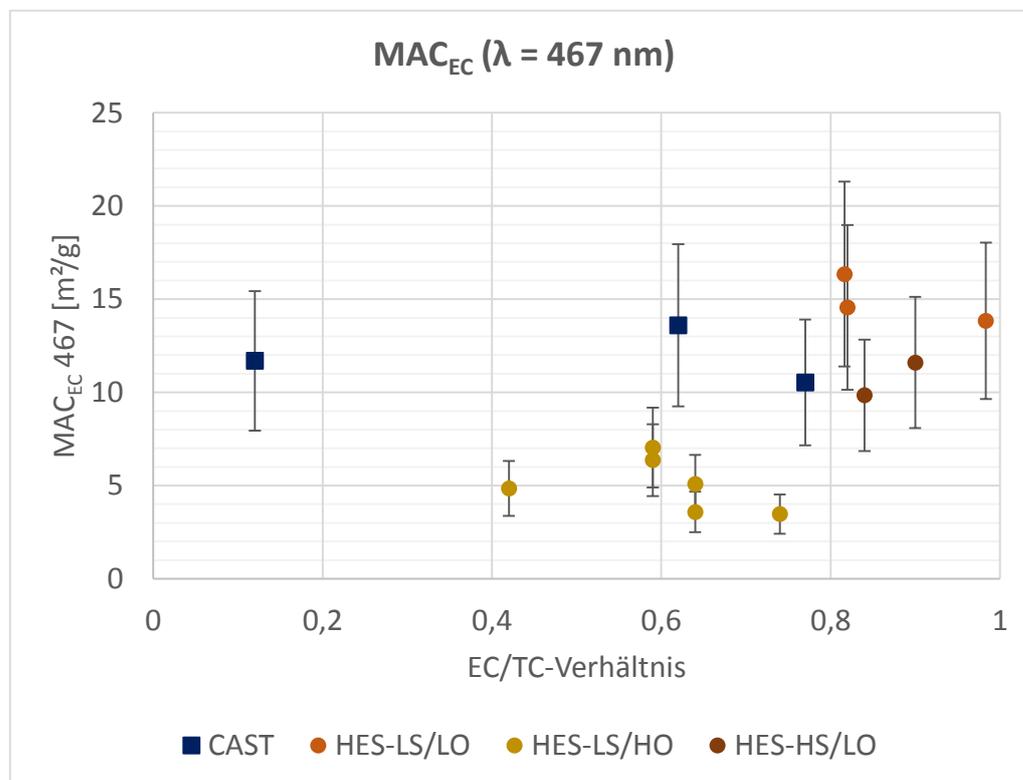


Abbildung 11: Massenabsorptionsquerschnitt in Bezug auf die EC-Masse bei 467 nm

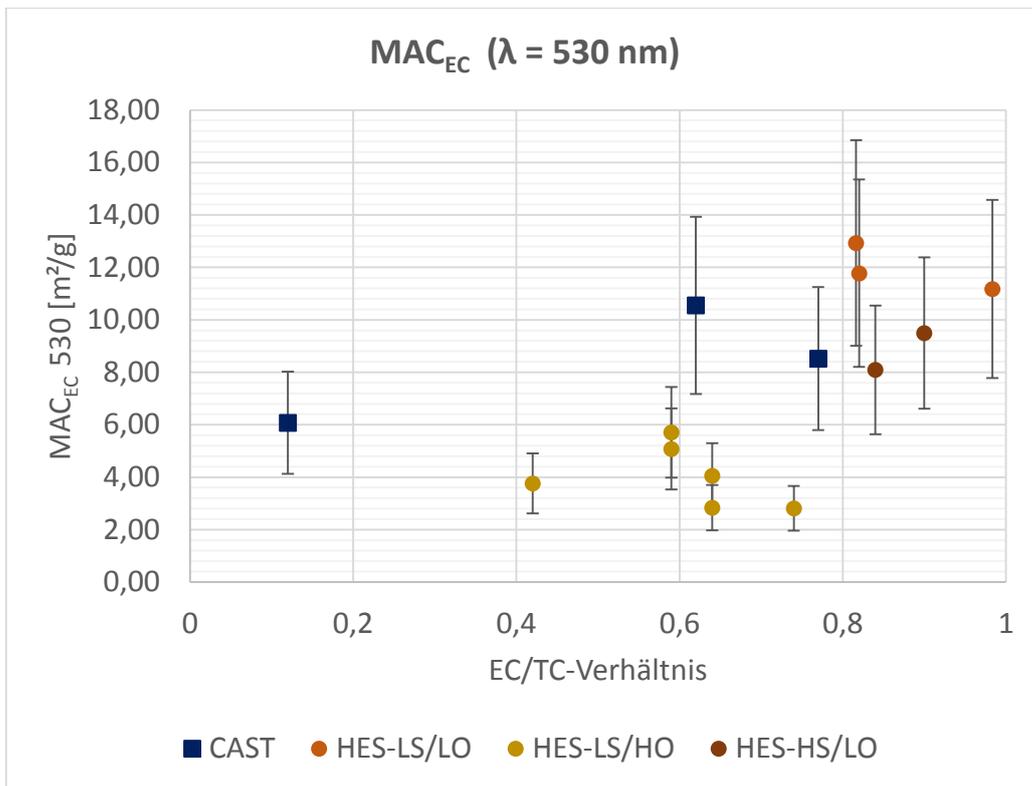


Abbildung 12: Massenabsorptionsquerschnitt in Bezug auf die EC-Masse bei 530 nm

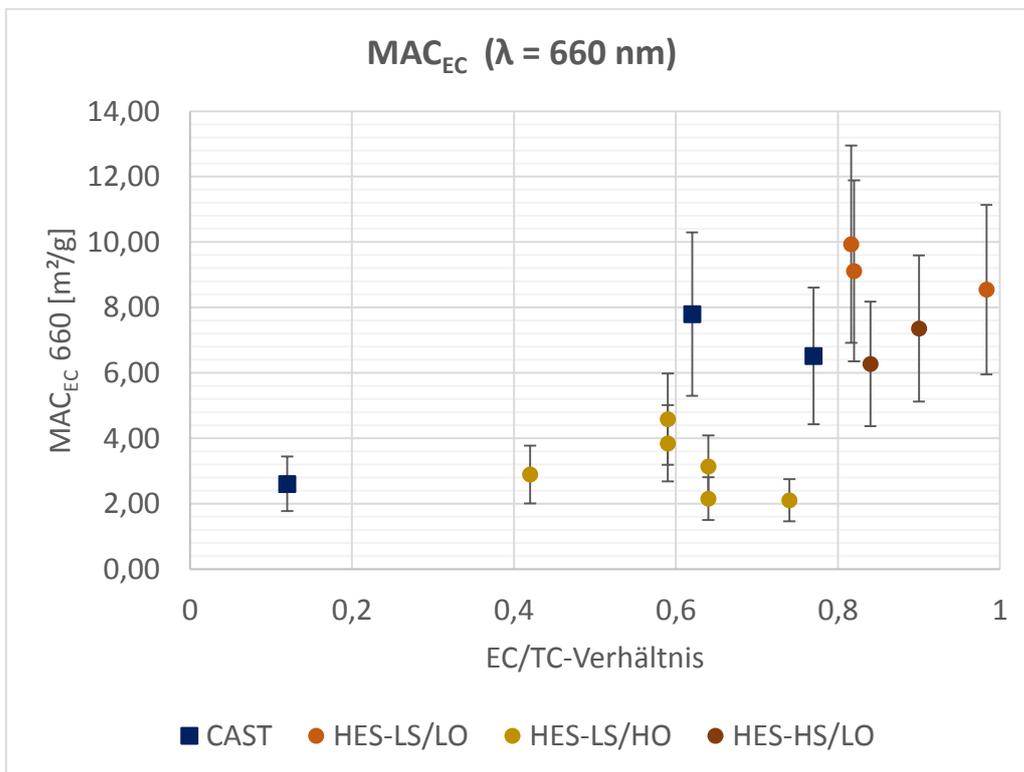


Abbildung 13: Massenabsorptionsquerschnitt in Bezug auf die EC-Masse bei 660 nm

Von diesen drei Abbildungen ist Abbildung 13 die aussagekräftigste. Sie zeigt den Massenabsorptionsquerschnitt (bezüglich EC) bei einer Lichtwellenlänge von 660 nm. Da organischer Kohlenstoff in diesem Wellenlängenbereich Licht nur wenig

absorbiert, trägt daher fast nur EC zur Absorption bei und der Absorptionskoeffizient und MAC_{EC} beschreibt daher die Absorption durch den schwarzen Kohlenstoff. Der Massenabsorptionsquerschnitt in Bezug auf EC ist damit vollkommen unabhängig vom organischen Kohlenstoff im Rußteilchen und sollte auch unabhängig vom EC/TC-Verhältnis sein. Wie man in Abbildung 13 sieht, liegt der Wert des Massenabsorptionsquerschnitts (bezüglich EC) der von CAST erzeugten Teilchen genau im Bereich der MAC_{EC} -Werte der HES-Teilchen, die bei der LS/LO- und HS/LO-Einstellung erzeugt wurden (Abweichungen zwischen 6% und 34%). Die Absorption durch EC ist bei den HES-Teilchen der LS/HO-Einstellung kleiner und eher mit der Absorption der CAST-Teilchen der Einstellung 3 zu vergleichen.

Abbildung 11 und 12 zeigen die experimentell bestimmten MAC_{EC} -Werte bei einer Lichtwellenlänge von 467 nm und 530 nm. In diesen Wellenlängenbereichen trägt auch der organische Kohlenstoff zur Absorption bei. Dies sieht man besonders am MAC_{EC} -Datenpunkt der von CAST bei Einstellung 3 erzeugten Aerosolteilchen - ganz links in den Abbildungen – welcher mit kleiner werdender Lichtwellenlänge stark ansteigt.

5.2 VERGLEICH DER EXPERIMENTELLEN WERTE MIT THEORETISCHEN BERECHNUNGEN

5.2.1 Angströmxponent für Absorption

In Abbildung 14 sind die experimentell und theoretisch bestimmten Werte für den Angströmxponenten für Absorption der von HES erzeugten Aerosolteilchen für Lichtwellenlängen von 467 nm und 660 nm als Funktion des EC/TC-Verhältnisses aufgetragen. Kreise repräsentieren die experimentellen Werte, die schwarzen Kreuze repräsentieren die Ergebnisse der RDG-Modellierungen und die grünen Dreiecke stellen die Ergebnisse der Mieberechnungen dar.

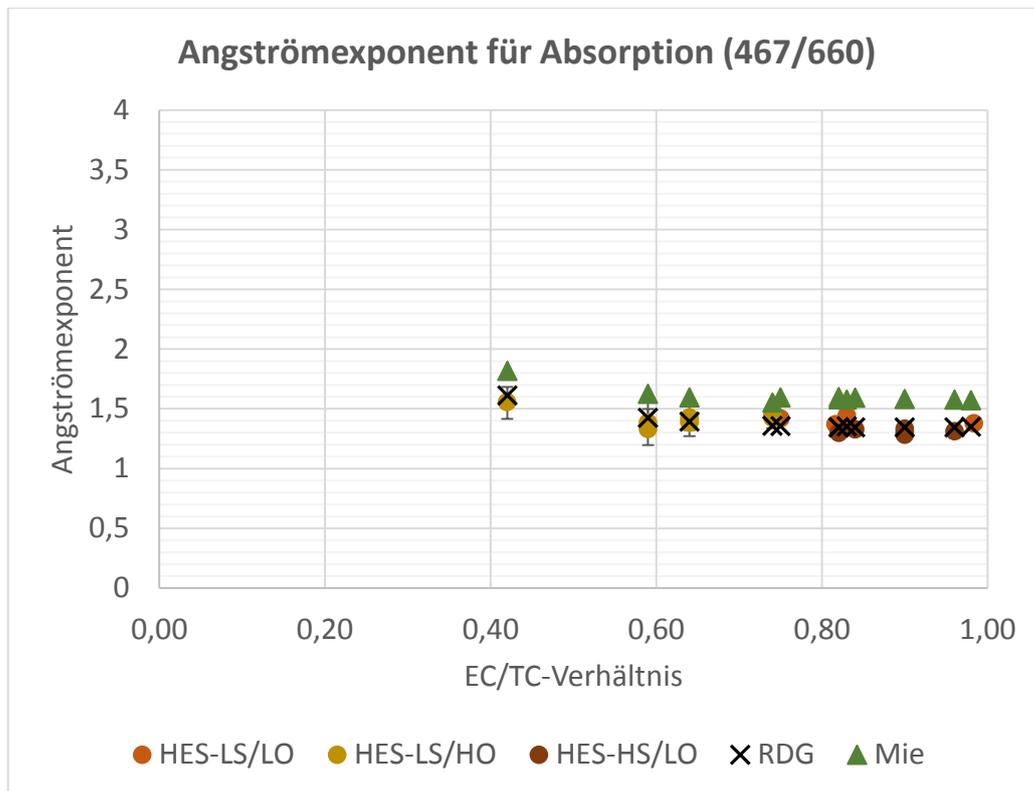


Abbildung 14: Angströmxponent für Absorption - HES

Abbildung 14 zeigt, dass die RDG-Theorie die experimentellen Ergebnisse des Angströmxponenten für Absorption über alle Einstellungen und bei allen EC/TC-Verhältnissen mit Abweichungen $< 7\%$ sehr gut reproduzieren kann. Auch die Mietheorie liefert sehr gute Ergebnisse, welche allerdings leicht über den experimentellen Werten liegen (Abweichungen $< 23\%$).

Vergleich mit den Auswertungen zum CAST (Kim et al. 2015):

In der Arbeit von Kim et al. (2015) wurden die optischen Eigenschaften der von CAST erzeugten Aerosolteilchen mit der RDG- und der Mietheorie modelliert und mit den experimentellen Werten verglichen.

Abbildung 15 zeigt die modellierten Werte des Angströmxponenten für Absorption der von CAST erzeugten Aerosolteilchen zwischen 467 nm und 660 nm aus der Arbeit von Kim et al. (2015), im Vergleich zu den Ergebnissen dieser Arbeit. Volle Vierecke stehen für die experimentellen Ergebnisse, während die hohlen Dreiecke und die hohlen Kreise die Modellierungen mit der Mietheorie und der RDG-Theorie repräsentieren.

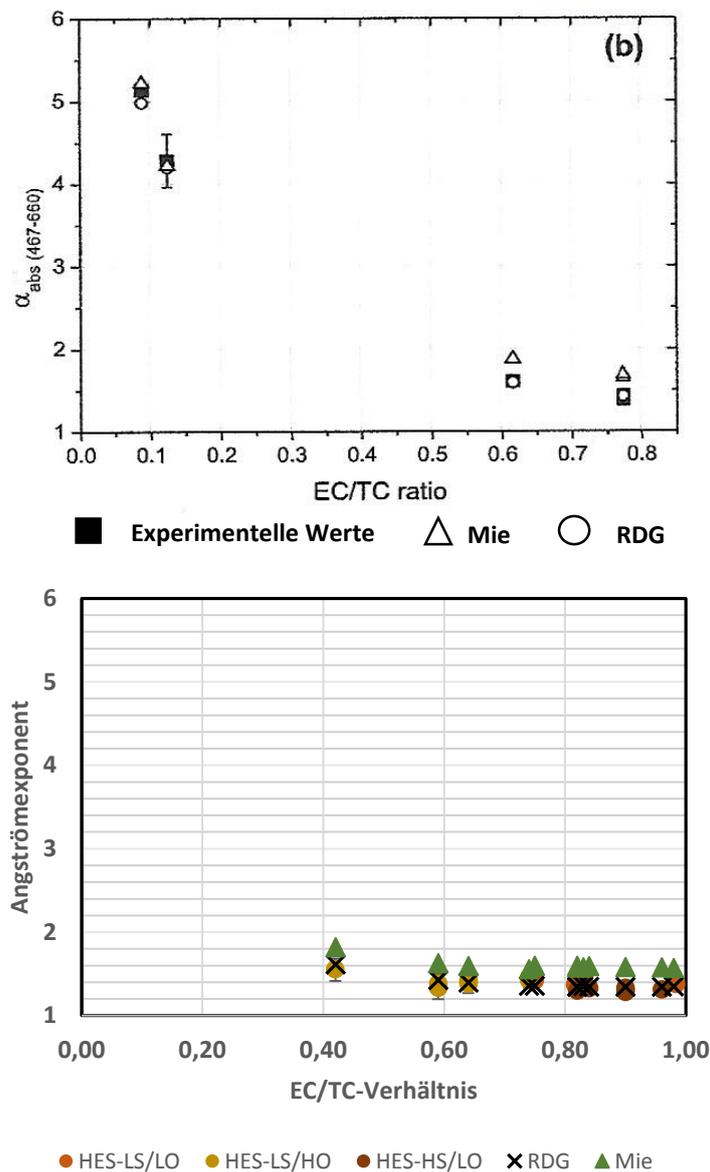


Abbildung 15: Angströmexponent für Absorption - CAST (Kim et al. 2015) und HES im Vergleich

Die Modellierungen zum Angströmexponenten für Absorption von Kim et al. (2015) zeigen die gleichen Ergebnisse wie die Modellierungen in dieser Masterarbeit: Die Mietheorie und die RDG-Theorie können die experimentellen Werte bei allen EC/TC-Verhältnissen der Teilchen gut wiedergeben. Bei Partikeln mit einem großen Anteil an EC kommen die RDG-Modellierungen noch eine Spur besser an die experimentellen Ergebnisse heran als die Mie-Modellierungen deren Werte leicht über den experimentellen Werten liegen.

5.2.2 Angströmexponent für Streuung

Abbildung 16 zeigt die modellierten und experimentell bestimmten Werte des Angströmexponenten für Streuung der vom HES generierten Aerosolteilchen.

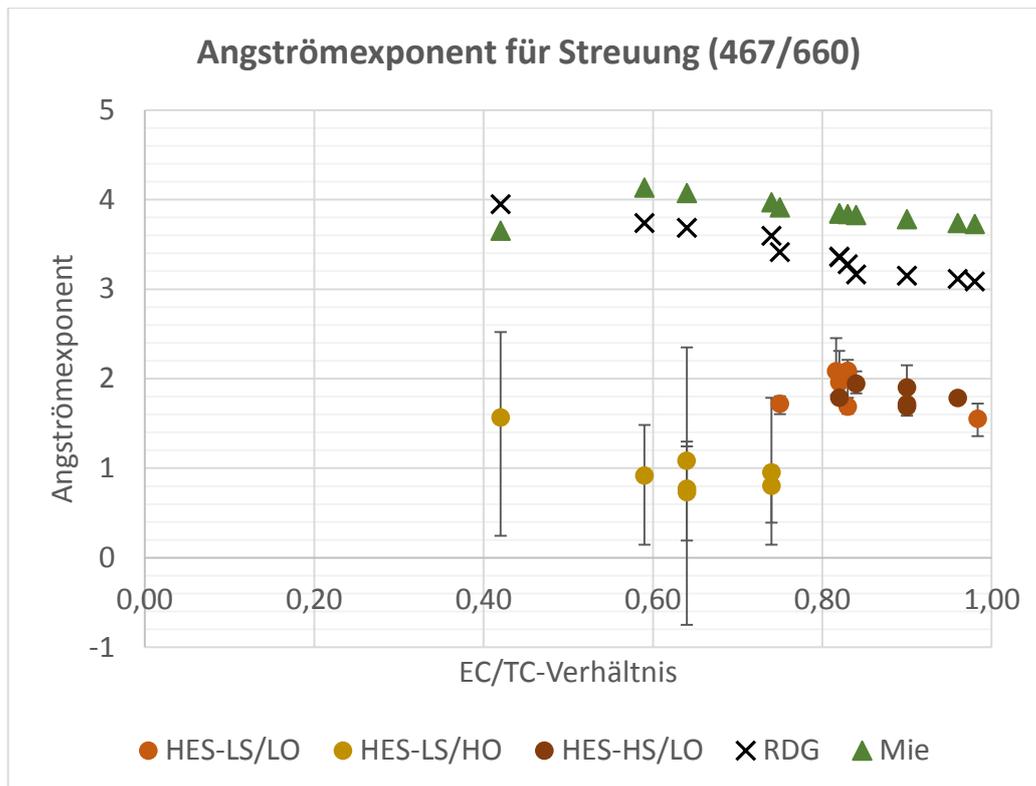


Abbildung 16: Angströmxponent für Streuung - HES

Die experimentellen Ergebnisse für den Angströmxponenten für Streuung können weder von der Mietheorie (Abweichungen bis zu einem Faktor 5.5), noch von der RDG-Theorie (Abweichungen bis zu einem Faktor 5.0) reproduziert werden. Die theoretisch modellierten Werte überschätzen die experimentellen Beobachtungen bei allen Einstellungen und EC/TC-Verhältnissen. Mit Ausnahme des Datenpunkts bei einem EC/TC-Verhältnis von 0.42 kommt die RDG-Theorie etwas besser an die experimentell bestimmten Werte heran als die Mietheorie. Dies ist besonders stark ab einem EC/TC-Verhältnis über 0.8 zu sehen (Abweichungen RDG-Theorie: 57% - 98%; Mietheorie: 83% - 140%), da hier die Teilchen fast ausschließlich aus schwarzem Kohlenstoff bestehen und eine Aggregat-ähnliche Struktur besitzen. Die RDG-Theorie geht von Aggregaten aus und kommt daher bei hohem EC-Anteil näher an die experimentellen Ergebnisse heran, als die Mietheorie, die von kugelförmigen Teilchen ausgeht.

Der Grund dafür, dass die theoretischen Modellierungen an die experimentellen Ergebnisse der Absorption gut herankommen, aber bei der Streuung stark von den beobachteten Werte abweichen liegt darin, dass Streuung ein sehr komplexer Vorgang ist, der von vielen Faktoren abhängig ist. Während die Absorption hauptsächlich vom Teilchenmaterial und Teilchenvolumen abhängt, spielen bei der Streuung auch die Größe und Form der Teilchen eine wichtige Rolle (Kim et al. 2015).

Die Mietheorie kann die Streuung an den von HES erzeugten aggregatförmigen Teilchen nicht gut wiedergeben, weil sie von kugelförmigen Partikeln ausgeht. Je

größer der EC-Anteil in diesen Teilchen, desto mehr unterscheiden sich ihre Formen von der einer Kugel (siehe Bild 4 bei Kim et al. 2015) und die Ergebnisse der Mietheorie entfernen sich immer mehr von den experimentellen Ergebnissen.

Auch die RDG-Theorie überschätzt den beobachteten Wert des Angströmxponenten für Streuung. Eine mögliche Fehlerquelle ist, dass die RDG-Theorie Mehrfachstreuung vernachlässigt. Da die von HES erzeugten Teilchen eine fraktale Dimension von 1.84 und einen „Phase-Shift-Parameter“ kleiner 1 besitzen, sollte die Vernachlässigung der Mehrfachstreuung allerdings nur zu einem Fehler von maximal 10% führen. Eine weitere Fehlerquelle betrifft die Größe der Monomere. Die Größenverteilung der Monomer-Partikel ist nicht in die Modellierung einberechnet worden, sondern es wurde angenommen, dass alle Monomere gleich groß sind und einen Radius von 5 nm besitzen. Kim et al. (2015) zeigen, dass der Streuquerschnitt sehr sensibel auf Änderungen der Monomere-Größe ist. Eine weitere Unsicherheit liegt in der Umrechnung des Mobilitätsradius in den „radius of gyration“, da der Umrechnungsfaktor selbst fehlerbehaftet ist (Sorensen et al. 2001).

Vergleich mit den Auswertungen zum CAST (Kim et al. 2015):

In Abbildung 17 sind die von Kim (et al. 2015) modellierten Werte des Angströmxponenten für Streuung durch die von CAST generierten Aerosolteilchen im Vergleich zu den experimentell bestimmten Werten und im Vergleich zu den Modellierungen dieser Arbeit abgebildet.

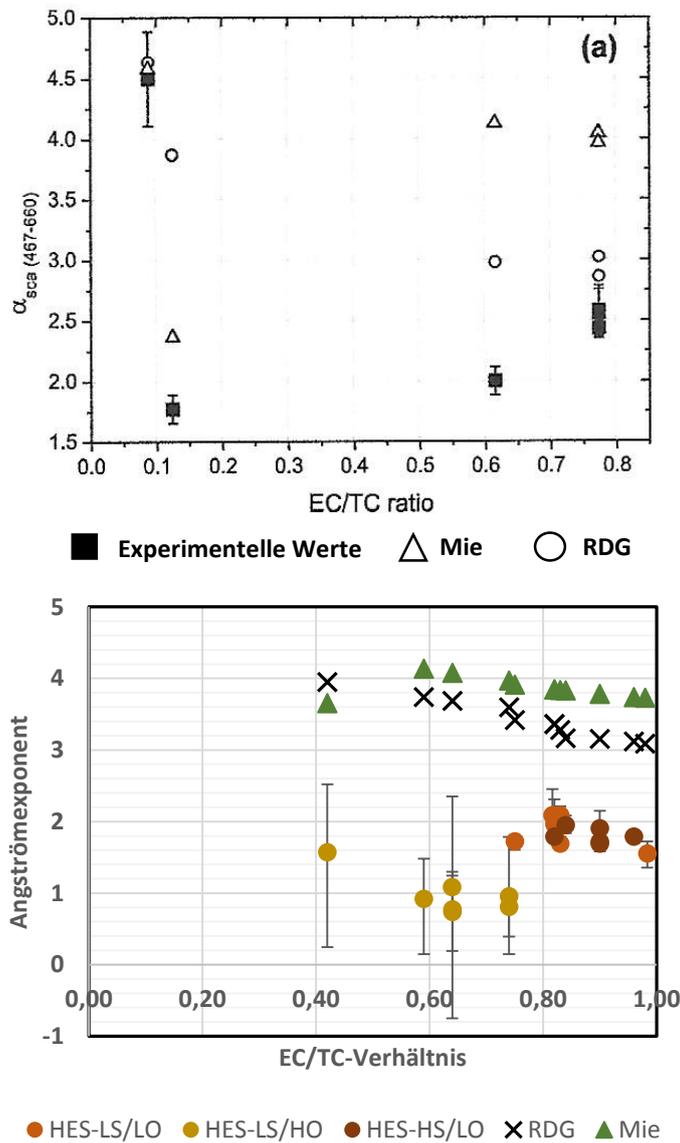


Abbildung 17: Angströmexponent für Streuung - CAST (Kim et al. 2015) und HES im Vergleich

Auch in Bezug auf den Angströmexponent für Streuung zeigen die Modellierungen von Kim (et al. 2015) und die Modellierungen aus dieser Masterarbeit ähnliche Ergebnisse: Auch in Abbildung 17 kann man sehen, dass weder die Mietheorie noch die RDG-Theorie die experimentellen Ergebnisse des Angströmexponenten für Streuung wiedergeben können. Auch bei den von CAST erzeugten Aerosolteilchen kommt die RDG-Theorie bei Teilchen mit großem EC/TC-Verhältnis besser an die experimentellen Werte heran als die Mietheorie, da diese Teilchen eine Aggregat-förmige Struktur besitzen.

5.2.3 Einfachstreuabedo

In Abbildung 18 sind die experimentell und theoretisch bestimmten Werte für den Einfachstreuabedo der von HES erzeugten Aerosolteilchen bei einer Lichtwellenlänge von 530 nm als Funktion des EC/TC-Verhältnisses aufgetragen.

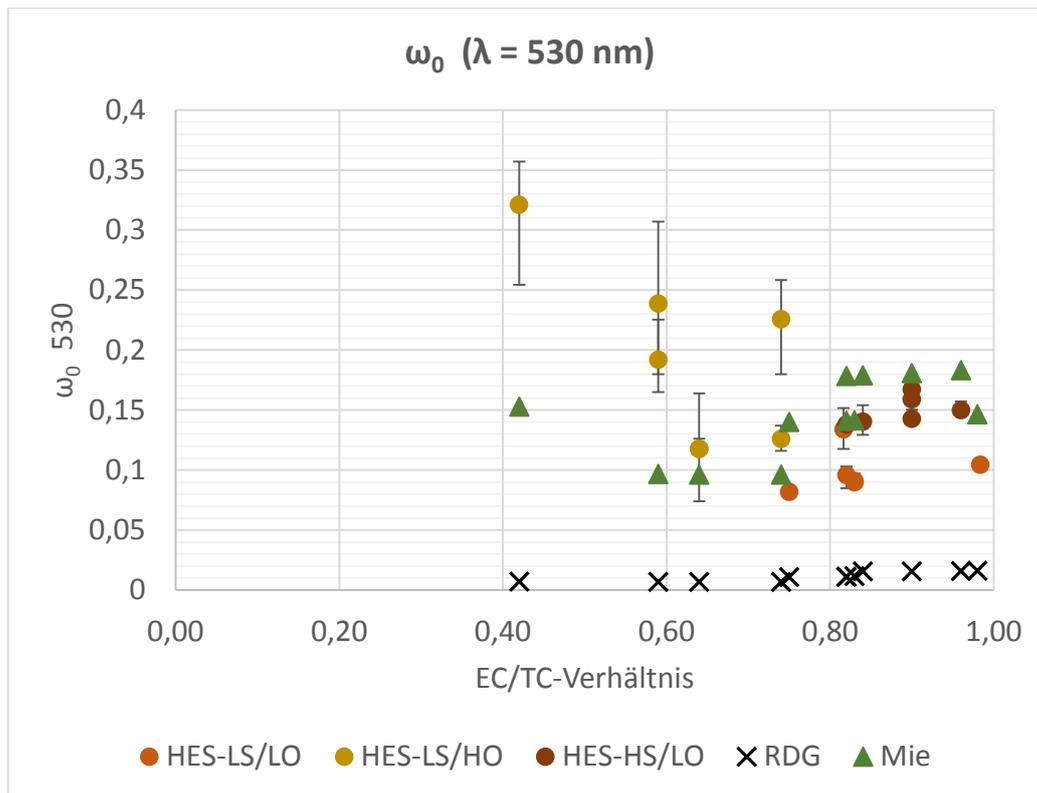


Abbildung 18: Einfachstreuabedo bei 530 nm - HES

In Abbildung 18 ist zu erkennen, dass die mit der RDG-Theorie berechneten Werte die experimentellen Ergebnisse für die Einfachstreuabedo bei 530 nm nicht wiedergeben können, da sie weit unter diesen liegen. Die Mietheorie kommt bei Teilchen mit hohem EC/TC-Verhältnis ganz gut an die experimentellen Ergebnisse heran, wobei es so scheint, als ob die berechneten Werte bei Teilchen mit einem EC-Anteil > 0.8 um einen Faktor von ungefähr 1.5 zu den experimentellen Werten verschoben sind. Bei Teilchen mit niedrigem EC-Anteil unterschätzt die Mietheorie die experimentell bestimmten Werte.

In die Berechnung der Einfachstreuabedo fließen sowohl Absorption als auch Streuung ein. Absorption kann gut und Streuung nicht gut mit der Mietheorie modelliert werden, daher können die Mieberechnungen in dem Bereich wo Streuung dominiert (bei Teilchen mit kleinem EC/TC-Verhältnis) die experimentellen Ergebnisse nicht wiedergeben, kommen aber in dem Bereich wo Absorption dominiert (Teilchen mit großem EC/TC-Verhältnis) ganz gut an die experimentellen Werte heran.

Abbildung 19 und 20 zeigen die experimentellen und modellierten Werte für die Einfachstreuabedo der von HES erzeugten Teilchen bei einer Lichtwellenlänge von 467 nm und 660 nm.

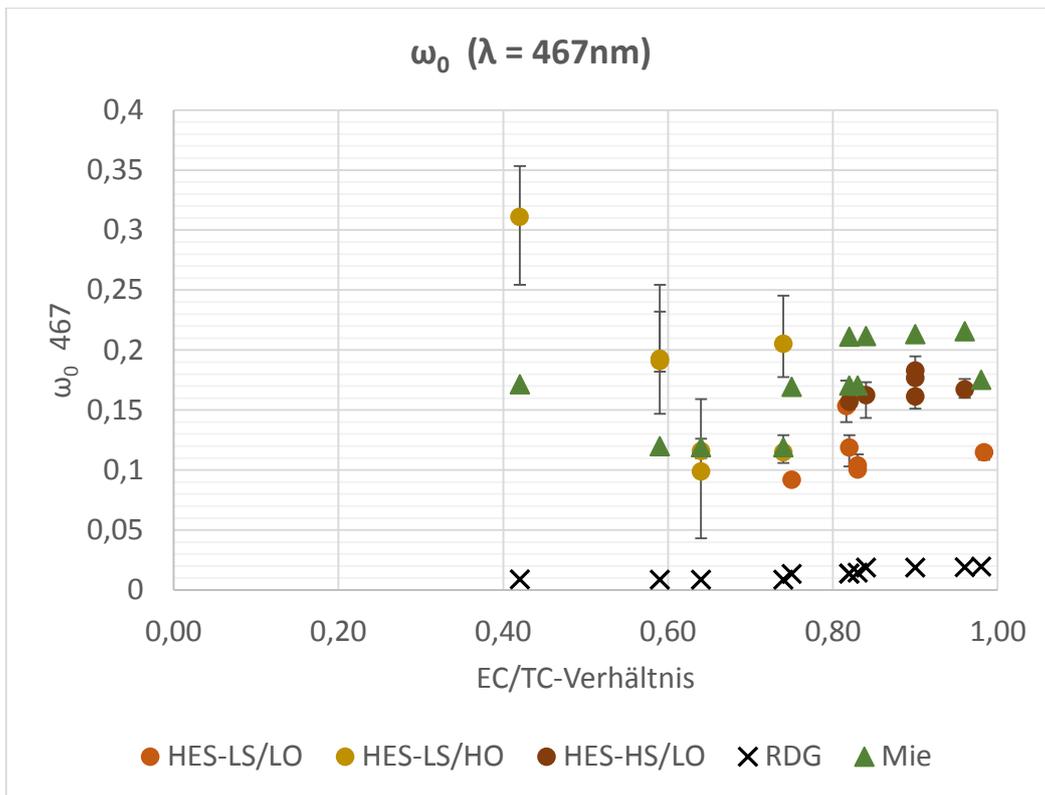


Abbildung 19: Einfachstreuabedo bei 467 nm - HES

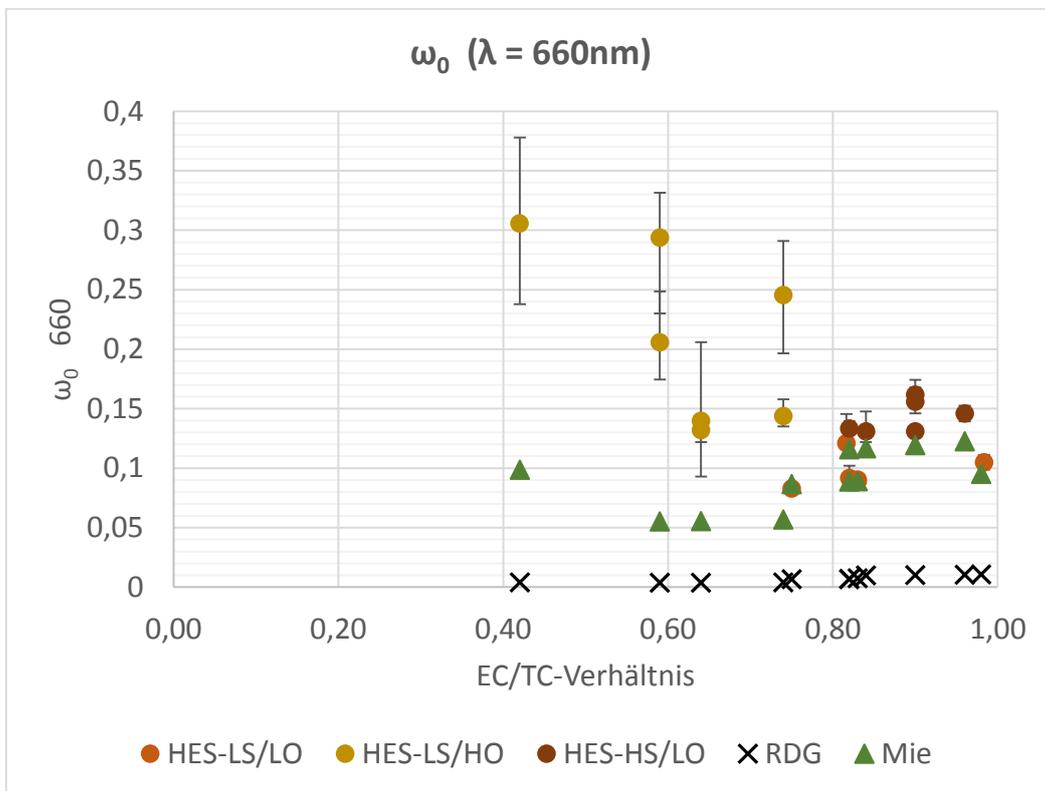


Abbildung 20: Einfachstreuabedo bei 660 nm - HES

Abbildung 19 und 20 zeigen ein ähnliches Bild wie Abbildung 18: Die mit der RDG-Theorie bestimmten Werte liegen weit unter den experimentellen Werten und die mit der Mietheorie berechneten Werte kommen bei hohem EC/TC-Verhältnis gut

an die experimentellen Ergebnisse heran, überschätzen diese allerdings bei Teilchen mit kleinerem EC-Anteil.

Bei einer Lichtwellenlänge von 660 nm kommen die Mieberechnungen den experimentellen Werten bei Teilchen mit einem EC-Anteil über 0.75 noch näher als bei 530 nm oder 467 nm.

Vergleich mit den Auswertungen zum CAST (Kim et al. 2015):

Abbildung 21 zeigt die in der Arbeit von Kim et al. (2015) modellierten Werte der Einfachstreueralbedo (ω_{530}) der CAST-Teilchen im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen und im Vergleich zu den Modellierungen dieser Arbeit.

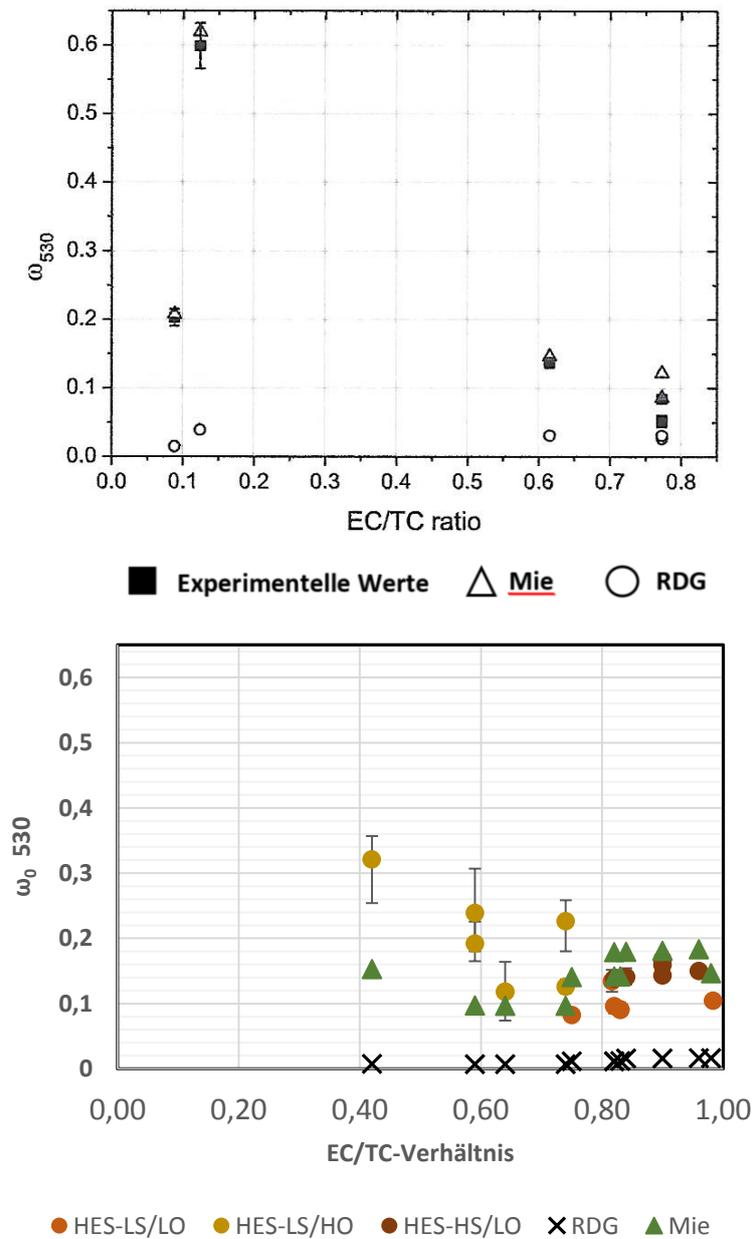


Abbildung 21: Einfachstreueralbedo bei 530 nm - CAST (Kim et al. 2015) und HES im Vergleich

Wie Abbildung 18-20, zeigt Abbildung 21, dass die RDG-Theorie die Werte der Einfachstreuung nicht reproduzieren kann. Während die Modellierungen dieser Masterarbeit zeigen, dass die Mietheorie nur in dem Bereich von großem EC/TC-Verhältnis ($EC/TC > 0,8$) ganz gut an die experimentellen Ergebnisse herankommt, sieht man in Abbildung 21, dass auch die Einfachstreuung der Teilchen mit sehr kleinem EC-Anteil ($EC/TC < 0,15$) gut von der Mietheorie wiedergegeben werden kann. Dies hat den Grund, dass die Teilchen mit großem Anteil an organischem Kohlenstoff eine fast kugelförmige Struktur besitzen.

5.2.4 Massenabsorptionsquerschnitt

Abbildungen 22-24 zeigen die mit der Mie- und RDG-Theorie modellierten Werte des Massenabsorptionsquerschnitts der von HES erzeugten Aerosolteilchen im Vergleich zu den experimentell bestimmten Werten.

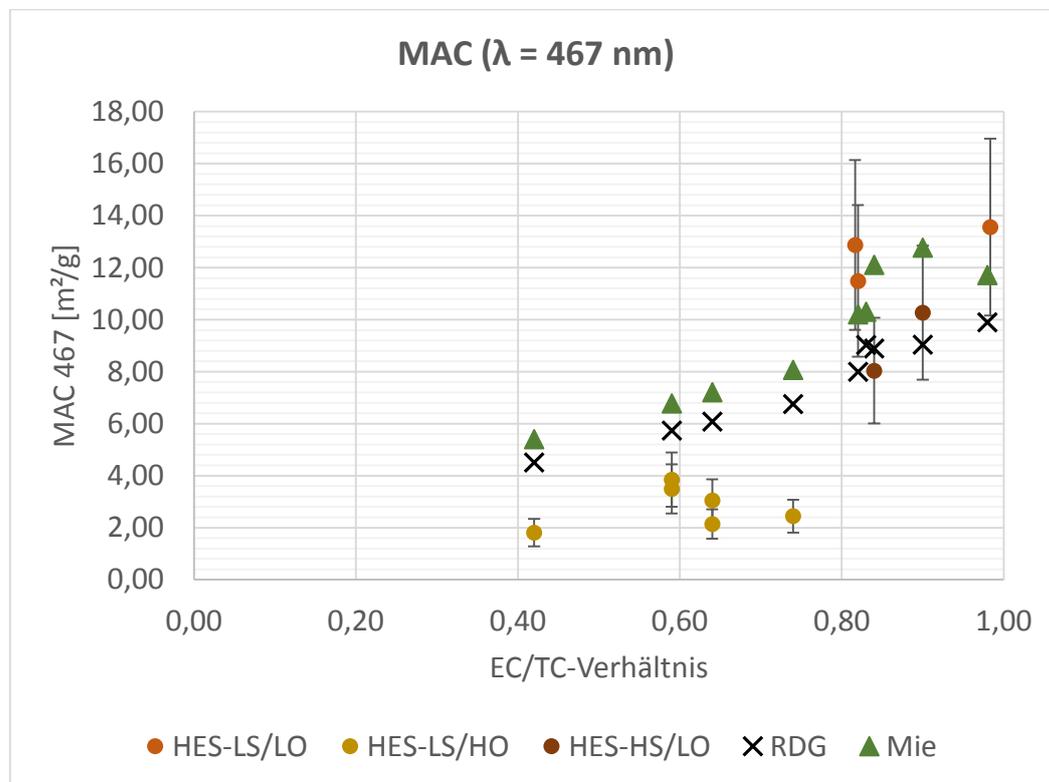


Abbildung 22: Massenabsorptionsquerschnitt bei 467 nm - HES

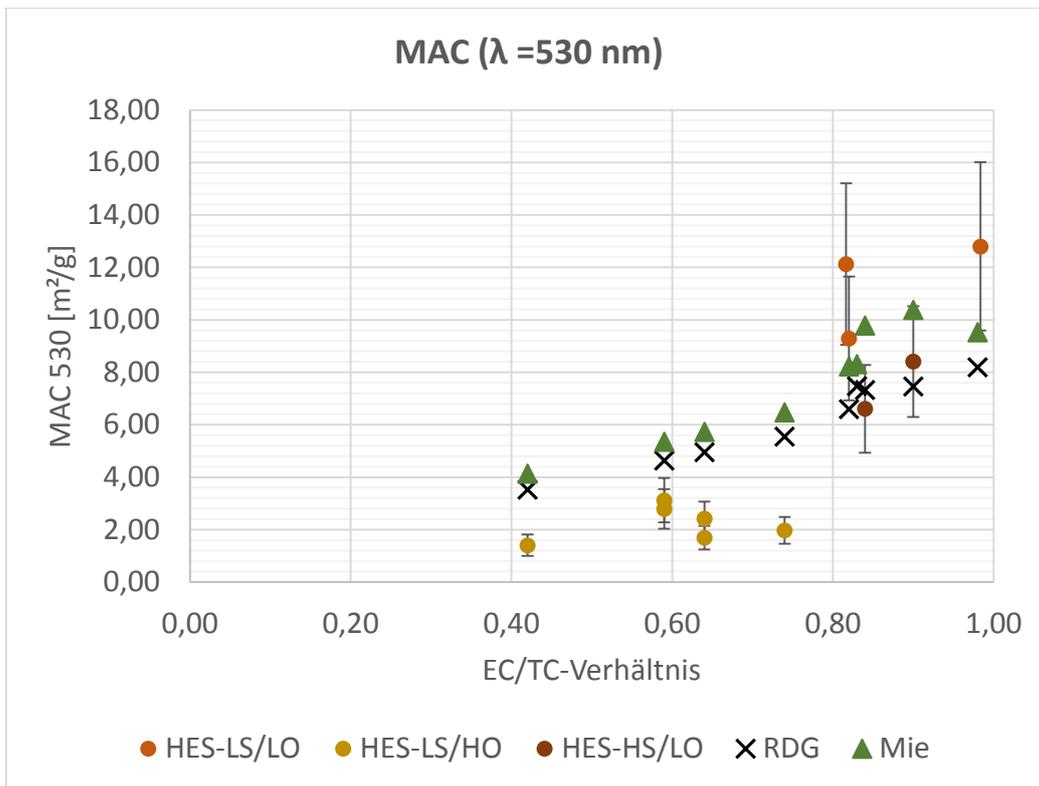


Abbildung 23: Massenabsorptionsquerschnitt bei 530 nm – HES

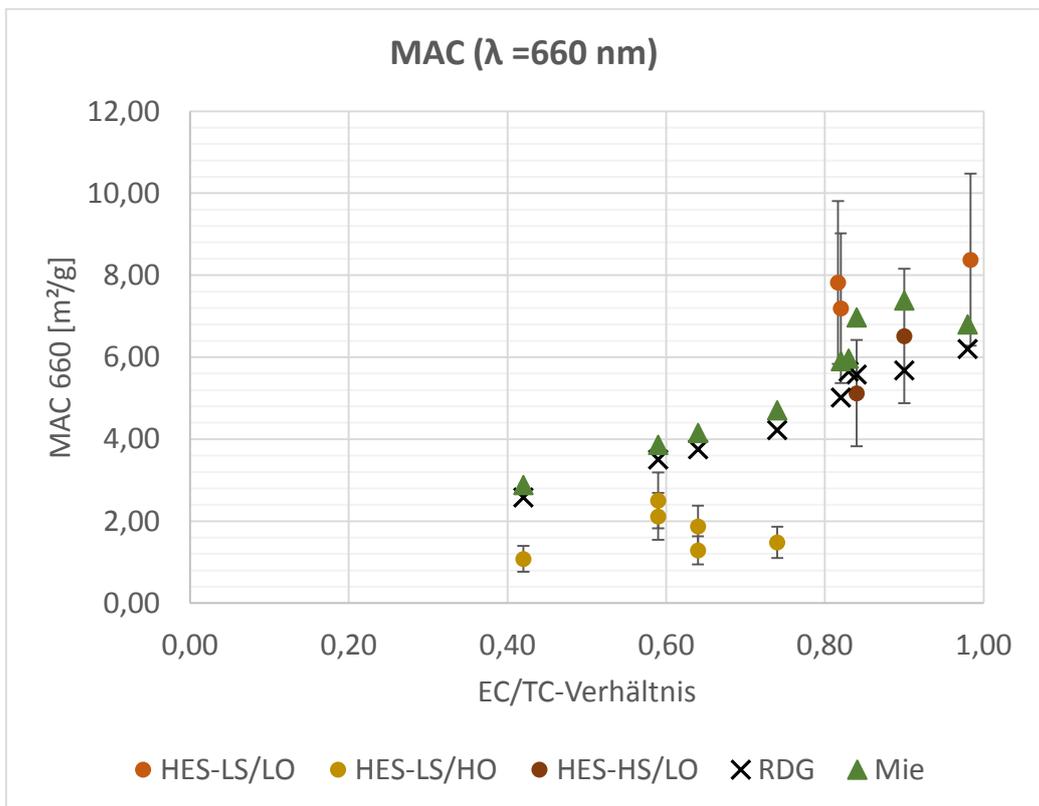


Abbildung 24: Massenabsorptionsquerschnitt bei 660 nm - HES

Wie man in Abbildung 22-44 sehen kann, kommen die mit der Mie- und RDG-Theorie modellierten Werte des Massenabsorptionsquerschnitts gut (Abweichungen

< 50 %) an die experimentellen Werte der LS/LO- und HS/LO-Einstellung heran und liegen fast alle innerhalb der Fehlergrenzen der experimentellen Datenpunkte. Die experimentellen Ergebnisse der LS/HO-Einstellung ($T = 400 \text{ K}$, $p = 350 \text{ kPa}$) können durch die theoretischen Berechnungen nicht wiedergegeben werden, da die Modellwerte bis zu einem Faktor von ungefähr 3 über den experimentell bestimmten Werten liegen. Das ist genau jene Einstellung bei der sich die Werte des Massenabsorptionsquerschnitts der HES-Teilchen von Werten der CAST-Teilchen unterscheiden (siehe Abschnitt 5.1.4). Die Werte des Massenabsorptionsquerschnitts der von HES bei Einstellung LS/HO erzeugten Aerosolteilchen können also nicht mit theoretischen Berechnungen modelliert werden und unterscheiden sich von den experimentell bestimmten Werten der CAST-Teilchen. Wie schon oben diskutiert könnte dies an den Betriebsbedingungen der LS/HO-Einstellung liegen, bei der die Aerosolteilchen bei kleinerer Temperatur und bei kleinerem Druck als bei den anderen Einstellungen erzeugt werden, was möglicherweise zu einer Teilchenstruktur führt die amorphem Kohlenstoff ähnlich ist. Dies würde zu einer geringeren Licht-Absorptionsfähigkeit der Teilchen führen, was erklären würde, dass der Massenabsorptionsquerschnitt der LS/HO-Teilchen von den theoretischen Modellierungen überschätzt wird und unter den MAC-Werten der CAST-Teilchen liegt.

Abbildungen 25-30 zeigen die experimentell ermittelten Werte des Massenabsorptionsquerschnitts für die vom CAST erzeugten Aerosole im Vergleich zu den theoretischen Modellierungen. Die Ergebnisse aus den Berechnungen mit der RDG- und Mietheorie werden als Intervall dargestellt, dessen Grenzen sich durch Benutzung des kleinsten und größten Werts der effektiven Dichte aus Tabelle 7 ergeben.

$$\text{Einstellung 1: EC/TC} = 0,77; \rho_{eff} = 0.5 - 1.0 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Einstellung 2: EC/TC} = 0,62; \rho_{eff} = 0.5 - 1.0 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{Einstellung 3: EC/TC} = 0,12; \rho_{eff} = 0.5 - 1.3 \text{ g/cm}^3$$

Abbildungen 25 und 26 vergleichen die experimentellen und modellierten Werte des MAC für eine Lichtwellenlänge von 467 nm, Abbildungen 27 und 28 für eine Lichtwellenlänge von 530 nm und Abbildungen 29 und 30 zeigen die MAC Werte für eine Wellenlänge von 660 nm.

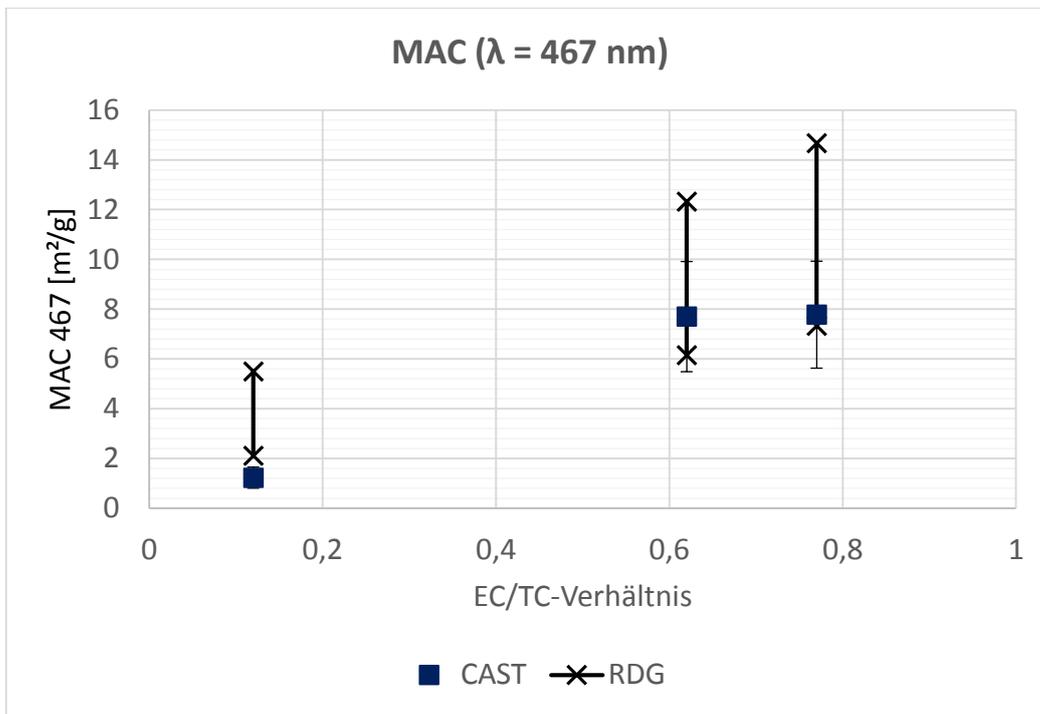


Abbildung 25: Massenabsorptionskoeffizient bei 467 nm - RDG – CAST; Die Ergebnisintervalle ergeben sich durch die Benutzung des kleinsten und größten Werts der effektiven Dichte aus Tabelle 7 bei der Modellierung: EC/TC = 0,77 und 0,62: $\rho_{eff} = 0,5 - 1,0 \text{ g/cm}^3$; EC/TC = 0,12: $\rho_{eff} = 0,5 - 1,3 \text{ g/cm}^3$

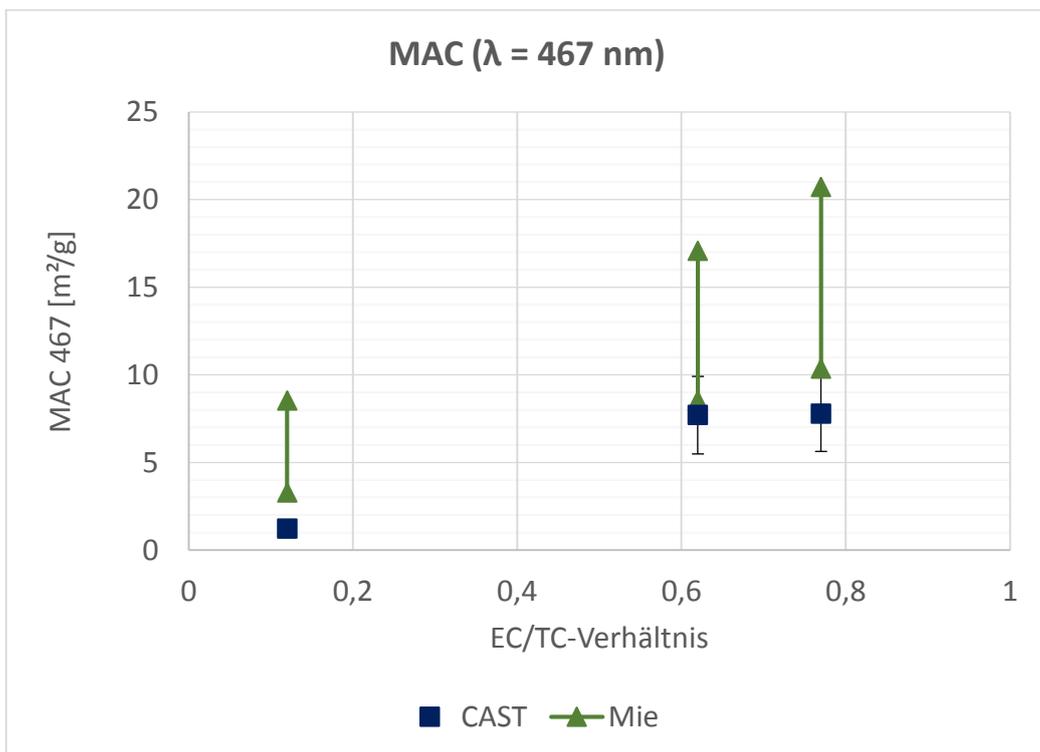


Abbildung 26: Massenabsorptionskoeffizient bei 467 nm - Mie - CAST; Die Ergebnisintervalle ergeben sich durch die Benutzung des kleinsten und größten Werts der effektiven Dichte aus Tabelle 7 bei der Modellierung: EC/TC = 0,77 und 0,62: $\rho_{eff} = 0,5 - 1,0 \text{ g/cm}^3$; EC/TC = 0,12: $\rho_{eff} = 0,5 - 1,3 \text{ g/cm}^3$

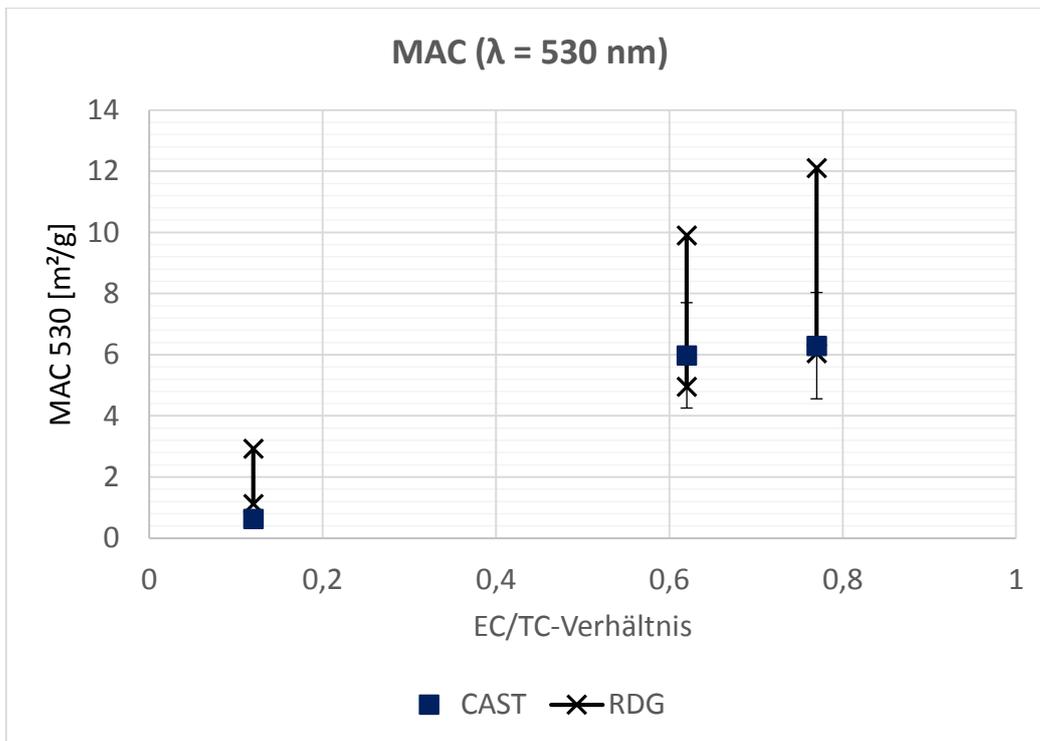


Abbildung 27: Massenabsorptionskoeffizient bei 530 nm - RDG - CAST; Die Ergebnisintervalle ergeben sich durch die Benutzung des kleinsten und größten Werts der effektiven Dichte aus Tabelle 7 bei der Modellierung: $EC/TC = 0,77$ und $0,62$: $\rho_{eff} = 0,5 - 1,0 \text{ g/cm}^3$; $EC/TC = 0,12$: $\rho_{eff} = 0,5 - 1,3 \text{ g/cm}^3$

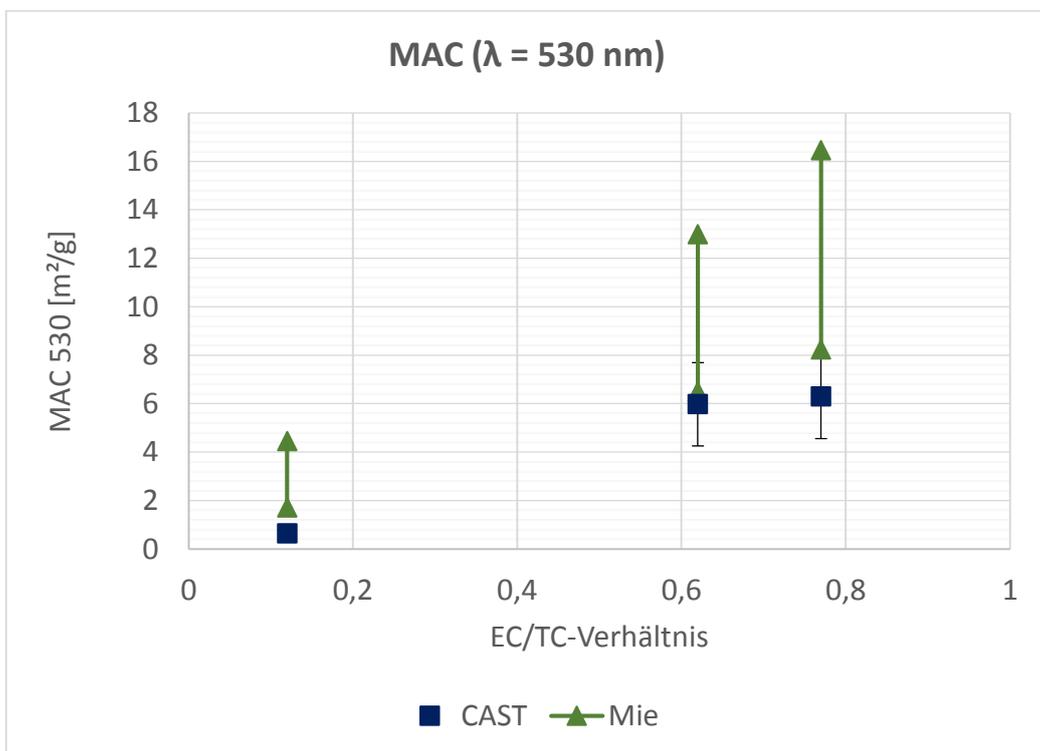


Abbildung 28: Massenabsorptionskoeffizient bei 530 nm - Mie - CAST; Die Ergebnisintervalle ergeben sich durch die Benutzung des kleinsten und größten Werts der effektiven Dichte aus Tabelle 7 bei der Modellierung: $EC/TC = 0,77$ und $0,62$: $\rho_{eff} = 0,5 - 1,0 \text{ g/cm}^3$; $EC/TC = 0,12$: $\rho_{eff} = 0,5 - 1,3 \text{ g/cm}^3$

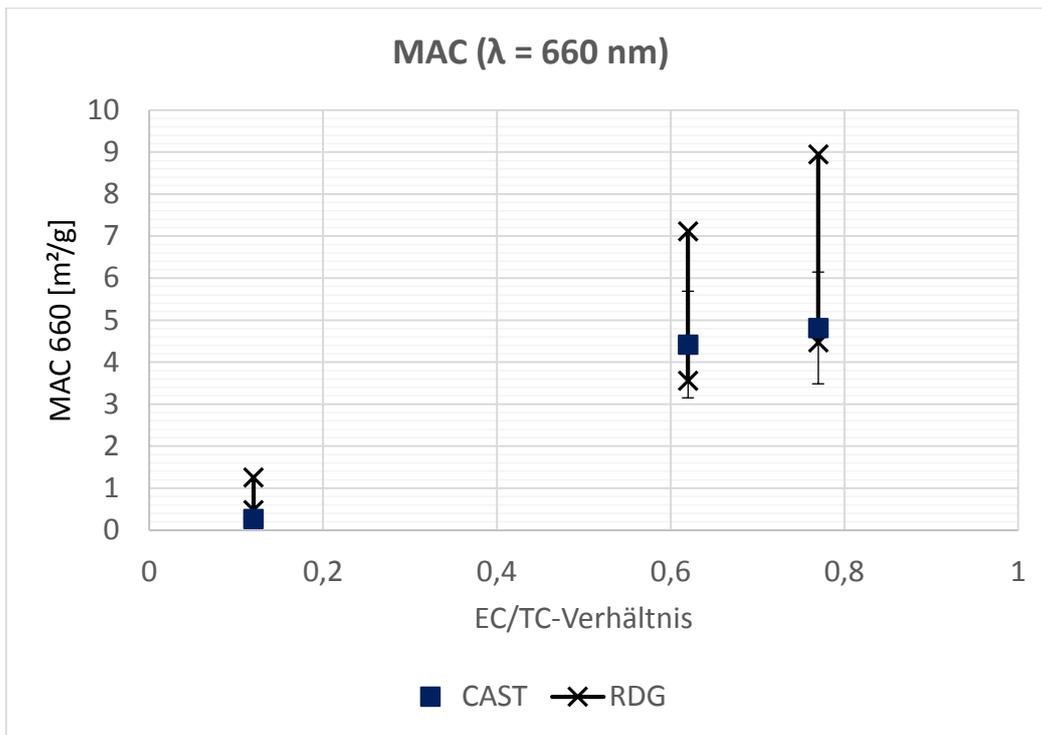


Abbildung 29: Massenabsorptionskoeffizient bei 660 nm - RDG - CAST; Die Ergebnisintervalle ergeben sich durch die Benutzung des kleinsten und größten Werts der effektiven Dichte aus Tabelle 7 bei der Modellierung: EC/TC = 0,77 und 0,62: $\rho_{eff} = 0.5 - 1.0 \text{ g/cm}^3$; EC/TC = 0,12: $\rho_{eff} = 0.5 - 1.3 \text{ g/cm}^3$

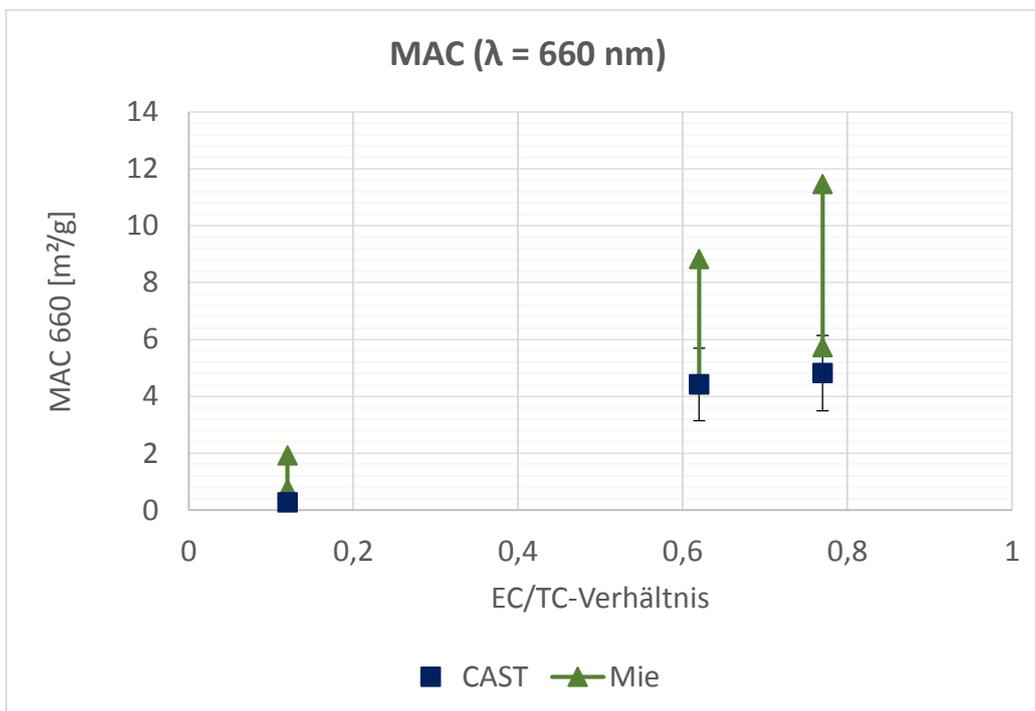


Abbildung 3014: Massenabsorptionskoeffizient bei 660 nm - Mie - CAST; Die Ergebnisintervalle ergeben sich durch die Benutzung des kleinsten und größten Werts der effektiven Dichte aus Tabelle 7 bei der Modellierung: EC/TC = 0,77 und 0,62: $\rho_{eff} = 0.5 - 1.0 \text{ g/cm}^3$; EC/TC = 0,12: $\rho_{eff} = 0.5 - 1.3 \text{ g/cm}^3$

Die theoretischen Modellierungen der MAC-Werte der von CAST erzeugten Aerosolteilchen kommen relativ gut an die experimentellen Ergebnisse heran (für Teil-

chen mit $EC/TC > 0,6$ liegen Modellwerte um weniger als 30% über den experimentellen Werten), da sich das berechnete Ergebnisintervall fast bei allen Datenpunkten mit dem Unsicherheitsintervall der experimentellen Ergebnisse überschneidet. Allein beim Datenpunkt der Einstellung 3 (bei $EC/TC = 0.12$) liegt das mit der Mietheorie berechnete Ergebnisintervall bei der Lichtwellenlänge von 467 nm und 530 nm (Abbildung 26 und 28) und das mit der RDG-Theorie berechnete Ergebnisintervall bei 467 nm (Abbildung 26) über den experimentellen Werten. Ein Grund dafür könnte sein, dass die CAST-Teilchen der Einstellung 3 hauptsächlich aus organischem Kohlenstoff bestehen und daher der berechnete MAC-Wert stark vom imaginären Brechungsindex von OC abhängig ist. Im imaginären Brechungsindex von organischem Kohlenstoff liegt allerdings eine große Unsicherheit, da unterschiedliche organische Substanzen aufgrund ihrer unterschiedlichen Struktur verschiedenen Brechungsindizes besitzen können. Man weiß allerdings, dass OC nur eine sehr geringe Absorptionsfähigkeit bei großen Lichtwellenlängen besitzt weshalb die modellierten Werte mit den experimentellen Ergebnissen der Einstellung 3 bei einer Lichtwellenlänge von 660 nm gut übereinstimmen.

Die Tatsache, dass sich die experimentellen Ergebnisse des Absorptionsquerschnitts allgemein im unteren Bereich der berechneten Ergebnisintervalle befinden, deutet darauf hin, dass die effektive Dichte der CAST-Teilchen eher bei 1.0 g/cm^3 als bei 0.5 g/cm^3 liegt.

6 ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNG

Der Untersuchung der optischen Eigenschaften der vom HES und von CAST generierten Aerosolteilchen ergibt folgende Ergebnisse:

- 1. Angströmexponent für Absorption:** Die Wellenlängenabhängigkeit der Absorption der Aerosolteilchen beider Rußgeneratoren ist fast vollkommen identisch (Abweichungen zwischen 2% und 13%), wenn man Teilchen mit ähnlichem EC-Anteil miteinander vergleicht. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Wellenlängenabhängigkeit der Absorption von Rußteilchen hauptsächlich durch den EC-Anteil bestimmt wird und unabhängig davon ist, aus welcher Aerosolquelle die Teilchen entstammen.
Der Angströmexponent für Absorption ist sowohl mit der Mietheorie als auch mit der RDG-Theorie mit Abweichungen $< 23\%$ bzw. $< 7\%$ gut modellierbar, wobei die RDG-Theorie bei Teilchen mit großem EC-Anteil noch um eine Spur besser an die experimentellen Ergebnisse herankommt als die Mietheorie, welche die experimentell bestimmten Werte überschätzt.
Die Teilchen mit sehr großem Anteil an schwarzem Kohlenstoff beider Verbrennungsquellen besitzen einen Angströmexponenten für Absorption von ungefähr 1.35, was auf eine Wellenlängenabhängigkeit des imaginären Brechungsindex von schwarzem Kohlenstoff hinweist
- 2. Angströmexponent für Streuung:** Die Wellenlängenabhängigkeit der Streuung der von CAST und der von HES erzeugten Aerosolteilchen ist ähnlich (Abweichung 33% - 85%), wobei die Werte des Angströmexponenten für Streuung der CAST-Teilchen leicht über den Werten der HES-Teilchen liegen.
Weder die Mietheorie noch die RDG-Theorie können die experimentellen Ergebnisse wiedergeben, wobei die RDG-Theorie bei Teilchen mit großem EC-Anteil etwas näher an die beobachteten Werte herankommt, als die Mietheorie.
- 3. Einfachstreueralbedo:** Die CAST- und die HES-Teilchen haben sehr ähnliche Werte in Bezug auf die Einfachstreueralbedo (Abweichungen $< 15\%$).
Die modellierten Werte der Einfachstreueralbedo kommen an die experimentellen Ergebnisse nur dort gut heran, wo die Aerosolteilchen hauptsächlich aus organischem Kohlenstoff bestehen (Kim et al. 2015) und dort wo die Teilchen fast ausschließlich schwarzen Kohlenstoff enthalten (EC/TC $< 15\%$ bzw. $> 80\%$).
- 4. Massenabsorptionsquerschnitt:** Die Werte des Massenabsorptionsquerschnitts der von CAST erzeugten Aerosolteilchen mit EC/TC > 0.6 lassen sich gut (Abweichungen zwischen 6% und 34%) mit den Werten der Teilchen vergleichen die bei der LS/LO- bzw. HS/LO-Einstellung von HES erzeugt werden, liegen allerdings weit (bis zu einem Faktor 3.2) über den Werten der Aerosolteilchen der LS/HO-Einstellung, bei der die Teilchen unter kleinerem Druck und kleinerer Temperatur erzeugt werden als bei den anderen Einstellungen.

Die Werte des Massenabsorptionsquerschnitts der Teilchen dieser LS/HO-Einstellung können weder mit RDG- noch mit Mietheorie wieder gegeben werden, während die theoretischen Berechnungen gut an die Werte des MAC der LS/LO- und HS/LO-Teilchen herankommen (Abweichungen < 50%). Die Werte des Massenabsorptionsquerschnitts der CAST-Aerosole können bei Teilchen mit $EC/TC > 0.6$ gut mit der Mie- und RDG-Theorie wiedergegeben werden, wobei die Modellwerte die experimentellen Werte um weniger als 30% überschätzen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit weisen darauf hin, dass Rußteilchen mit einem großen Anteil an EC (> 60%) besonders in Bezug auf die Absorption sehr ähnliche optische Eigenschaften aufweisen, unabhängig davon aus welcher Verbrennungsquelle sie entstammen. Die Absorptionseigenschaften dieser Teilchen, können von theoretischen Modellen wie der Mie- und der RDG-Theorie gut modelliert werden, wobei die RDG-Theorie für Teilchen mit großem Anteil an EC besser geeignet ist, als die Mietheorie.

7 LITERATURVERZEICHNIS

Abegglen, M.; Durdina, L.; Brem, B. T.; Wang, J.; Rindlisbacher, T.; Corbin, J. C. et al. (2015): Effective density and mass–mobility exponents of particulate matter in aircraft turbine exhaust. Dependence on engine thrust and particle size. In: *J. Aerosol Sci.* 88, 135–147. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2015.06.003.

Ackerman, T. P., and Toon, O. B. (1981). Absorption of Visible Radiation in Atmosphere Containing Mixtures of Absorbing and Non-Absorbing Particles. In: *Appl. Opt.*, 20:3661–3668.

Adler, G.; Riziq, A. A.; Erlick, C.; Rudich, Y. (2010): Effect of intrinsic organic carbon on the optical properties of fresh diesel soot. In: *PNAS* 107 (15), 6699–6704. DOI: 10.1073/pnas.0903311106.

Aiken, A. C., DeCarlo, P. F., Kroll, J. H., Worsnop, D. R., Huffman, J. A., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Mohr, C., Kimmel, J. R., Sueper, D., Sun, Y., Zhang, Q., Trimborn, A., Northway, M., Ziemann, P. J., Canagaratna, M. R., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Prevot, A. S. H., Dommen, J., Duplissy, J., Metzger, A., Baltensperger, U., and Jimenez, J. L. (2008): O/C and OM/OC Ratios of Primary, Secondary, and Ambient Organic Aerosols with High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry. In: *Environ. Sci. Technol.*, 42, 4478–4485.

Alexander, Duncan T. L.; Crozier, Peter A.; Anderson, James R. (2008): Brown carbon spheres in East Asian outflow and their optical properties. In: *Science* 321 (5890), 833–836. DOI: 10.1126/science.1155296.

Andreae, M. O. and Gelencsér, A. (2006). Black Carbon or Brown Carbon? The Nature of Light-Absorbing Carbonaceous Aerosols. Atmos. In: *Chem. Phys.* 6:3131–3148.

Bohren, C. F. and Huffman, D. R. (1983). Absorption and Scattering of Light by Small Particles. Wiley, New York.

Bond, T. C.; Doherty, S. J.; Fahey, D. W.; Forster, P. M.; Berntsen, T.; DeAngelo, B. J. et al. (2013): Bounding the role of black carbon in the climate system. A scientific assessment. In: *J. Geophys. Res. Atmos.* 118 (11), 5380–5552. DOI: 10.1002/jgrd.50171.

Bond, Tami C.; Bergstrom, Robert W. (2006): Light Absorption by Carbonaceous Particles. An Investigative Review. In: *Aerosol Sci. Technol.* 40 (1), 27–67. DOI: 10.1080/02786820500421521.

Brockhaus Enzyklopädie in 24 Bänden: Band 8, FRIT - GOTI, 20., überarbeitete und aktualisierte Auflage, Mannheim: Brockhaus Verlag 1996. 183–184.

Brockhaus Enzyklopädie in 24 Bänden: Band 9, GOTL - HERP, 20., überarbeitete und aktualisierte Auflage, Mannheim: Brockhaus Verlag 1996. 58–59.

Chakrabarty, R. K.; Moosmüller, H.; Chen, L.-W. A.; Lewis, K.; Arnott, W. P.; Mazzone, C. et al. (2010): Brown carbon in tar balls from smoldering biomass combustion. In: *Atmos. Chem. Phys.* 10 (13), 6363–6370. DOI: 10.5194/acp-10-6363-2010.

Chen, Y.; Bond, T. C. (2010): Light absorption by organic carbon from wood combustion. In: *Atmos. Chem. Phys.* 10 (4), 1773–1787. DOI: 10.5194/acp-10-1773-2010.

Dobbins, R. A., Mulholland, G. W. and Bryner, N. P. (1994). Comparison of a Fractal Smoke Optics Model with Light Extinction Measurements. In: *Atmos. Environ.* 28:889-897.

Durdina, L., Brem, B.T., Abegglen, M., Lobo, P., Rindlisbacher, T., & Thomson, K.A., et al. (2014). Determination of PM mass emissions from an aircraft turbine engine using particle effective density. In: *Atmos. Environ.*, 99, 500–507, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.10.018>.

EASA Research Project - R. Marsh, A. Crayford, A. Petzold, M. Johnson, P. Williams, A. Ibrahim, P. Kay, S. Morris, D. Delhaye, D. Lottin, X. Vancassel, D. Raper, S. Christie, M. Bennett, M. Miller, Y. Sevcenco, C. Rojo, H. Coe, P. Bowen (2010), Studying, sampling and measurement of aircraft particulate emissions II (SAMPLE II) – Final Report

Farias, T. L., Koylu, U. O., and Carvalho, M. G. (1996). Range of Validity of the Rayleigh-Debye-Gans Theory for Optics of Fractal Aggregates, In: *Appl. Optics* 35:6560–6567.

Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Berntsen, T., Betts, R., Fahey, D. W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D. C., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., Raga, G., Schulz, M. and Van Dorland, R. (2007). Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K. B., Tignor, M. and Miller, H. L. (eds)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA

Gössling, S. and Upham, P. (2009). Climate Change and Aviation - Issues, Challenges and Solutions, earthscan, Sterling, London, http://www.gci.org.uk/Documents/Aviation-and-Climate-Change_.pdf

Haywood, J. M., and K. P. Shine (1995), The effect of anthropogenic sulfate and soot aerosol on the clear sky planetary radiation budget. In: *Geophys. Res. Lett.*, 22(5), 603–606.

Hendricks, J., Kärcher, B., Döpelheuer, A., Feichter, J., Lohmann, U., and Baumgardner, D. (2004): Simulating the global black carbon, cycle: A revisit to the contribution of aircraft emissions, In: *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 2521–2541, <http://www.atmos-chem-phys.net/4/2521/2004/>.

- Hendricks, J., Kärcher, B., Lohmann, U., and Ponater, M. (2005): Do aircraft black carbon emissions affect cirrus clouds on the global scale?, In: *Geophys. Res. Lett.*, 32, L12814, doi:10.1029/2005GL022740
- Hoffer, A., Gelencser, A., Guyon, P., Kiss, G., Schmid, O., Frank, G., Artaxo, P., and Andreae, M. O. (2005): Optical properties of humiclike substances (HULIS) in biomass-burning aerosols, In: *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 5, 7341–7360
- IPCC, 2014: Summary for policymakers. In: *Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Part A: Global and Sectoral Aspects. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Field, C.B., V.R. Barros, D.J. Dokken, K.J. Mach, M.D. Mastrandrea, T.E. Bilir, M. Chatterjee, K.L. Ebi, Y.O. Estrada, R.C. Genova, B. Girma, E.S. Kissel, A.N. Levy, S. MacCracken, P.R. Mastrandrea, and L.L. White (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, pp. 1-32
- Jäger, C., Henning, T., Schlögl, R., and Spillecke, O. (1999). Spectral Properties of Carbon Black, In: *J. Non-Cryst. Solids* 258:161–179.
- Kärcher, B., Möhler, O., DeMott, P. J., Pechtl, S., and Yu, F. (2007): Insights into the role of soot aerosols in cirrus cloud formation, In: *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4203–4227, doi:10.5194/acp-7-4203-2007.
- Khlebtsov, N. G. (1993). Optics of Fractal Clusters in the Anomalous Diffraction Approximation, In: *J. Mod. Opt.* 40:2221–2235.
- J. Kim, H. Bauer, T. Dobovičnik, R. Hitzenberger, D. Lottin, D. Ferry & A. Petzold (2015) Assessing Optical Properties and Refractive Index of Combustion Aerosol Particles Through Combined Experimental and Modeling Studies, *Aerosol Science and Technology*, 49:5, 340-350, DOI: 10.1080/02786826.2015.1020996
- Lee, D. S.; Pitari, G.; Grewe, V.; Gierens, K.; Penner, J. E.; Petzold, A. et al. (2010): Transport Impacts on atmosphere and climate. *Aviation*. In: *Atmos. Environ.* 44 (37), 4678–4734. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2009.06.005.
- Kirchstetter, T. W., T. Novakov, and P. V. Hobbs (2004), Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon, In: *J. Geophys. Res.*, 109, D21208, doi:10.1029/2004JD004999.
- Mackowski, D. W. (1994). Calculation of Total Cross Sections of Multi-Sphere Clusters, In: *J. Opt. Soc. Am. A* 11:2851–2861.
- Mackowski, D. W. (1995). Electrostatic Analysis of Radiative Absorption by Sphere Clusters in the Rayleigh Limit: Application to Soot Clusters, In: *Appl. Optics* 34:3535–3545.
- Marley, N. A., Gaffney, J. S., Baird, J. C., Blazer, C. A., Drayton, P. J., and Frederick, J. E. (2001). An Empirical Method for the Determination of the Complex Refractive Index of Size-Fractionated Atmospheric Aerosols for Radiative Transfer Calculations, In: *Aerosol Sci. Technol.* 34:535–549.

- McCartney E., (1975): *Optics of the Atmosphere - Scattering by Molecules and Particles*, John Wiley & Sons, New York
- Moore, Richard H.; Ziemba, Luke D.; Dutcher, Dabrina; Beyersdorf, Andreas J.; Chan, Kevin; Crumeyrolle, Suzanne et al. (2014): Mapping the Operation of the Miniature Combustion Aerosol Standard (Mini-CAST) Soot Generator. In: *Aerosol Sci. Technol.* 48 (5), 467–479. DOI: 10.1080/02786826.2014.890694
- Mulholland, G. W., and Mountain, R. D. (1999). Coupled Dipole Calculation of Extinction Coefficient and Polarization Ratio for Smoke Agglomerates, In: *Combust. Flame* 119:56–68.
- Muñoz, R. H., and Charalampopoulos, T. T., (1998). Evolution of Compositional and Structural Properties of Soot in Premixed Alkane Flames, In: *Symp. Int. Combust. Proc.*, 1471–1479
- Nelson, J. (1989). Test of Mean Field Theory for the Optics of Fractal Clusters, In: *J. Mod. Opt.* 36:1031–1057.
- NIOSH. (2003). Method 5040 Issue 3: Elemental Carbon (Diesel Exhaust). in NIOSH Manual of Analytical Methods, Fourth Edition, National Institute of Occupational Safety and Health, Cincinnati, OH.
- Ogren, J. A. (2010): Comment on "Calibration and Intercomparison of Filter-Based Measurements of Visible Light Absorption by Aerosols", In: *Aerosol Sci. Technol.*, 44, 589 - 591, 2010.
- Petzold, A. (2003): Properties of jet engine combustion particles during the PartE-mis experiment. Microphysics and Chemistry. In: *Geophys. Res. Lett.* 30 (13). DOI: 10.1029/2003GL017283.
- Petzold, Andreas; Fiebig, Markus; Fritzsche, Lutz; Stein, Claudia; Schumann, Ulrich; Wilson, Chris W. et al. (2005): Particle emissions from aircraft engines – a survey of the European project PartE-mis. In: *Meteorol. Z.* 14 (4), 465–476. DOI: 10.1127/0941-2948/2005/0054.
- Petzold, Andreas; Marsh, Richard; Johnson, Mark; Miller, Michael; Sevcenco, Yura; Delhay, David et al. (2011): Evaluation of Methods for Measuring Particulate Matter Emissions from Gas Turbines. In: *Environ. Sci. Technol.* 45 (8), 3562–3568. DOI: 10.1021/es103969v.
- Petzold, A.; Ogren, J. A.; Fiebig, M.; Laj, P.; Li, S.-M.; Baltensperger, U. et al. (2013): Recommendations for reporting "black carbon" measurements. In: *Atmos. Chem. Phys.* 13 (16), 8365–8379. DOI: 10.5194/acp-13-8365-2013.
- Petzold, Andreas (2015): unveröffentlicher Datensatz aus dem europäischen Forschungsprojekt "SAMPLE II"
- Ramanathan, V. and Carmichael, G. (2008). Global and Regional Climate Changes Due to Black Carbon. In: *Nat. Geosci.* 1:221-227.
- Robertson, J. (1991). Hard Amorphous (Diamond-Like) Carbons, In: *Prog. Solid St. Chem.* 21:199–333.

- Sato, Makiko; Hansen, James; Koch, Dorothy; Lacis, Andrew; Ruedy, Reto; Dubovik, Oleg et al. (2003): Global atmospheric black carbon inferred from AERONET. In: *PNAS U.S.A.* 100 (11), 6319–6324. DOI: 10.1073/pnas.0731897100.
- Schmid, H., Laskus, L., Abraham, H. J., Baltensperger, U., Lavanchy, V., Bizjak, M., Burba, P., Cachier, H., Crow, D., Chow, J. C., Gnauk, T., Even, A., ten Brink, H. M., Giesen, K.-P., Hitenberger, R., Hueglin, C., Maenhaut, W., Pio, C., Carvalho, A., Putaud, J.-P., Toom-Sauntry, D., and Puxbaum, H. (2001): Results of the carbon conference international aerosol carbon round robin test stage I, In: *Atmos. Environ.*, 35, 2111-2121.
- Shah, J. J. and Rau, J. A. (1990): Carbonaceous Species Methods Comparison Study: Interlaboratory Round Robin Interpretation of Results, Final Report to Research Division California Air Resources Board, Project A832-154, Sacramento, CA 95812, 77 pp.
- Singham, S. B., and Bohren, C. F. (1993). Scattering of Unpolarized and Polarized Light by Particle Aggregates of Different Size and Fractal Dimension, In: *Langmuir* 9:1431–1435.
- Sorensen, C. M. (2001). Light Scattering by Fractal Aggregates: A Review. In: *Aerosol Sci. Technol.* 35:648-687.
- Sorensen, C. M. (2011). The Mobility of Fractal Aggregates: A Review. In: *Aerosol Sci. Technol.*, 45:765–779.
- Stettler, M.E.J., Swanson, J.J., Barrett, Steven R.H., Boies, A.M., 2013. Updated Correlation between aircraft smoke number and black carbon concentration. In: *Aerosol Sci. Technol.* 47, 1205e1214.
- Thornhill, K. L., et al. (2008), The impact of local sources and long-range transport on aerosol properties over the northeast U.S. region during INTEX-NA, In: *J. Geophys. Res.*, 113, D08201, doi:10.1029/2007JD008666.
- Turpin, Barbara J.; Lim, Ho-Jin (2001): Species Contributions to PM_{2.5} Mass Concentrations. Revisiting Common Assumptions for Estimating Organic Mass. In: *Aerosol Sci. Technol.* 35 (1), 602–610. DOI: 10.1080/02786820119445
- Wagner P., Reischl G., Steiner G., (2010). Einführung in die Physik, Facultas, Wien
- Watson, A. Y., and Valberg, P. A. (2001). Carbon Black and Soot: Two Different Substances, In: *Am. Ind. Hygiene Assoc. J.* 62:218–228.
- Wayson, Roger L.; Fleming, Gregg G.; Iovinelli, Ralph (2009): Methodology to Estimate Particulate Matter Emissions from Certified Commercial Aircraft Engines. In: *J. Air Waste Manage. Assoc.* 59 (1), 91–100. DOI: 10.3155/1047-3289.59.1.91.
- Wilson, Christopher William; Petzold, Andreas; Nyeki, Stephan; Schumann, Ulrich; Zellner, Reinhard (2004): Measurement and prediction of emissions of aerosols and gaseous precursors from gas turbine engines (PartEmis). An overview. In: *Aerospace Sci. and Technol.* 8 (2), 131–143. DOI: 10.1016/j.ast.2003.10.006.

Ich habe mich bemüht, sämtliche Inhaber der Bildrechte ausfindig zu machen und ihre Zustimmung zur Verwendung der Bilder in dieser Arbeit eingeholt. Sollte dennoch eine Urheberrechtsverletzung bekannt werden, ersuche ich um Meldung an mich.

8 ANHANG

8.1 ZUSAMMENFASSUNG / ABSTRACT

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden die im europäischen Projekt SAMPLE II gemessenen Daten über optische Eigenschaften von Rußaerosolen mit Hilfe von physikalischen Parametern der Aerosole mittels Mie- und Rayleigh-Debye-Gans-Theorie (RDG-Theorie) modelliert. Im Projekt wurde Ruß von zwei unterschiedlichen Verbrennungsquellen erzeugt: einer Hochdruck-Kerosin-Flamme eines Gasturbinen-Simulators („Hot End Simulator“ - HES) und einer Propan-Diffusions-Flamme eines Flammen-Ruß-Generators („miniCAST-burner“ - CAST). Optische Größen - wie die Einfachstreueralbedo, der Massenabsorptionsquerschnitt und der Angströmexponent für Absorption und Streuung – der Aerosolteilchen der beiden Verbrennungsquellen werden miteinander verglichen und es wird untersucht, wie die mit theoretischen Modellen wie der Mietheorie und der Rayleigh-Debye-Gans-Theorie erhaltenen Ergebnisse mit den experimentellen Werten übereinstimmen.

Der Angströmexponent für Absorption der Teilchen beider Verbrennungsquellen ist fast ident und kann sowohl von der Mie- als auch von der RDG-Theorie wiedergegeben werden, wobei die Modellwerte der Mietheorie die experimentellen Werte um 23% überschätzen und die Modellwerte der RDG-Theorie um weniger als 7% von den experimentellen Werten abweichen. Die experimentellen Werte des Angströmexponenten für Streuung der CAST-Teilchen liegen um 33% - 85% über den Werten der HES-Teilchen und die experimentellen Werte der Teilchen aus beiden Rußquellen können weder mit der Mie- noch mit der RDG Theorie modelliert werden. Die Teilchen mit sehr großem Anteil an schwarzem Kohlenstoff aus beiden Verbrennungsquellen besitzen einen Angströmexponenten für Absorption von ungefähr 1.35, was auf eine Wellenlängenabhängigkeit des imaginären Brechungsindex von schwarzem Kohlenstoff hinweist. Die Einfachstreueralbedo der HES- und CAST-Teilchen ist mit Abweichungen von < 15% sehr ähnlich, kann mit der RDG-Theorie nicht und mit der Mie Theorie nur bei Teilchen mit sehr hohem oder sehr niedrigem Anteil an „Elemental Carbon (EC)“ (EC-Anteil > 80% bzw. < 15%) modelliert werden. Mit Ausnahme von einer HES-Betriebsbedingung können die Massenabsorptionsquerschnitte der HES- und CAST-Teilchen mit Abweichungen zwischen 6% und 34% relativ gut miteinander verglichen werden. Die Mie- und RDG-Theorie unterschätzen die Werte der CAST-Teilchen mit einem EC-Anteil > 60% um weniger als 30% und bei den HES-Teilchen mit einem EC-Anteil > 80% weichen die Modellwerte um weniger als 50% von den experimentellen Ergebnissen ab, wobei diese Abweichungen größtenteils innerhalb der experimentellen Unsicherheiten liegen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit weisen darauf hin, dass Rußteilchen mit einem großen Anteil an EC (> 60%) besonders in Bezug auf die Absorption sehr ähnliche optische Eigenschaften aufweisen, unabhängig davon aus welcher Verbrennungsquelle sie entstammen. Die Absorptionseigenschaften dieser Teilchen, können von theoretischen Modellen wie der Mie- und der RDG-Theorie gut modelliert werden, wobei die RDG-Theorie für Teilchen mit großem Anteil an EC besser geeignet ist, als die Mietheorie.

Abstract

In this thesis, data of optical properties of soot aerosols - measured in the European research project SAMPLE II – are modelled with Mie and Rayleigh-Debye-Gans theory (RDG theory), using physical parameters of aerosols. In this project, soot particles were produced by two different combustion sources: a high-pressure kerosene flame of a gas turbine simulator ("Hot End Simulator" - HES) and a propane diffusion flame of a flame soot generator ("mini CAST-burner" - CAST). Optical quantities – such as single scattering albedo, mass absorption cross section, absorption and scattering Ångström exponent – of aerosol particles generated by those different soot sources are compared and the possibility to reproduce experimental values with theoretical models such as Mie theory and Rayleigh-Debye-Gans theory (RDG theory) is explored.

Absorption Ångström exponents of particles of both combustion sources are almost identical and can be reproduced well using Mie and RDG theory, as Mie theory overestimates experimental values by less than 23% and RDG theory reproduces experimental values within 7%. Experimental values of the scattering Ångström exponent of CAST particles are 33% and 85% higher than values of HES particles and the experimental values of particles produced with the two sources cannot be modelled by either Mie or RDG theory. Particles with a high fraction of black carbon are found to have an absorption Ångström exponent of about 1.35, which indicates a wavelength dependence of the imaginary part of the refractive index of black carbon.

Single scattering albedos of HES and CAST particles are very similar and their values diverge by less than 15%. Experimental values of single scattering albedos cannot be reproduced by RDG theory and only values of particles that have a very low or very high EC-fraction ($> 80\%$ or $< 25\%$) can be modelled successfully using Mie theory. Except for one HES-operating condition, mass absorption cross sections of HES and CAST particles can be compared well, showing discrepancies between 6% and 34%. For CAST particles having an EC fraction $> 60\%$, Mie and RDG theory underestimate experimental values of mass absorption cross section by less than 30%. For HES particles with EC-fraction $> 80\%$, Mie and RDG theory reproduce experimental values within 50%. To a great extent, these deviations lie within experimental uncertainties.

The results of this thesis show that soot particles with high EC-fraction ($> 60\%$) have very similar absorption properties, regardless of combustion source. The absorption properties of these particles can be modelled well by theoretical models such as Mie or RDG theory, although RDG theory works better than Mie theory when particles have a high EC-fraction.

8.2 MIETHEORIE

Die folgende Darstellung dieses Kapitels ist aus der Arbeit von Bohren und Hoffman (1983) übernommen.

8.2.1 Kugelflächenfunktionen

Die Mietheorie ist für starre, kugelförmige Objekte eine exakte Theorie, da sie direkt von den Maxwellgleichungen ausgeht. Um Kugelflächenfunktionen zu bilden, muss eine Vektorfunktion konstruiert werden, die die Maxwellgleichungen und die daraus folgende Wellengleichung löst. Definiert man eine Vektorfunktion \vec{M} als Rotation des Produkts eines konstanten Vektors \vec{r} mit einer skalaren Funktion ψ :

$$\vec{M} = \vec{\nabla} \times (\vec{r} \cdot \psi), \quad (8.1)$$

so sieht man, dass \vec{M} divergenzfrei ist und die Vektorfunktion erfüllt die Wellengleichungen, wenn ψ die skalare Wellengleichung erfüllt:

$$\Delta\psi + k^2\psi = 0$$

Man kann eine weitere divergenzfreie Vektorfunktion \vec{N} durch

$$\vec{N} = \frac{\vec{\nabla} \times \vec{M}}{k} \quad (8.2)$$

definieren, welche ebenfalls die Wellengleichung erfüllt und proportional zu der Rotation von \vec{M} ist. \vec{M} und \vec{N} erfüllen alle Voraussetzungen eines elektromagnetischen Feldes, da sie die Maxwellgleichungen und die Wellengleichung erfüllen. ψ kann als eine skalare Funktion gewählt werden, welche die skalare Wellengleichung in Kugelkoordinaten r, ϑ, φ erfüllt. Nehmen wir nun \vec{r} als den Radius einer Kugel, so sieht man, dass \vec{M} immer tangential zu dieser Kugel steht ($\vec{r} \cdot \vec{M} = 0$).

Die skalare Wellengleichung in Kugelkoordinaten hat folgende Form:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + k^2 \psi = 0$$

Durch einen Separationsansatz:

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\vartheta) \cdot \Phi(\varphi)$$

erhält man drei unabhängige Differentialgleichungen

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m^2\Phi = 0 \quad (8.3)$$

$$\frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial\Theta}{\partial\vartheta} \right) + \left[n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2\vartheta} \right] \Theta = 0 \quad (8.4)$$

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + [k^2 r^2 - n(n+1)] \cdot R = 0 \quad (8.5)$$

mit den Separationskonstanten m und n , wobei m die Werte einer natürlichen Zahl annehmen kann und $n = m, m+1, \dots$

Die zwei linear unabhängigen Lösungen von (8.3) sind

$$\Phi_e = \cos(m\varphi), \quad (8.6)$$

$$\Phi_o = \sin(m\varphi) \quad (8.7)$$

Die Lösungen von (8.4) sind die Legendre-Polynome $P_n^m(\cos\vartheta)$, die mit $x = \cos\vartheta$ wie folgt definiert werden können:

$$P_n^m(x) = \frac{(-1)^m}{2^n n!} (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{n+m}}{dx^{n+m}} (x^2-1)^n$$

Gleichung (8.5) wird von den sphärischen Bessel-Funktionen j_n und y_n gelöst. Die ersten beiden Ordnungen nehmen folgende Form an:

$$j_0(kr) = \frac{\sin(kr)}{kr}, \quad j_1(kr) = \frac{\sin(kr)}{(kr)^2} - \frac{\cos(kr)}{kr} \quad (8.8)$$

$$y_0(kr) = \frac{\cos(kr)}{kr}, \quad y_1(kr) = \frac{\cos(kr)}{(kr)^2} - \frac{\sin(kr)}{kr} \quad (8.9)$$

Wobei auch Linearkombinationen der beiden Lösungen wie

$$h_n(kr) = j_n(kr) + iy_n(kr) \quad (8.10)$$

Gleichung (8.5) lösen.

Funktionen höherer Ordnung können durch folgende Rekursionsformeln errechnet werden:

$$z_{n-1}(kr) + z_{n+1}(kr) = \frac{2n+1}{kr} z_n(kr)$$

$$(2n+1) \frac{d}{d(kr)} z_n(kr) = n \cdot z_{n-1}(kr) - (n+1) z_{n+1}(kr)$$

Mit den Lösungen der drei Differentialgleichungen ergibt sich folgende Form für die skalare Funktion $\psi(r, \vartheta, \varphi)$:

$$\psi_{emn} = \cos(m\varphi) \cdot P_n^m(\cos\vartheta) \cdot z_n(kr) \quad (8.11)$$

$$\psi_{omn} = \sin(m\varphi) \cdot P_n^m(\cos\vartheta) \cdot z_n(kr) \quad (8.12)$$

wobei z_n entweder j_n, y_n oder h_n sein kann.

Aus den skalaren Funktionen erhält man direkt die Kugelflächenfunktionen:

$$\begin{aligned}
\vec{M}_{emn} &= \vec{\nabla} \times (\vec{r} \cdot \psi_{emn}), & \vec{M}_{omn} &= \vec{\nabla} \times (\vec{r} \cdot \psi_{omn}) \\
\vec{N}_{emn} &= \frac{\vec{\nabla} \times \vec{M}_{emn}}{k}, & \vec{N}_{omn} &= \frac{\vec{\nabla} \times \vec{M}_{omn}}{k} \\
\vec{M}_{emn} &= \frac{-m}{\sin \vartheta} \sin(m\varphi) P_n^m(\cos\vartheta) z_n(kr) \hat{e}_\vartheta \\
&\quad - \cos(m\varphi) \frac{dP_n^m(\cos\vartheta)}{d\vartheta} z_n(kr) \hat{e}_\varphi \\
\vec{M}_{omn} &= \frac{m}{\sin \vartheta} \cos(m\varphi) P_n^m(\cos\vartheta) z_n(kr) \hat{e}_\vartheta \\
&\quad - \sin(m\varphi) \frac{dP_n^m(\cos\vartheta)}{d\vartheta} z_n(kr) \hat{e}_\varphi \\
\vec{N}_{emn} &= \frac{z_n(kr)}{kr} \cos(m\varphi) n(n+1) P_n^m(\cos\vartheta) \hat{e}_r \\
&\quad + \cos(m\varphi) \frac{dP_n^m(\cos\vartheta)}{d\vartheta} \frac{1}{kr} \frac{d}{d(kr)} [kr \cdot z_n(kr)] \hat{e}_\vartheta \\
&\quad - m \sin(m\varphi) \frac{dP_n^m(\cos\vartheta)}{\sin\vartheta} \frac{1}{kr} \frac{d}{d(kr)} [kr \cdot z_n(kr)] \hat{e}_\varphi \\
\vec{N}_{omn} &= \frac{z_n(kr)}{kr} \sin(m\varphi) n(n+1) P_n^m(\cos\vartheta) \hat{e}_r \\
&\quad + \sin(m\varphi) \frac{dP_n^m(\cos\vartheta)}{d\vartheta} \frac{1}{kr} \frac{d}{d(kr)} [kr \cdot z_n(kr)] \hat{e}_\vartheta \\
&\quad + m \cos(m\varphi) \frac{dP_n^m(\cos\vartheta)}{\sin\vartheta} \frac{1}{kr} \frac{d}{d(kr)} [kr \cdot z_n(kr)] \hat{e}_\varphi
\end{aligned}$$

Die Kugelflächenfunktionen bilden ein vollständiges Funktionensystem. Daher können alle quadratintegrablen Funktionen nach den Kugelflächenfunktionen entwickelt werden.

8.2.2 Entwicklung des elektromagnetischen Felds nach Kugelflächenfunktionen
 Betrachte man nun eine ebene elektrische Welle in zufälliger Polarisationsrichtung \hat{e}_x

$$\vec{E} = E_0 \exp(ikr \cos\vartheta) \hat{e}_x$$

mit

$$\hat{e}_x = \sin\vartheta \cos\varphi \hat{e}_r + \cos\vartheta \cos\varphi \hat{e}_\vartheta - \sin\varphi \hat{e}_\varphi$$

$\vec{E}(\vec{x})$ kann nach Kugelflächenfunktionen entwickelt werden:

$$\vec{E} = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=m}^{\infty} A_{emn} \vec{N}_{emn} + A_{omn} \vec{N}_{omn} + B_{emn} \vec{M}_{emn} + B_{omn} \vec{M}_{omn} \quad (8.13)$$

und für die Entwicklungskoeffizienten gilt daher folgendes:

$$A_{emn} = \frac{\int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\pi} \vec{E} \cdot \vec{N}_{emn} \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi}{\int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\pi} |\vec{N}_{emn}|^2 \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi} \quad (8.14)$$

Der Sinus und der Cosinus sind orthogonale Funktionen im Sinne von:

$$\int_{\varphi=0}^{2\pi} \sin(k\varphi) \cos(j\varphi) \, d\varphi = \int_{\varphi=0}^{2\pi} \cos(k\varphi) \cos(j\varphi) \, d\varphi = \int_{\varphi=0}^{2\pi} \sin(k\varphi) \sin(j\varphi) \, d\varphi = 0$$

falls $j \neq k$.

Aus dieser Orthogonalität folgt direkt: $B_{emn} = 0$ und $A_{omn} = 0$. Weiters sind auch A_{emn} und B_{omn} nur bei $m = 1$ ungleich 0, und die übergebliebenen Entwicklungskoeffizienten A_{e1n} und B_{o1n} werden der Einfachheit halber in A_n und B_n umbenannt.

Die Entwicklung der elektrischen Welle in Kugelkoordinaten lässt sich daher auf nachstehende Form vereinfachen:

$$\vec{E} = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \vec{M}_{o1n} + A_n \vec{N}_{e1n} \quad (8.15)$$

Das magnetische Feld erhält man durch Gleichung (8.2) und die Maxwellgleichungen:

$$\vec{H} = -\frac{ik}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} (B_n \vec{N}_{e1n} + A_n \vec{M}_{o1n}) \quad (8.16)$$

8.2.3 Berechnung der Entwicklungskoeffizienten und Wirkungsquerschnitte

Nun wird das elektromagnetische Feld in eine einfallende Komponente (\vec{E}_i, \vec{H}_i) , eine gestreute Komponente (\vec{E}_s, \vec{H}_s) und eine Komponente im kugelförmigen Teilchen (\vec{E}_1, \vec{H}_1) zerlegt.

Die drei Komponenten lassen sich nach Kugelflächenfunktionen entwickeln:

$$\begin{aligned}\vec{E}_i &= \sum_{n=1}^{\infty} E_n (\vec{M}_{oln}^{(1)} - i\vec{N}_{eln}^{(1)}), & \vec{H}_i &= -\frac{k}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (\vec{M}_{eln}^{(1)} + i\vec{N}_{oln}^{(1)}), \\ \vec{E}_1 &= \sum_{n=1}^{\infty} E_n (c_n \vec{M}_{oln}^{(1)} - id_n \vec{N}_{eln}^{(1)}), & \vec{H}_1 &= -\frac{k}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (d_n \vec{M}_{eln}^{(1)} + ic_n \vec{N}_{oln}^{(1)}), \\ \vec{E}_s &= \sum_{n=1}^{\infty} E_n (ia_n \vec{N}_{eln}^{(2)} - b_n \vec{M}_{oln}^{(2)}), & \vec{H}_s &= \frac{k}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (ib_n \vec{N}_{oln}^{(2)} + a_n \vec{M}_{eln}^{(2)}),\end{aligned}$$

mit $E_n = E_0 \cdot \frac{2n+1}{n(n+1)}$. Das einfallende und das gestreute Feld sind endlich im Ursprung ($r = 0$), daher werden bei ihrer Entwicklung die Kugelflächenfunktionen mit Index (1) verwendet welche $j_n(kr)$ beinhalten, da $y_n(0)$ divergiert. Außerhalb des Teilchens divergieren weder j_n noch y_n , daher kann für das gestreute Feld die Linearkombination h_n verwendet werden und die jeweiligen Kugelflächenfunktionen bekommen den Index (2).

Mit a_n, b_n, c_n und d_n kommen vier unbekannte Koeffizienten in der Entwicklung vor. Mit Hilfe der Stetigkeitsbedingungen von \vec{E} und \vec{H} auf der Kugeloberfläche (bei $r = R$)

$$(\vec{E}_i + \vec{E}_s - \vec{E}_1) \times \hat{n} = 0, \quad (8.17)$$

$$(\vec{H}_i + \vec{H}_s - \vec{H}_1) \times \hat{n} = 0, \quad (8.18)$$

erhält man ein Gleichungssystem:

$$\begin{aligned}E_{i\vartheta} + E_{s\vartheta} &= E_{1\vartheta}, & E_{i\varphi} + E_{s\varphi} &= E_{1\varphi} \\ H_{i\vartheta} + H_{s\vartheta} &= H_{1\vartheta}, & H_{i\varphi} + H_{s\varphi} &= H_{1\varphi}\end{aligned}$$

mit dem man die Koeffizienten berechnen kann.

Die Streukoeffizienten a_n und b_n nehmen dabei folgende Form an:

$$a_n = \frac{\bar{m}\psi_n(\bar{m}x)\psi_n'(x) - \psi_n(x)\psi_n'(\bar{m}x)}{\bar{m}\psi_n(\bar{m}x)\xi_n'(x) - \xi_n(x)\psi_n'(\bar{m}x)}, \quad (8.19)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(\bar{m}x)\psi_n'(x) - \bar{m}\psi_n(x)\psi_n'(\bar{m}x)}{\psi_n(\bar{m}x)\xi_n'(x) - \bar{m}\xi_n(x)\psi_n'(\bar{m}x)}, \quad (8.20)$$

mit

$$\psi_n(kr) = kr \cdot j_n(kr), \quad \xi_n(x) = kr \cdot h_n(kr)$$

x ist ein Parameter welcher das Verhältnis zwischen Teilchengröße und Lichtwellenlänge angibt und \bar{m} ist der relative Brechungsindex, (das Verhältnis zwischen dem Brechungsindex m_1 des Teilchens und dem Brechungsindex m des umgebenden Mediums).

$$x = k \cdot R = \frac{2\pi m R}{\lambda}, \quad \bar{m} = \frac{m_1}{m}$$

Geht \bar{m} gegen 1 und damit m_1 gegen m , nehmen a_n und b_n den Wert 0 an. Das ist physikalisch sinnvoll, da das Teilchen optisch „verschwindet“ wenn m_1 gegen m geht und somit kein Streufeld existieren kann.

Da nun alle Komponenten des elektromagnetischen Felds in Kugelflächenfunktionen entwickelt sind, kann man die Wirkungsquerschnitte berechnen:

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I} = -\frac{1}{I} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{1}{2} \operatorname{Re}(\vec{E}_i \times \vec{H}_s^* + \vec{E}_s \times \vec{H}_i^*) \cdot \hat{e}_r \cdot r^2 \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$$

$$C_{sca} = \frac{W_{sca}}{I} = \frac{1}{I} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{1}{2} \operatorname{Re}(\vec{E}_s \times \vec{H}_s^*) \cdot \hat{e}_r \cdot r^2 \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$$

Das Lösen der Integrale gibt dann die Endformel für den Extinktions- und Wirkungsquerschnitt:

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (8.21)$$

$$C_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}\{a_n + b_n\} \quad (8.22)$$

Den Absorptionsquerschnitt erhält man dann einfach mit

$$C_{abs} = C_{ext} - C_{sca} \quad (8.23)$$

Mit Hilfe der Mietheorie können Streu- und Absorptionsquerschnitt von starren, kugelförmigen Teilchen berechnet werden, wenn die Wellenlänge des einfallenden Lichts, der Brechungsindex von Teilchen und Medium und die Größenverteilung der Teilchen bekannt ist.

8.3 MESSWERTE UND BERECHNETE WERTE

Angströmxponent für Absorption (467/660) - HES						
EC/TC-Verhältnis	Einstellung	Experimentell bestimmter Wert	25% Perzentil	75% Perzentil	RDG-Modellierung	Mie-Modellierung
0.42	LS / HO	1.556	1.416	1.683	1.614	1.819
0.59	LS / HO	1.386	1.296	1.498	1.425	1.628
0.59	LS / HO	1.333	1.198	1.557	1.425	1.628
0.64	LS / HO	1.385	1.270	1.471	1.395	1.596
0.64	LS / HO	1.403	1.379	1.411	1.395	1.596
0.64	LS / HO	1.429	1.323	1.557	1.395	1.596
0.74	LS / HO	1.427	1.337	1.507	1.358	1.556
0.74	LS / HO	1.456	1.424	1.481	1.358	1.556
0.75	LS / LO	1.421	1.418	1.422	1.356	1.598
0.82	LS / LO	1.372	1.355	1.421	1.346	1.581
0.82	LS / LO	1.338	1.320	1.358	1.346	1.581
0.82	HS / LO	1.302	1.300	1.306	1.345	1.600
0.83	LS / LO	1.410	1.399	1.422	1.354	1.579
0.83	LS / LO	1.445	1.426	1.460	1.354	1.579
0.84	HS / LO	1.329	1.322	1.340	1.346	1.595
0.90	HS / LO	1.285	1.267	1.291	1.345	1.585
0.90	HS / LO	1.335	1.319	1.351	1.345	1.585
0.90	HS / LO	1.307	1.292	1.323	1.345	1.585
0.96	HS / LO	1.315	1.304	1.327	1.345	1.579
0.98	LS / LO	1.382	1.362	1.391	1.351	1.573

Angströmxponent für Absorption (467/660) - CAST					
EC/TC-Verhältnis	Einstellung	Experimentell bestimmter Wert	25% Perzentil	75% Perzentil	
0.09	4	5.140	5.111	5.175	
0.12	3	4.321	4.026	4.509	
0.62	2	1.610	1.590	1.625	
0.77	1	1.385	1.381	1.388	

Angströmxponent für Streuung (467/660) - HES

EC/TC-Verhältnis	Einstellung	Experimentell bestimmter Wert	25% Perzentil	75% Perzentil	RDG-Modellierung	Mie-Modellierung
0.42	LS / HO	1.570	0.246	2.521	3.949	3.653
0.59	LS / HO	0.919	0.146	1.482	3.739	4.137
0.64	LS / HO	0.735	0.194	1.298	3.687	4.077
0.64	LS / HO	1.082	0.721	1.243	3.687	4.077
0.64	LS / HO	0.773	-0.749	2.349	3.687	4.077
0.74	LS / HO	0.957	0.146	1.785	3.598	3.970
0.74	LS / HO	0.805	0.392	1.024	3.598	3.970
0.75	LS / LO	1.720	1.606	1.805	3.415	3.914
0.82	LS / LO	2.087	1.818	2.452	3.365	3.848
0.82	LS / LO	1.962	1.786	2.309	3.365	3.848
0.82	HS / LO	1.789	1.731	1.838	3.358	3.848
0.83	LS / LO	1.690	1.607	1.722	3.279	3.839
0.83	LS / LO	2.088	1.787	2.212	3.279	3.839
0.84	HS / LO	1.948	1.836	2.082	3.165	3.830
0.90	HS / LO	1.689	1.654	1.713	3.152	3.783
0.90	HS / LO	1.717	1.585	1.967	3.152	3.783
0.90	HS / LO	1.903	1.662	2.152	3.152	3.783
0.96	HS / LO	1.787	1.755	1.823	3.117	3.741
0.98	LS / LO	1.553	1.357	1.722	3.088	3.728

Angströmxponent für Streuung (467/660) - CAST

EC/TC-Verhältnis	Einstellung	Experimentell bestimmter Wert	25% Perzentil	75% Perzentil
0.09	4	4.522	4.185	4.742
0.12	3	1.793	1.716	1.849
0.62	2	2.003	1.921	2.066
0.77	1	2.428	2.391	2.475

Einfachstreueralbedo bei 467 nm - HES

EC/TC-Verhältnis	Einstellung	Experimentell bestimmter Wert	25% Perzentil	75% Perzentil	RDG-Modellierung	Mie-Modellierung
0.42	LS / HO	0.311	0.254	0.353	0.009	0.172
0.59	LS / HO	0.193	0.147	0.232	0.009	0.120
0.59	LS / HO	0.191	0.182	0.255	0.009	0.120
0.64	LS / HO	0.116	0.110	0.126	0.009	0.119
0.64	LS / HO	0.099	0.043	0.159	0.009	0.119
0.74	LS / HO	0.206	0.178	0.245	0.009	0.119
0.74	LS / HO	0.115	0.106	0.129	0.009	0.119
0.75	LS / LO	0.092	0.089	0.093	0.014	0.169
0.82	LS / LO	0.154	0.140	0.175	0.014	0.170
0.82	LS / LO	0.119	0.103	0.129	0.014	0.170
0.82	HS / LO	0.157	0.151	0.161	0.014	0.211
0.83	LS / LO	0.101	0.097	0.102	0.015	0.171
0.83	LS / LO	0.104	0.097	0.113	0.015	0.171
0.84	HS / LO	0.163	0.144	0.173	0.019	0.212
0.90	HS / LO	0.183	0.174	0.195	0.019	0.213
0.90	HS / LO	0.177	0.164	0.188	0.019	0.213
0.90	HS / LO	0.162	0.151	0.167	0.019	0.213
0.96	HS / LO	0.168	0.160	0.176	0.019	0.216
0.98	LS / LO	0.115	0.109	0.118	0.020	0.175

Einfachstreueralbedo bei 467 nm - CAST

EC/TC-Verhältnis	Einstellung	Experimentell bestimmter Wert	25% Perzentil	75% Perzentil
0.09	4	0.218	0.210	0.226
0.12	3	0.500	0.480	0.524
0.62	2	0.151	0.146	0.156
0.77	1	0.104	0.102	0.106

Einfachstreueralbedo bei 530 nm - HES

EC/TC-Verhältnis	Einstellung	Experimentell bestimmter Wert	25% Perzentil	75% Perzentil	RDG-Modellierung	Mie-Modellierung
0.42	LS / HO	0.321	0.254	0.357	0.007	0.153
0.59	LS / HO	0.192	0.165	0.226	0.007	0.097
0.59	LS / HO	0.239	0.180	0.307	0.007	0.097
0.64	LS / HO	0.118	0.113	0.126	0.007	0.096
0.64	LS / HO	0.118	0.074	0.164	0.007	0.096
0.74	LS / HO	0.226	0.180	0.258	0.007	0.096
0.74	LS / HO	0.126	0.116	0.137	0.007	0.096
0.75	LS / LO	0.082	0.080	0.083	0.011	0.140
0.82	LS / LO	0.134	0.118	0.152	0.011	0.141
0.82	LS / LO	0.096	0.085	0.103	0.011	0.141
0.82	HS / LO	0.138	0.135	0.143	0.011	0.179
0.83	LS / LO	0.090	0.087	0.093	0.012	0.142
0.83	LS / LO	0.091	0.086	0.097	0.012	0.142
0.84	HS / LO	0.141	0.129	0.154	0.016	0.179
0.90	HS / LO	0.168	0.156	0.180	0.016	0.181
0.90	HS / LO	0.159	0.150	0.170	0.016	0.181
0.90	HS / LO	0.143	0.138	0.145	0.016	0.181
0.96	HS / LO	0.150	0.146	0.157	0.016	0.183
0.98	LS / LO	0.105	0.100	0.110	0.016	0.147

Einfachstreueralbedo bei 530 nm - CAST

EC/TC-Verhältnis	Einstellung	Experimentell bestimmter Wert	25% Perzentil	75% Perzentil
0.09	4	0.201	0.194	0.210
0.12	3	0.602	0.577	0.617
0.62	2	0.136	0.133	0.141
0.77	1	0.084	0.083	0.086

Einfachstreueralbedo bei 660 nm - HES

EC/TC-Verhältnis	Einstellung	Experimentell bestimmter Wert	25% Perzentil	75% Perzentil	RDG-Modellierung	Mie-Modellierung
0.42	LS / HO	0.306	0.238	0.378	0.004	0.099
0.59	LS / HO	0.206	0.175	0.249	0.004	0.056
0.59	LS / HO	0.294	0.230	0.332	0.004	0.056
0.64	LS / HO	0.132	0.122	0.138	0.004	0.056
0.64	LS / HO	0.140	0.093	0.206	0.004	0.056
0.74	LS / HO	0.246	0.197	0.291	0.004	0.057
0.74	LS / HO	0.144	0.135	0.158	0.004	0.057
0.75	LS / LO	0.083	0.080	0.085	0.007	0.087
0.82	LS / LO	0.121	0.110	0.146	0.007	0.089
0.82	LS / LO	0.092	0.083	0.102	0.007	0.089
0.82	HS / LO	0.134	0.131	0.139	0.007	0.116
0.83	LS / LO	0.091	0.089	0.094	0.008	0.089
0.83	LS / LO	0.089	0.082	0.095	0.008	0.089
0.84	HS / LO	0.131	0.122	0.148	0.010	0.117
0.90	HS / LO	0.162	0.154	0.174	0.010	0.120
0.90	HS / LO	0.156	0.146	0.168	0.010	0.120
0.90	HS / LO	0.131	0.126	0.135	0.010	0.120
0.96	HS / LO	0.146	0.139	0.153	0.011	0.123
0.98	LS / LO	0.105	0.099	0.111	0.011	0.095

Einfachstreueralbedo bei 660 nm - CAST

EC/TC-Verhältnis	Einstellung	Experimentell bestimmter Wert	25% Perzentil	75% Perzentil
0.09	4	0.259	0.241	0.276
0.12	3	0.711	0.673	0.728
0.62	2	0.134	0.129	0.140
0.77	1	0.075	0.074	0.076

Massenabsorptionsquerschnitt bei 467 nm - HES

EC/TC-Verhältnis	Einstellung	Experimentell bestimmter Wert [m ² /g]	relative Unsicherheit	RDG-Modellierung [m ² /g]	Mie-Modellierung [m ² /g]
0.42	LS / HO	1.811	29.0%	4.516	5.407
0.59	LS / HO	3.496	27.0%	5.739	6.783
0.59	LS / HO	3.846	27.1%	5.739	6.783
0.64	LS / HO	3.045	26.6%	6.087	7.215
0.64	LS / HO	2.141	26.6%	6.087	7.215
0.74	LS / HO	2.442	25.8%	6.760	8.068
0.82	LS / LO	12.871	25.4%	8.000	10.208
0.82	LS / LO	11.489	25.4%	8.000	10.208
0.84	HS / LO	8.037	25.3%	8.889	12.106
0.90	HS / LO	10.272	25.1%	9.040	12.779
0.98	LS / LO	13.564	25.1%	9.900	11.724

Massenabsorptionsquerschnitt bei 467 nm - CAST

EC/TC-Verhältnis	Einstellung	Experimentell bestimmter Wert [m ² /g]	relative Unsicherheit	RDG-Modellierung [m ² /g] (Intervall)	Mie-Modellierung [m ² /g] (Intervall)
0.12	3	1.226	34.5%	[2.117 ; 5.505]	[3.276 ; 8.518]
0.62	2	7.703	28.8%	[6.161 ; 12.322]	[8.532 ; 17.065]
0.77	1	7.779	27.6%	[7.336 ; 14.672]	[10.355 ; 20.710]

Massenabsorptionsquerschnitt bei 530 nm - HES

EC/TC-Verhältnis	Einstellung	Experimentell bestimmter Wert [m ² /g]	relative Unsicherheit	RDG-Modellierung [m ² /g]	Mie-Modellierung [m ² /g]
0.42	LS / HO	1.405	29.0%	3.534	4.146
0.59	LS / HO	2.789	27.0%	4.641	5.357
0.59	LS / HO	3.121	27.1%	4.641	5.357
0.64	LS / HO	2.426	26.6%	4.952	5.736
0.64	LS / HO	1.695	26.6%	4.952	5.736
0.74	LS / HO	1.976	25.8%	5.549	6.477
0.82	LS / LO	12.124	25.4%	6.598	8.228
0.82	LS / LO	9.291	25.4%	6.598	8.228
0.84	HS / LO	6.608	25.3%	7.331	9.790
0.90	HS / LO	8.409	25.1%	7.462	10.381
0.98	LS / LO	12.801	25.1%	8.200	9.531

Massenabsorptionsquerschnitt bei 530 nm - CAST

EC/TC-Verhältnis	Einstellung	Experimentell bestimmter Wert [m ² /g]	relative Unsicherheit	RDG-Modellierung [m ² /g] (Intervall)	Mie-Modellierung [m ² /g] (Intervall)
0.12	3	0.638	34.5%	[1.127 ; 2.930]	[1.713 ; 4.453]
0.62	2	5.977	28.8%	[4.952 ; 9.904]	[6.497 ; 12.994]
0.77	1	6.295	27.6%	[6.066 ; 12.111]	[8.230 ; 16.459]

Massenabsorptionsquerschnitt bei 660 nm - HES

EC/TC-Verhältnis	Einstellung	Experimentell bestimmter Wert [m ² /g]	relative Unsicherheit	RDG-Modellierung [m ² /g]	Mie-Modellierung [m ² /g]
0.42	LS / HO	1.082	29.0%	2.584	2.882
0.59	LS / HO	2.115	27.0%	3.506	3.863
0.59	LS / HO	2.507	27.1%	3.506	3.863
0.64	LS / HO	1.876	26.6%	3.756	4.154
0.64	LS / HO	1.287	26.6%	3.756	4.154
0.74	LS / HO	1.482	25.8%	4.225	4.710
0.82	LS / LO	7.825	25.4%	5.022	5.908
0.82	LS / LO	7.194	25.4%	5.022	5.908
0.84	HS / LO	5.123	25.3%	5.580	6.972
0.90	HS / LO	6.518	25.1%	5.678	7.386
0.98	LS / LO	8.378	25.1%	6.204	6.805

Massenabsorptionsquerschnitt bei 660 nm - CAST

EC/TC-Verhältnis	Einstellung	Experimentell bestimmter Wert [m ² /g]	relative Unsicherheit	RDG-Modellierung [m ² /g] (Intervall)	Mie-Modellierung [m ² /g] (Intervall)
0.12	3	0.274	34.5%	[0.483 ; 1.256]	[0.738 ; 1.920]
0.62	2	4.420	28.8%	[3.559 ; 7.118]	[4.413 ; 8.827]
0.77	1	4.817	27.6%	[4.474 ; 8.947]	[5.731 ; 11.461]

Massenabsorptionsquerschnitt bezüglich EC - HES

EC/TC-Verhältnis	Einstellung	Experimentell bestimmter Wert - 467 nm [m ² /g]	Experimentell bestimmter Wert - 530 nm [m ² /g]	Experimentell bestimmter Wert - 660 nm [m ² /g]	relative Unsicherheit
0.42	LS / HO	4.849	3.761	2.896	30.3%
0.59	LS / HO	6.366	5.078	3.851	30.3%
0.59	LS / HO	7.037	5.711	4.587	30.3%
0.64	LS / HO	5.095	4.059	3.140	30.3%
0.64	LS / HO	3.583	2.836	2.154	30.3%
0.74	LS / HO	3.475	2.812	2.109	30.3%
0.82	LS / LO	16.344	12.928	9.936	30.3%
0.82	LS / LO	14.563	11.776	9.119	30.3%
0.84	HS / LO	9.843	8.094	6.275	30.3%
0.90	HS / LO	11.600	9.496	7.360	30.3%
0.98	LS / LO	13.837	11.180	8.547	30.3%

Massenabsorptionsquerschnitt bezüglich EC - CAST

EC/TC-Verhältnis	Einstellung	Experimentell bestimmter Wert - 467 nm [m ² /g]	Experimentell bestimmter Wert - 530 nm [m ² /g]	Experimentell bestimmter Wert - 660 nm [m ² /g]	relative Unsicherheit
0.12	3	11.691	6.081	2.612	32.0%
0.62	2	13.599	10.552	7.803	32.0%
0.77	1	10.530	8.521	6.520	32.0%