

LABOREXPERIMENTE ZUR MIKROPHYSIK DER WOLKEN

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Ilmenau

von

Diplom-Physiker Denis Duft

Ilmenau im November 2010

1. Gutachter: Prof. Dr. Thomas Leisner
Karlsruher Institut für Technologie
2. Gutachter: Prof. Dr. Gerhard Gobsch
Technische Universität Ilmenau
3. Gutachter: Prof. Dr. Ludger Wöste
Freie Universität Ilmenau

Tag der Einreichung: 27.11.2010
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 27.04.2011

Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation stellt den schriftlichen Abschluss der wissenschaftlichen Arbeiten im Rahmen meiner Promotion an der *Technischen Universität Ilmenau* dar. Die Arbeit beschäftigte sich vorrangig mit der Konstruktion und dem Aufbau eines Experimentes zur Untersuchung atmosphärisch relevanter geladener Partikel mittels der Technik der elektrodynamischen Levitation und anschließender Durchführung verschiedener Versuche. Die konstruierten Levitatoren und Vakuumkammern wurde dabei derart gestaltet, dass sich Temperatur und Druck, sowie die Zusammensetzung der Gasatmosphäre in dem die Probe umgebenden Volumen zur Simulation atmosphärischer Bedingungen leicht verändern lassen können. Durch die geringe Höhe des Gerätes werden dabei auch Untersuchungen der Partikel im Fokus konventioneller Mikroskope ermöglicht, wie sie zum Beispiel für die Raman- und Infrarotspektroskopie verwendet werden. Mit dem gewählten Aufbau gelang es erstmals, den Brechungsindex stark unterkühlter Wassertropfen im Temperaturbereich von -16°C bis -36°C zu messen. Desweiteren konnte nachgewiesen werden, dass die homogene Nukleationsrate von unterkühlten Wassertropfen mit einem Radius größer $4\ \mu\text{m}$ Volumen-dominiert ist. In einem dritten Experiment wurde gezeigt, dass das Stabilitäts-Limit deformierter flüssiger Tropfen gegenüber dem klassischen Rayleigh-Limit mit der Amplitude der Deformation modifiziert werden muss.

Abstract

This dissertation represents the written scientific work in the frame of my graduation at the *Technical University Ilmenau*. It deals mainly with the construction of an experimental setup for investigation of atmospheric particles by means of the Electrodynamic Levitation Technique and subsequent realization of three different experiments. The constructed levitators and vacuum chambers allow variation of temperature, pressure and gas composition in the surrounding of the levitated particle to achieve realistic atmospheric conditions. The low device height permits investigations of metastable systems, for instance droplets of supercooled liquids and supersaturated solutions, to be performed in the focus of conventional microscopes as they are used for Raman- or Infrared spectroscopy. With the presented experimental setup it has been achieved to measure for the first time the refractive index of supercooled liquid water in the temperature regime from -16°C to -36°C . In a second experiment it has been shown that the homogeneous nucleation rate of supercooled liquid water droplets with radii larger than $4\ \mu\text{m}$ is volume-dominated. In a third experiment the stability of highly charged liquid droplets has been investigated by analyzing induced shape oscillations of the droplet surface. A modified Rayleigh-Limit for rotation-symmetric deformed charged droplets was proposed and is supported by the experimental data.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Fragestellung	1
1.1	Bedeutung der Wolkenmikrophysik für Wetter und Klima	1
1.2	Paulfallen-Laborexperimente an einzelnen Wolkentropfen	2
1.2.1	Brechungsindex superkritischer Lösungen	2
1.2.2	Gefrierverhalten unterkühlter Wolkentropfen	3
1.2.3	Coulomb-Instabilität hochgeladener flüssiger Tropfen	3
1.3	Gliederung	4
2	Mikrophysik der Wolken	5
2.1	Kondensation von Wolkentropfen und Nebel	6
2.2	Niederschlagsbildung	8
2.2.1	Niederschlagsbildung durch Koaleszenz der flüssigen Phase	9
2.2.2	Niederschlagsbildung über die Eisphase	9
2.3	Einfluss der Wolkenbildung auf das Klima	10
2.4	Elektrizität in der Atmosphäre	12
3	Methoden	13
3.1	Elektrodynamische Levitation	13
3.1.1	Das Pseudo-Potential	14
3.1.2	Die Quadrupol-Ionenfalle	15
3.1.3	Exakte Lösung der Bewegungsgleichung	18
3.2	Elastische Lichtstreuung an sphärischen Partikeln	20
3.2.1	Lorenz-Mie-Theorie	20
3.2.2	Polarisation des Streulichts	21
3.2.3	Winkelabhängigkeit des Streulichts	22
3.2.4	Resonanzen der Mie-Streuung	23
3.3	Das Modell der optisch-äquivalenten Kugel	24
4	Experimenteller Aufbau	29
4.1	Aufbau der Paulfalle	29
4.2	Die Vakuumkammer	31
4.3	Optischer Aufbau	33
4.3.1	Automatische Höhenkontrolle	35
4.4	Temperaturmessung	36

4.5	Erzeugung von Mikrotropfen	39
4.5.1	Aufladung der Tropfen	40
4.5.2	Ladungsträger auf flüssigen Tropfen	40
4.6	Steuerung des Experiments und Datenerfassung	41
5	Brechungsindex superkritischer Lösungen	43
5.1	Einleitung	43
5.2	Historisches zum Regenbogen	44
5.3	Die Doppelppeakfunktion	49
5.4	Der Inversionsalgorithmus	49
5.5	Experimenteller Aufbau	50
5.5.1	Streugeometrie und Kalibrierung relativer Streuwinkel	51
5.6	Aufbereitung der Streuspektren	52
5.7	Ergebnisse	54
5.7.1	Ausblick	55
6	Gefrierverhalten stark unterkühlter Wolkentropfen	56
6.1	Einleitung	56
6.2	Homogene Nukleation und klassische Nukleationstheorie	57
6.3	Statistik der homogenen Nukleation	59
6.4	Nichtstationäre Nukleationsraten	61
6.4.1	Zeitabhängigkeit der Tropfentemperatur	61
6.4.2	Zeitabhängigkeit des Tropfenvolumens	63
6.5	Vergleich von Oberflächen- und Volumen-Nukleation	64
6.6	Experimenteller Aufbau und Auswertemethodik	65
6.6.1	Detektion des Phasenübergangs	65
6.7	Ergebnisse und Diskussion	67
7	Coulomb-Instabilität hochgeladener flüssiger Tropfen	70
7.1	Einleitung	70
7.2	Stabilität geladener Tropfen	71
7.2.1	Das Rayleigh-Kriterium	73
7.2.2	Oberflächenschwingungen im Multipolfeld	74
7.2.3	Nichtlineare Oberflächenschwingungen	78
7.3	Durchführung des Experiments	82
7.3.1	Berechnung der Schwingungsamplitude	84
7.4	Auswertung und Ergebnisse	85
7.4.1	Diskussion	88
8	Zusammenfassung und Ausblick	89
	Literaturverzeichnis	92
	Danksagung	99

Kapitel 1

Einleitung und Fragestellung

1.1 Bedeutung der Wolkenmikrophysik für Wetter und Klima

Betrachtet man das Klima und Wettergeschehen auf der Erde, so stellt man fest, dass die darin auftretenden physikalischen und chemischen Vorgänge über viele Größenordnungen von Raum und Zeit ablaufen. Zu diesen Vorgängen gehören im mikroskopischen Größenbereich zum Beispiel die Absorption und Streuung des Sonnenlichts durch Moleküle der Luft, chemischen Umsetzungsreaktionen an Molekülen und Aerosolen welche die Zusammensetzung der Atmosphäre maßgeblich beeinflussen sowie die Bildung von Wolkentropfen an submikrometergroßen Aerosolpartikeln. Auf makroskopischer Ebene gehören dazu Vorgänge wie die Alterung und Bewegung entstandener Wolken in den sie umgebenden Luftmassen im geografisch lokalen bis hin zum kontinentalen Maßstab. Diese Prozesse können sich über Zeiträumen von Tagen und Wochen erstrecken, allerdings auch über Jahrzehnte bis zu Jahrhunderten, was Klimaschwankungen und Veränderungen globaler Parameter betrifft. Für ein Verständnis des Gesamtbildes und zur Entwicklung aussagekräftiger Simulationen zukünftigen Wetters und Klimas auf der Erde mit Hilfe leistungsfähiger Rechentechnik ist eine Kenntnis der einzelnen teilweise stark miteinander gekoppelten Prozesse von entscheidender Bedeutung¹.

Den Wolken kommt in diesem Zusammenhang eine besondere Bedeutung zu, denn sie beeinflussen maßgeblich den Strahlungshaushalt der Erde. Das tägliche Wettergeschehen, und in klimatologischer Hinsicht vor allem die Transmission und Dissipation von Energie innerhalb der Atmosphäre wird entscheidend durch die Häufigkeit des Auftretens von Wolken, der Größe der Wolkenpartikel und der in den Wolken gespeicherten latenten Wärmeenergie des flüssigen Wassers mitbestimmt. Es ist daher von entscheidender Bedeutung, die zeitliche Entwicklung von Wolken, von der Kondensation bzw. Nukleation von Wolkentropfen an einzelnen Aerosolpartikeln, über die Koagulation und Alterung der Wolkentropfen bis hin zur Niederschlagsbildung oder Auflösung genau zu verstehen. Die folgende Arbeit ist deshalb darauf ausgerichtet, ein experimentelles System aufzubauen, welches die Untersuchung einiger dieser Prozesse auf mikroskopischer Ebene im Labor ermöglicht.

¹ Siehe dazu auch der Bericht des *Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC, 2007)*

1.2 Paulfallen-Laborexperimente an einzelnen Wolkentropfen

Untersuchungen zur Physik und Chemie der Wolkentropfen können an großen Ensembles oder einzelnen Partikeln durchgeführt werden. Die hier vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit Untersuchungen an einzelnen Partikeln. Wichtigstes Hilfsmittel bei diesen Untersuchungen war die Verwendung der Methode der elektrodynamischen Levitation in einer sogenannten Paulfalle zur Speicherung geladener flüssiger Tropfen. Die elektrodynamische Levitation ermöglicht eine berührungsfreie Speicherung eines Partikels an einem definierten Ort ohne störende Grenzflächenkontakte. Die Partikel können damit in thermodynamisch metastabilen Zuständen untersucht werden wie sie in der Atmosphäre in Form unterkühlter oder übersättigter Lösungstropfen vorkommen. Zudem bietet die Levitationstechnik den Vorteil, dass die Partikel über einen langen Zeitraum hinweg und unter definierten atmosphärischen Bedingungen im Labor untersucht werden können. Änderungen der chemischen und physikalischen Eigenschaften sind damit direkt am einzelnen Partikel beobachtbar, wodurch genaue Rückschlüsse auf die zugrundeliegenden Prozesse ermöglicht werden.

Zum Zwecke dieser Untersuchungen wurde ein neues und flexibles Levitationsexperiment entworfen und aufgebaut, welches für verschiedene Fragestellungen verwendet werden kann. Hierbei kamen zwei ebenfalls selbst entwickelte elektrodynamische Fallen unterschiedlichen Typs zum Einsatz. Mit Hilfe des gewählten experimentellen Aufbaus gelang es Experimente zu drei grundlegend unterschiedlichen physikalischen Problemstellungen durchzuführen. Die erhaltenen Ergebnisse stellten die Funktionalität des Messapparates eindrucksvoll unter Beweis. Die Fragestellungen der drei gewählten Experimente werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

1.2.1 Brechungsindex superkritischer Lösungen

Unterkühlte troposphärische und stratosphärische Wolkentropfen tragen entscheidend zur Energiebilanz der Atmosphäre der Erde bei, indem sie auf direkte wie auch auf indirekte Weise den Strahlungshaushalt in der Atmosphäre und der Erdoberfläche beeinflussen (IPCC, 2007). Wichtig für die Messung und Modellierung atmosphärischer Prozesse ist daher die Kenntnis der physikalischen Kenngrößen der Wolkenpartikel, wie zum Beispiel die Zusammensetzung und die Größe der Partikel. Aber auch die sich aus der Zusammensetzung der Tropfen ergebenden Eigenschaften, wie zum Beispiel Dichte, Brechungsindex und chemische Aktivität sind wichtig. Die berührungsfreie Speicherung der Partikel in einer elektrodynamischen Falle bietet dabei den Vorteil, die Partikel in einer realen atmosphärischen Umgebung zu untersuchen, und Störungen durch den Kontakt des Partikels mit einer Oberfläche zu vermeiden.

Eine dieser Kenngrößen, der Realteil des Brechungsindex fester und flüssiger Partikel, ist insbesondere für die atmosphärische Fernerkundung von Interesse, wie sie zum Beispiel mit Hilfe von Satelliten oder dem LIDAR-Verfahren erfolgt. Mit einem erweiterten optischen Aufbau gelang es in dieser Arbeit eine Methode zur Bestimmung des Brechungsindex stark unterkühlter sowie auch stark übersättigter levitierter Lösungstropfen zu entwickeln. Dazu wurde das winkelaufgelöste Streulicht des levitierten Tropfens im Bereich des Regenbogens erster und zweiter Ordnung ausgewertet und erstmals der Brechungsindex von unterkühlten flüssigen Wassertropfen im Temperaturbereich von -16°C bis -36°C gemessen.

1.2.2 Gefrierverhalten unterkühlter Wolkentropfen

Eines der grundlegenden Probleme in der Theorie der homogenen Eisnukleation unterkühlter flüssiger Wolkentropfen ist die Frage, inwiefern die Oberfläche einen Einfluss auf die Rate der Nukleation der Tropfen hat. Die klassische Nukleationstheorie beschreibt den Gefriervorgang als einen statistischen Prozess, bei dem ein Tropfen solange im flüssigen Zustand verbleibt bis es in der Flüssigkeit zur Bildung eines Keimes kritischer Größe kommt. Hat sich ein kritischer Keim gebildet, so schreitet die Kristallisation der Flüssigkeit in einer exothermen Reaktion an diesem Keim weiter voran, bis der gesamte Tropfen gefroren ist. Dabei vernachlässigt die klassische Nukleationstheorie, dass sich dieser kritische Keim möglicherweise an der Oberfläche, bzw. in den ersten molekularen Schichten der Oberfläche bildet. Vielmehr wird von der vereinfachenden Annahme ausgegangen, dass sich der Keim immer im Volumen des Tropfens bildet. Mathematisch kann man dies auch so ausdrücken: Das Produkt aus Oberflächen-Nukleationsrate und der Anzahl von Molekülen an der Oberfläche ist sehr viel geringer als das Produkt aus Volumen-Nukleationsrate und der Anzahl von Molekülen im restlichen Volumen des Tropfens.

Eine erneute Analyse in der Literatur verfügbarer Messdaten unter dem Gesichtspunkt der Oberflächen-Nukleation deutete allerdings darauf hin, dass für kleinere Wolkentropfen der kritische Keim möglicherweise bevorzugt an der Oberfläche des Tropfens gebildet wird ([Tabazadeh u.a., 2002b](#)). Dies hätte einen direkten Einfluss auf die Nukleationstheorie bzw. auf das theoretisch angenommene Gefrierverhalten von stark unterkühlten Wolkentropfen in der Atmosphäre und ist für die Modellierung von Gefrierprozessen von großer Bedeutung.

Zur Klärung der Frage, ob und ab welcher Tropfengröße die Oberfläche des Tropfens möglicherweise einen Einfluss auf das Gefrierverhalten der Tropfen hat, wurde ein Gefrierexperiment durchgeführt, bei dem die Nukleationsraten für Tropfen zweier verschiedener Größenklassen bei konstanter Umgebungstemperatur gemessen wurden. Es konnte dabei gezeigt werden, dass die homogene Nukleation stark unterkühlten Wassers bis zu einem Tropfendurchmesser von $1\mu\text{m}$ durch Bildung kritischer Keime im Volumen dominiert wird, bzw. eine Oberflächen-aktivierte Nukleation nicht nachweisbar ist.

1.2.3 Coulomb-Instabilität hochgeladener flüssiger Tropfen

In der Atmosphärenphysik sind auch die Veränderungen der mikrosphysikalischen Eigenschaften der Wolkentropfen von Interesse, die durch das Vorhandensein elektrischer Ladungen auf der Oberfläche der Tropfen hervorgerufen werden. Im überwiegenden Teil der atmosphärischen Situationen tragen die Aerosole und Wolkenpartikel keine bzw. nur wenige Elementarladungen. In Gewitterwolken kann es dagegen auch zur Bildung hochgeladener Wolkenpartikel mit bis zu 10^9 Elementarladungen pro Tropfen kommen¹. Schon Ende des 19. Jahrhunderts berechnete Lord Rayleigh, dass flüssige sphärische Tropfen nur bis zu einer bestimmten Grenze, dem sogenannten Rayleigh-Limit elektrisch aufgeladen werden können ([Rayleigh, 1882](#)). Die elektrodynamische Levitationstechnik ermöglicht es nun im Besonderen die Mikrophysik hochgeladener Wolkentropfen zu studieren. Schon in früheren Arbeiten konnte die Zerfallsdynamik höchst-

¹ Eine Auflistung verschiedener Messungen zur elektrischen Ladung auf Wolken- und Regentropfen wurde von [Pruppacher und Klett \(1997\)](#) erstellt.

aufgeladener flüssiger Tropfen mit hoher zeitlicher Auflösung in einer elektrodynamischen Falle gemessen werden (Duft u.a., 2002). Dabei regt das für die Levitation verwendete dreidimensionale elektrische Quadrupol-Wechselfeld die Oberfläche des Tropfens zu Schwingungen an, die mit Hilfe einer optischen Interferenz-Methode analysiert werden können. Das beobachtete nicht-lineare Schwingungsverhalten der Tropfenoberfläche wurde in dieser Arbeit genauer untersucht und konnte vorhandene theoretische Arbeiten bestätigen.

1.3 Gliederung

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert:

Im Kapitel 2 werden die Grundlagen der Mikrophysik der Wolken skizziert, um dem Leser einen Einblick in die für die hier untersuchten Wolkentropfen relevanten physikalischen Vorgänge zu geben. Anschließend werden im Kapitel 3 die theoretischen Grundlagen der angewandten physikalischen Methoden dargelegt. Dies beinhaltet einen Abschnitt zur elektrodynamischen Levitation sowie einen Abschnitt zur Theorie der Lichtstreuung an sphärischen transparenten Partikeln, da die Lichtstreuung ein wesentliches Hilfsmittel zur Charakterisierung der Partikel darstellt. Nach der Darlegung der theoretischen Grundlagen folgt eine Beschreibung des grundlegenden experimentellen Aufbaus (Kapitel 4). Da die durchgeführten Experimente zum Teil unterschiedliche Zielsetzungen verfolgten, werden sie im Anschluss in drei separaten Kapiteln vorgestellt.

Themen der Experimente:

- Kapitel (5) Bestimmung des Brechungsindex superkritischer Lösungen
- Kapitel (6) Gefrierverhalten stark unterkühlter Wolkentropfen
- Kapitel (7) Coulomb-Instabilität hochgeladener flüssiger Tropfen

Jedes Kapitel enthält dabei Details zu Veränderungen und Anpassungen des experimentellen Aufbaus, zur Durchführung des jeweiligen Experiments, sowie nähere Angaben zur Methodik der Auswertung. Im abschließenden Kapitel 8 folgt eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit und ein Ausblick auf mögliche weitere Forschungsansätze.

Kapitel 2

Mikrophysik der Wolken

Einleitung

Jeder Mensch auf der Welt sieht sie früher oder später in seinem Leben: Wolken. Sie sind der sichtbare Ausdruck des täglich wechselnden und an jedem Ort der Welt verschiedenen Wettergeschehens. Sie bilden neben den physikalischen Größen Temperatur, Druck, Windgeschwindigkeit und Luftfeuchte das am einfachsten zugängliche Untersuchungsmittel, um über das aktuelle Wettergeschehen Aufschlüsse zu erlangen. Dass man anhand der Wolken -Form, -Höhe und -Anordnung auch auf das zukünftige Wetter der nächsten Tage schlussfolgern kann, ist den aufmerksam beobachtenden Menschen schon seit langer Zeit bekannt. Vor allem für die Landwirtschaft erwies sich die genaue Beobachtung der Wolken und des Wettergeschehens als unentbehrlich und somit für die Menschen als elementar lebenswichtig. So finden sich schon in der frühen Antike erste systematische Aufzeichnungen über die täglichen Veränderungen des Wetters, die, wie wir heute wissen, in der Troposphäre, dem erdnächsten Teil der Atmosphäre, ablaufen. Dennoch wurde erst zu Beginn des 19. Jahrhunderts eine erste weithin akzeptierte Klassifizierung der Wolken zusammengestellt¹. Dass dies trotz der frühen sorgfältigen Beobachtungen erst so spät gelang, liegt zum einen an der sehr großen Vielfalt der Wolken, zum anderen an der sich im späten Mittelalter entwickelnden wissenschaftlichen Systematik, die sich erst in dieser Zeit auch der Erforschung des Wetters und des Klimas widmete. In dieser Klassifizierung, die mit wenigen Änderungen auch heute noch gültig ist, werden die Wolken nach ihrer von der Erdoberfläche aus sichtbaren Form und der Höhe ihres Auftretens unterschieden.

Zusätzlich zum äußeren Erscheinungsbild unterscheiden sich die Wolken auch im mikroskopischen Maßstab in der Form und der Zusammensetzung der wolkenbildenden Partikel. Größe, Anzahl und Art der Partikel bestimmen maßgeblich die Wolkenalbedo, d.h. die Reflektivität der Wolkenoberfläche gegenüber eingestrahlem Sonnenlicht bzw. von der Erdoberfläche ausgesandter Wärmestrahlung.

Troposphärische Wolken bestehen zum überwiegenden Teil aus Wassertropfen im flüssigen Aggregatzustand. Die Größe dieser Tropfen folgt dabei einer breiten Verteilung in der Häufigkeit ihres Auftretens und variiert stark zwischen den einzelnen Wolkentypen. Sie ist abhängig von der

¹ Luke Howard, *On the modification of clouds* (1803)

Herkunft, vom Alter und der Lebensgeschichte der sie tragenden Luftmassen.

Auch in der Stratosphäre können Tropfen bzw. gefrorene Partikel in den sogenannten polaren stratosphärischen Wolken vorkommen. Diese Partikel bestehen allerdings hauptsächlich aus Lösungen und Lösungsgemischen von Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser in unterschiedlich hohen Anteilen. Diese Wolken sind ein entscheidendes Bindeglied für die Kette von chemischen und physikalischen Abläufen, die in jedem arktischen und antarktischen Frühjahr erneut zur Zersetzung des polaren stratosphärischen Ozons beitragen. Die chemischen Reaktionen zur Bildung des bei der Ozon-Zersetzung katalytisch beteiligten molekularen Chlors finden auf der Oberfläche dieser stratosphärischen Wolkenpartikel statt, wobei Zusammensetzung und Aggregatzustand der Wolkenpartikel eine entscheidende Rolle spielen.

Auf diese und ähnliche Art und Weise haben Wolkenpartikel nicht nur Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre, sondern beeinflussen auch die physikalischen Vorgänge, angefangen vom Wassergehalt bis hin zum Strahlungshaushalt der Atmosphäre der Erde. Letztgenannter ist entscheidend für die Entwicklung des Klimas auf der Erde. In den folgenden Abschnitten werden deshalb einige der wichtigsten mikrophysikalischen Prozesse von Wolkenpartikeln kurz dargelegt. Die Ausführungen orientieren sich dabei an einigen Standardwerken der Literatur zur Chemie und Physik der Atmosphäre ([Pruppacher und Klett, 1997](#); [Seinfeld und Pandis, 1998](#); [Andrews, 2000](#); [Roedel, 2000](#)).

2.1 Kondensation von Wolkentropfen und Nebel

Eine der grundlegenden Voraussetzungen für die Entstehung von Wolken- und Nebeltropfen ist eine Übersättigung der relativen Feuchtigkeit der Luft. Letztere ist definiert als das Verhältnis von Partialdruck und Sättigungsdampfdruck des Wasserdampfs in Luft. Der Sättigungsdampfdruck von Wasserdampf in Luft ist, wie die durchgezogene Linie in [Abbildung 2.1](#) zeigt, stark temperaturabhängig. In den meisten Situationen entsteht deswegen eine Übersättigung durch eine Abkühlung bei gleichbleibendem Wassergehalt der Luft. Dies kann durch eine isobare Abkühlung des Luftpaketes, zum Beispiel durch Abkühlung von feucht-warmer Luft über einer kalten Bodenschicht, oder durch radiative Kühlung geschehen. Dies äußert sich zum Beispiel in der Bildung von Bodennebel über einer morgendlichen Wiese bei klarem Himmel. Übersättigung kann auch durch Zufuhr von zusätzlichem Wasserdampf in eine schon gesättigte Luftschicht erfolgen, zum Beispiel wenn sich eine kühle Luftschicht über einer wärmeren Wasseroberfläche befindet. Diese Prozesse treten meist in Bodennähe auf und führen dort zur Entstehung von Nebel. Der für die Wolkenbildung entscheidende Prozess ist dagegen die adiabatische Abkühlung beim Aufsteigen feuchter Luftpakete, wobei die verschiedenen Wolkentypen durch unterschiedliche Aufstiegsmechanismen der Luftmassen entstehen. Die gestrichelte Kurve in [Abbildung 2.1](#) zeigt die Entwicklung des Wasserdampf-Partialdruckes eines Luftpaketes mit einem Mischungsverhältnis Wasser zu Luft von 10 g kg^{-1} bei adiabatischer Abkühlung. Am Schnittpunkt mit der Sättigungskurve, auch Taupunkt genannt, befindet sich das Luftpaket in Sättigung bezüglich des Wasserdampfes. Kühlt sich das Luftpaket weiter adiabatisch ab, tritt Übersättigung ein und Kondensation des Wasserdampfes kann erfolgen.

Die Kondensation, also der Übergang von gasförmiger zu flüssiger Phase, kann auf zwei ver-

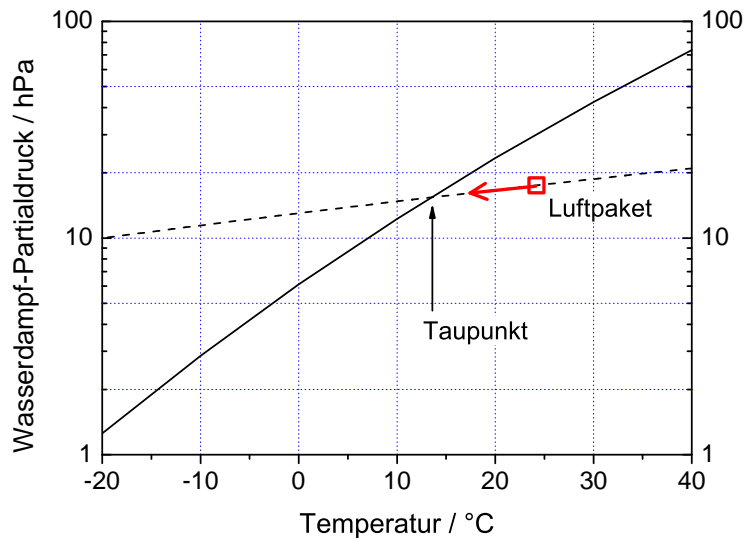


Abbildung 2.1: Sättigungs-Partialdruck von Wasser in Luft als Funktion der Temperatur (durchgezogene Linie) und Wasserdampf-Partialdruck eines adiabatisch abkühlenden Luftpaketes bei konstantem Wassergehalt (gestrichelte Linie).

schiedene Arten stattfinden. Bei der homogenen Kondensation entsteht durch rein statistisches Zusammentreffen von Wassermolekülen aus der Gasphase ein neuer flüssiger luftgetragener Tropfen. Für diesen Prozess sind allerdings sehr hohe Übersättigungen von einigen hundert Prozent notwendig. In der Atmosphäre erfolgt die Bildung von Wolkentropfen deswegen durch heterogene Kondensation, d.h. die Kondensation erfolgt an bereits vorhandenen Partikeln in der Luft, da für diesen Prozess Übersättigungen von wenigen zehntel Prozent ausreichend sind. Die Anzahl aktiver Kondensationskeime in den unteren Schichten der Troposphäre liegt über den Kontinenten typischerweise bei einigen hundert Partikeln pro Kubikzentimeter, während es über dem Meer zwischen 50 und 100 cm^{-3} sind (Roedel, 2000). Die Größe, die ein Tropfen durch Kondensation erreicht, hängt dabei von der Anzahl der Tropfen in seiner Umgebung ab, die um das in der Luft enthaltene Wasser konkurrieren.

Die heterogenen Kondensationskeime können dabei nicht nur benetzbar sein, sie können sich auch in der flüssigen Phase des sich bildenden Wolkentropfens auflösen. Gelöste Substanzen erniedrigen im Allgemeinen den Gleichgewichtsdampfdruck über der Oberfläche der Flüssigkeit, was die heterogene Kondensation generell begünstigt. Diese Dampfdruckerniedrigung wird durch das Raoult'sche Gesetz beschrieben. Sie ist proportional zur Anzahl der Mole der gelösten Substanz pro Volumeneinheit der Lösungsflüssigkeit. Bei einem durch Kondensation anwachsenden Lösungstropfen ist die Dampfdruckerniedrigung damit proportional zu $1/r^3$.

Bis zu diesem Punkt wurde in den bisherigen Ausführungen die Grenzfläche zwischen gasförmiger und flüssiger Phase immer als eine ebene Oberfläche angenommen. Von entscheidender Bedeutung bei der Kondensation ist allerdings die Oberflächenkrümmung der sich bildenden Partikel. Bedingt durch eine niedrigere Bindungsenergie von Molekülen einer gekrümmten Oberfläche ist der Dampfdruck über der Oberfläche eines Tropfens, der sich im Gleichgewicht mit seiner Umgebung befindet, höher als der Dampfdruck über einer ebenen Fläche. Die Dampfdruckerhöhung durch die Krümmung der Oberfläche verhält sich proportional zum Inversen des

Tropfenradius $1/r$. Dieser nach seinem Entdecker benannte Kelvin-Effekt führt dazu, dass von Tropfen, die sich in diffusivem Austausch miteinander befinden, die größeren Tropfen immer auf Kosten der kleineren Tropfen wachsen werden. In einer durch adiabatische Abkühlung entstandenen Wolke wird sich aus diesem Grund das Maximum in der Größenverteilung der Wolkentropfen mit der Zeit zu größeren Tropfen hin verschieben.

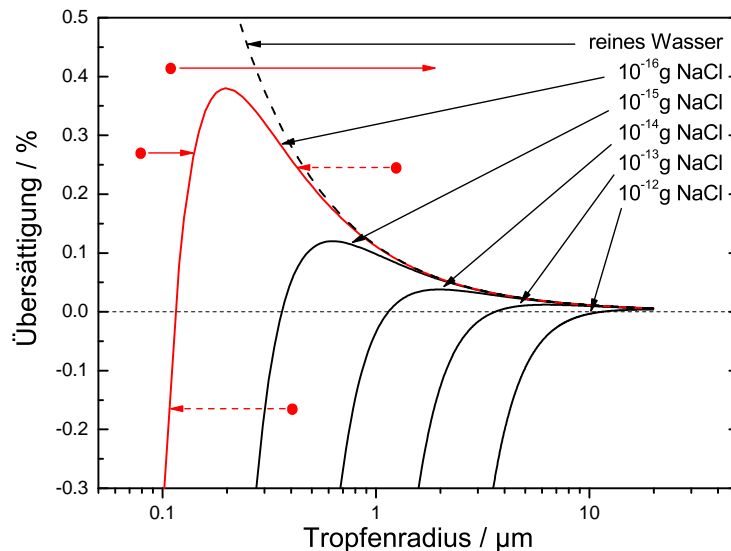


Abbildung 2.2: Gleichgewichts-Übersättigung über der Oberfläche von Kochsalz-Lösungstropfen für verschiedene Solutanteile als Funktion des Tropfenradius. Bei Übersättigung der Umgebung oberhalb des Kurvenmaximums wird ein Tropfen stetig wachsen, bei Übersättigung unterhalb des Kurvenmaximums und bei Untersättigung wird ein Tropfen bis zum entsprechenden Schnittpunkt mit der Kurve verdampfen bzw. anwachsen (rote Pfeile).

Lösungs- und Krümmungseffekt zusammen bestimmen damit den Dampfdruck über der Oberfläche eines Wolkentropfens. Die Übersättigung, bei der ein Lösungstropfen im Gleichgewicht mit seiner Umgebung ist, lässt sich über die Köhler-Gleichung berechnen und ist exemplarisch in Abbildung 2.2 für Tropfen mit unterschiedlichem Gehalt an Kochsalz aufgetragen. Angedeutet durch rote Pfeile wird anhand der Kurven ersichtlich, welchen Radius ein Lösungstropfen mit einem Gehalt von 10^{-16} g NaCl bei gegebener Umgebungsübersättigung annehmen wird. Bei einer Übersättigung der Umgebung oberhalb des Maximums der zugehörigen Köhlerkurve wird ein Tropfen durch Kondensation von Wasserdampf stetig anwachsen. Unterhalb des Maximums wird der Tropfen je nach seiner ursprünglichen Größe soweit anwachsen oder verdampfen, bis der Punkt der Gleichgewichtsübersättigung erreicht ist.

2.2 Niederschlagsbildung

Die mittlere Größe der ursprünglich gebildeten Wolkentropfen hängt von Art und Anzahlkonzentration der Kondensationskeime, vom Wasserdampfgehalt und von der Rate der adiabatischen Abkühlung ab. Typischerweise werden dabei durch Kondensation Tropfen mit Radien in der Größenordnung von 5 bis 10 μm gebildet. Diese Tropfen sind jedoch zu klein um aufgrund der eigenen

Sinkgeschwindigkeit den Erdboden als Niederschlag zu erreichen. Die Wachstumsgeschwindigkeit eines Tropfens wird einerseits durch die Rate der Diffusion des Wasserdampfes zum Tropfen hin und andererseits durch die Rate des Abtransportes der latenten Kondensationswärme vom Tropfen weg begrenzt. Die Zeitspanne, in der ein Tropfen von einem Radius von $5\ \mu\text{m}$ auf $35\ \mu\text{m}$ durch diffusiven Transport von Wasserdampf anwächst, beträgt so mindestens einige Stunden. Zusätzlich ist die Übersättigung innerhalb einer Wolke generell gering, da die gebildeten Wolkentropfen um den vorhandenen Wasserdampf konkurrieren. Es sind daher hauptsächlich zwei andere Prozesse, die zur Bildung von niederschlagsbildenden Wolkenpartikeln führen können und in den folgenden zwei Abschnitten kurz erläutert werden.

2.2.1 Niederschlagsbildung durch Koaleszenz der flüssigen Phase

Bedingt durch die unterschiedliche Größe der Tropfen sind in einer Wolke auch Tropfen unterschiedlicher Sinkgeschwindigkeit vorhanden. Auch wenn die Sinkgeschwindigkeit der primär bei der Kondensation gebildeten Wolkentropfen mit einigen Zentimetern pro Sekunde niedrig ist, so können die größeren und damit schnelleren Tropfen die langsameren Tropfen einfangen und dadurch selbst anwachsen. Die Rate mit der ein schneller Tropfen durch Koaleszenz anwachsen kann wird bestimmt durch den spezifischen Wassergehalt der Wolke, den geometrischen Querschnitt des fallenden Tropfens, die Relativgeschwindigkeit der Tropfen und den aerodynamischen Einfangwirkungsgrad des Tropfens in Bezug auf die eingefangenen Tropfen. Die Wachstumsrate durch Koaleszenz lässt sich abschätzen und man erhält zum Beispiel für einen Tropfen mit einem Radius von $100\ \mu\text{m}$ der durch eine Wolke aus $10\ \mu\text{m}$ großen Tropfen fällt einen Wert von $0.13\ \mu\text{m}/\text{s}$, für einen Tropfen mit einem Anfangsradius von $20\ \mu\text{m}$ aber nur eine Wachstumsrate von $0.003\ \mu\text{m}/\text{s}$. Dies zeigt, dass die Koaleszenz der primären Wolkentropfen nur sehr langsam zur Vergrößerung der Wolkentropfen beiträgt.

Die Größe der durch Koaleszenz entstehenden Regentropfen hängt letztendlich auch von der Mächtigkeit der Wolke ab und von den dort herrschenden Aufwinden. Die Koaleszenz kann deshalb in den durch starke Aufwinde gekennzeichneten tropischen Gewitterwolken zu ergiebigem Regen mit bis zu $50\ \text{mm}/\text{h}$ aus Tropfen mit einem Durchmesser von mehr als $3\ \text{mm}$ führen (Willis, 1984), wohingegen in den mittleren Breiten die Koaleszenz eher zu feinem Nieselregen mit Tropfen von $200\ \mu\text{m}$ im Durchmesser führt.

2.2.2 Niederschlagsbildung über die Eisphase

Der alternative Mechanismus zur Koaleszenz ist die Bildung von Niederschlag über die Eisphase. Dieser Prozess findet bei niedrigeren Temperaturen und schwächeren konvektiven Auftrieben statt und tritt deshalb meistens in den höheren Breiten auf. Die Wirksamkeit dieser Niederschlagsbildung liegt in der Differenz der Sättigungsdampfdrücke von Wasserdampf über flüssigem Wasser und Eis begründet. Die höhere Bindungsenergie der Wassermoleküle im Eis führt zu einem wesentlich geringeren Dampfdruck über einer Eisoberfläche, als über flüssigem Wasser bei gleicher Temperatur. In Abbildung 2.3 ist der Sättigungsdampfdruck über Wasser und Eis dargestellt. Das untere Teilbild zeigt die Übersättigung an, die ein gefrorener Tropfen in einer gegenüber flüssigem Wasser gesättigten Umgebung erfährt. Da flüssiges Wasser bei Temperaturen

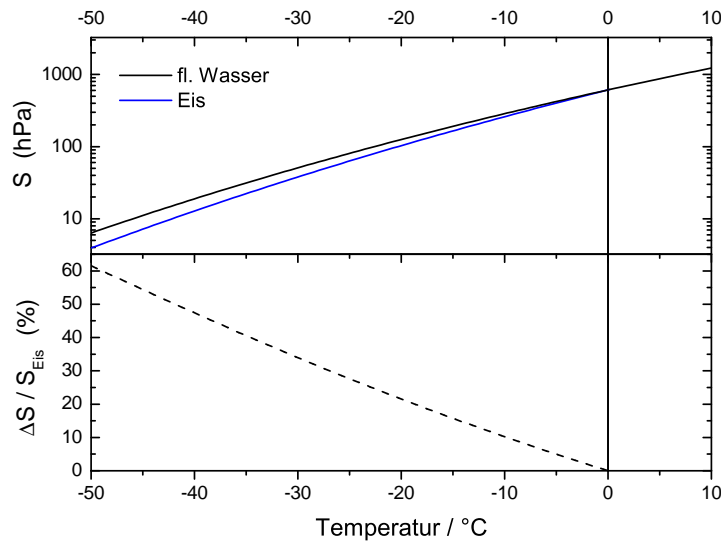


Abbildung 2.3: Oberes Teilbild: Sättigungsdampfdruck S über Wasser und Eis als Funktion der Temperatur. Unteres Teilbild: Übersättigung der Luftfeuchte über einer Eisoberfläche bei gleichzeitiger Sättigung der Luft gegenüber flüssigem Wasser ($\Delta S / S_{\text{Eis}}$).

bis zu -40°C in der Troposphäre vorgefunden wird, können Übersättigungen von nahezu 50% auftreten. Hat sich ein Eiskristall in einem Ensemble unterkühlter flüssiger Wolkentropfen gebildet, so wird er relativ schnell durch diffusive Anlagerung von Wasserdampf wachsen. Innerhalb weniger Minuten kann ein primärer Wolkentropfen nach dem Gefrieren eine in der Sinkgeschwindigkeit signifikante Größe erreichen und durch die darunterliegende Wolkenschicht fallen. Beim Durchqueren der Wolke kann der gefrorene Tropfen sehr effektiv durch Akkretion von flüssigen Tropfen weiter anwachsen, d.h. durch Zusammenstoß mit unterkühlten flüssigen Wolkentropfen die beim Kontakt mit dem Eispartikel an diesem festfrieren. Alternativ dazu spricht man von Aggregation, wenn der gefrorene Tropfen auf andere Eispartikel trifft und diese haften bleiben. Durch Akkretion und Aggregation können die Wolkenpartikel groß genug werden, um letztendlich den Erdboden zu erreichen. Ob die Tropfen dabei noch gefroren, oder wieder geschmolzen sind hängt von der Partikelgröße, Wolkenhöhe und der Umgebungstemperatur auf Bodenhöhe ab. Dieser Mechanismus der Niederschlagsbildung über die Eisphase wird auch Wegener-Bergeron-Findeisen Prozess genannt. Für eine Modellierung dieses Mechanismus ist es erforderlich, die homogenen und heterogenen Prozesse, welche zum Gefrieren unterkühlter Wassertropfen führen, genau zu verstehen. Einem Teilaspekt dieser Aufgabe widmet sich das in dieser Arbeit vorgestellte Experiment zum Gefrierverhalten unterkühlter Wolkentropfen (Kapitel 6).

2.3 Einfluss der Wolkenbildung auf das Klima

Die Temperatur der Erdoberfläche und Atmosphäre wird zu einem entscheidenden Teil durch den Beitrag der Wolkenalbedo beeinflusst. Zirka 26% der einfallenden solaren Strahlung wird an den

Wolken gestreut und direkt zurück in den Weltraum reflektiert. Die optischen Eigenschaften der Wolken, die dieses Verhalten beeinflussen, werden durch Größe und Anzahl der Wolkentropfen bestimmt, deren Entstehung wiederum von der Verfügbarkeit geeigneter Kondensationskeime abhängig ist. Generell gilt: Liegen mehr geeignete Kondensationskeime vor, so bildet sich bei gleichem Wassergehalt und gleicher Kühlrate auch eine größere Anzahl von Wolkentropfen. Da in diesem Fall das in der Luftmasse enthaltene Wasser auf eine größere Anzahl von Tropfen verteilt wird, muss die terminale Größe der primären Tropfen letztendlich kleiner sein, als dies bei einer aus einer geringeren Anzahl von Kondensationskeimen gebildeten Wolke der Fall wäre.

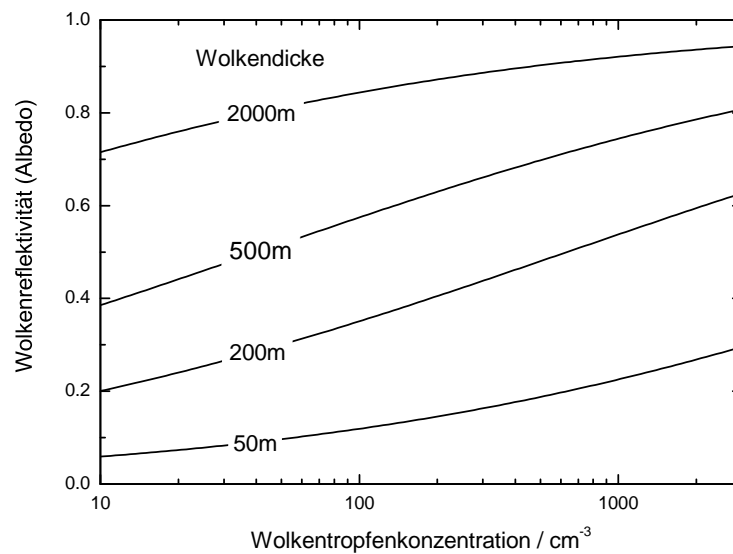


Abbildung 2.4: Reflektivität von Wolken (Albedo) als Funktion der Wolkentropfen-Anzahlkonzentration bei gleichzeitig konstantem Flüssig-Wassergehalt von 0.3 g/m^3 (Schwartz und Slingo, 1996).

Der Einfluss der Konzentration von Kondensationskeimen bei der Wolkenbildung auf die Reflektivität der Wolke ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Aufgetragen ist die Reflektivität der Wolke als Funktion der Anzahlkonzentration der Kondensationskeime bei konstantem Flüssig-Wassergehalt von 0.3 g/m^3 für vier verschiedene Wolkendicken. Generell kann man sagen, dass sich die Wolkenreflektivität mit steigender Anzahlkonzentration erhöht, wobei der relative Effekt bei dünnen Wolken stärker ausgeprägt ist, als bei Wolken mit hoher Mächtigkeit. Zusätzlich zur höheren Reflektivität der Wolken steigt auch deren Lebensdauer, da kleinere Wolkenpartikel eine größere Zeitspanne benötigen, um auf die für die Bildung von Niederschlag erforderliche Größe anzuwachsen.

Durch die Erzeugung anthropogenen Aerosols in Landwirtschaft, Industrie und Verkehr, trägt der Mensch wesentlich zur Bereitstellung zusätzlicher Kondensationskeime in der Atmosphäre bei und beeinflusst damit auf direktem Wege durch den beschriebenen Wolkenalbedoeffekt den Strahlungshaushalt der Erde. Besonders in Gebieten der Erde, die durch eine niedrige natürliche Aerosolkonzentration gekennzeichnet sind, kann die Emission anthropogener Aerosole einen merklichen Einfluss ausüben (Twomey, 1974).

2.4 Elektrizität in der Atmosphäre

Der erste experimentelle Beweis für das Vorhandensein von Elektrizität in der Atmosphäre gelang [Benjamin Franklin \(1752\)](#), der nachweisen konnte, dass es sich bei Gewitterblitzen um ein elektrisches Phänomen handelt. Bis heute erweitert sich seither das Bild von der elektrischen Natur der Atmosphäre. Die Erde und die sie umgebende Atmosphäre werden vereinfacht als Kugelkondensator betrachtet, in welchem die positiv geladene Elektrosphäre die äußere Elektrode und die negativ geladene Erdoberfläche die innere Elektrode darstellt. Beide Elektroden sind in sich um Größenordnungen besser leitfähig, als die dazwischenliegende Atmosphäre. Die kontinuierliche Aufladung dieses Kondensators, hauptsächlich durch die tropischen Gewitter, sorgt für einen Potentialunterschied zwischen beiden Elektroden von einigen hundert Kilovolt. Die geringe, aber dennoch nicht vernachlässigbare, Leitfähigkeit der Atmosphäre führt zu einer beständigen Entladung des Kondensators mit dem sogenannten Schönwetterstrom (fair weather current), welcher über die ganze Erdoberfläche gemittelt ca. 1.5 kA beträgt ([Pruppacher und Klett, 1997](#)). Ähnlich einem Dielektrikum verändern Wolken die Leitfähigkeit der Atmosphäre. Im Allgemeinen wird die Leitfähigkeit durch das Vorhandensein der Wolken verringert, wobei sich Ladungen auf den Wolkentropfen an der Unter- und Oberseite der Wolken sammeln. Dabei können die Tropfen mehrere hundert Elementarladungen ansammeln.

Der Einfluss geringer elektrischer Ladung auf die physikalischen Eigenschaften der Wolkentropfen kann nicht vernachlässigt werden. Schon Wilson entdeckte in seinen Nebelkammerexperimenten, dass elektrische Ladungen auf der Oberfläche von Aerosolpartikeln den Gleichgewichts-Sättigungsdampfdruck absenken. Dies könnte auch in der Atmosphäre das Verdampfen gefrorener und flüssiger Wolkenteilchen unter entsprechenden Bedingungen verhindern ([Nielsen u.a., 2010](#)). Zusätzlich können hochgeladene Wolkentropfen beim Verdampfen über die sogenannte Coulomb-Instabilität zur Erzeugung einer Vielzahl neuer Kondensationskeime führen und damit die Anzahl vorhandener potentieller Kondensationskeime erhöhen. Dies ist einer der wenigen bekannten Prozesse, bei dem sich die Anzahl vorhandener Aerosolpartikel innerhalb der Atmosphäre erhöhen kann und steht im Gegensatz zu den Prozessen die zu einer Reduktion der Anzahlkonzentration führen.

Kapitel 3

Methoden

Einleitung

Das vorhergehende Kapitel beschäftigte sich eingehend mit den für Wolken und Wolkentröpfchen interessanten physikalischen Vorgängen und Modellen. In der Vergangenheit zeigte sich, dass die Physik mikroskopischer Wassertropfen immer noch nicht ausreichend verstanden ist, um alle Vorgänge in den Wolken erschöpfend zu beschreiben. Es wurden eine Vielzahl von Experimenten durchgeführt, wobei sich zwei hauptsächliche grundlegend verschiedene Herangehensweisen durchsetzten. Eine Methode basiert darauf, die Vorgänge in den Wolken direkt zu untersuchen. Dies gelingt mit Geräten vom Boden oder vom Weltraum aus, sowie mit Flugzeugen und Wetterballons. Die Alternative zu diesen Messungen besteht darin, die physikalischen Bedingungen in der Atmosphäre im Labor nachzustellen und die Wolkenpartikel und ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften dort zu untersuchen. Dies geschieht bereits erfolgreich in sogenannten Wolkenkammern, in denen die physikalischen Prozesse an einer großen Anzahl von Wolkenpartikeln und ihre Wechselwirkung untereinander untersucht werden. Im Gegensatz dazu steht die Untersuchung einzelner Partikel. Um diese Partikel ungestört und über einen längeren Zeitraum hin untersuchen zu können, bieten sich akustische, optische und elektrodynamische Levitation an. Mit Hilfe letzterer wurden alle in dieser Arbeit vorgestellten Messungen durchgeführt. Da die elektrodynamische Levitation in einer Paulfalle das grundlegende experimentelle Hilfsmittel darstellt, soll sie im ersten Abschnitt dieses Kapitels vorgestellt und ihre Funktionsweise genauer dargelegt werden. Als Mittel zur Untersuchung der Eigenschaften der Wolkentropfen in der Paulfalle wurde die elastische Lichtstreuung gewählt, welche im anschließenden Abschnitt näher erläutert wird.

3.1 Elektrodynamische Levitation

Eine der elegantesten, aber zweifelsohne auch aufwendigsten Methoden eine Probe einer Flüssigkeit oder eines festen Partikels einer experimentellen Untersuchung zugänglich zu machen ist die Methode der elektrodynamischen Levitation. Das Prinzip der Speicherung geladener Teilchen in einem elektrischen Wechselfeld geht auf Arbeiten von Norman F. Ramsey, Hans G. Dehmelt

und Wolfgang Paul zurück, die 1989 dafür den Nobelpreis für Physik erhielten¹. Die elektrodynamische Levitation ermöglicht die zeitlich unbegrenzte und ortsfeste Speicherung eines geladenen Partikels. Eines der Ziele dieser Arbeit war es, ein flexibles System zur Untersuchung atmosphärischer Partikel unter Verwendung der Methode der elektrodynamischen Levitation aufzubauen. Im Folgenden möchte ich deshalb die theoretischen Grundlagen dieser Methode etwas ausführlicher darlegen.

3.1.1 Das Pseudo-Potential

Ausgangspunkt der Betrachtungen ist die Frage, wie ein Kraftfeld gestaltet sein muss, um ein Teilchen in einem vorgegebenen Punkt des Raumes stabil zu speichern. Die Antwort darauf ist schnell formuliert: Ein zeitlich konstantes Kraftfeld muss dazu in diesem Punkt ein Minimum in allen Raumrichtungen besitzen. Mathematisch lässt sich dies mit folgender Gleichung ausdrücken:

$$\text{grad}(\Phi) = 0 \quad \text{und} \quad \text{div}(\text{grad}\Phi) > 0 \quad (3.1)$$

wobei Φ das zum Kraftfeld gehörige Potential darstellt. Im Falle eines elektrischen Kraftfeldes widerspricht diese Bedingung der Laplacegleichung, welche für den ladungsfreien Raum die Existenz eines Minimums verbietet:

$$\Delta\Phi = 0 \quad (3.2)$$

Mit einem zeitlich konstanten elektrischen Feld kann also keine dauerhafte Speicherung eines elektrisch geladenen Partikels erreicht werden. Dieses Dilemma lässt sich allerdings mit einem elektrischen Wechselfeld umgehen. Betrachtet man die auf ein geladenes Teilchen in einem elektrischen Wechselfeld im Mittel wirkende Kraft, so stellt man fest, dass es durchaus Bedingungen gibt, unter denen ein Teilchen eine in allen Raumrichtungen auf einen Punkt ausgerichtete Kraft erfährt. Zur Berechnung der im Mittel wirkenden Kraft betrachtet man die Bewegung des geladenen Teilchens in einem äußeren elektrischen Feld folgender Form:

$$E(z, t) = E_0(z) \cdot \cos(\omega t) \quad (3.3)$$

Die Amplitude ξ der Schwingung des Teilchens, die durch dieses Feld hervorgerufen wird, sei klein gegenüber der über eine Periode $2\pi/\omega$ zeitlich gemittelten Bewegung \bar{z} des Teilchens. Die Bewegung des Teilchens ergibt sich dann aus der Superposition beider Anteile

$$z(t) = \bar{z}(t) + \xi(t) \quad (3.4)$$

mit

$$\xi(t) = \xi_0 \cdot \cos(\omega t) \quad (3.5)$$

wobei sich die gemittelte Bewegung aus folgender Integration ergibt:

$$\bar{z}(t) = \frac{\omega}{2\pi} \int_t^{t+2\pi/\omega} z(\tau) d\tau \quad (3.6)$$

¹ Siehe auch der sehr anschauliche Nobel-Vortrag von Wolfgang Paul (Paul, 1993)

Damit kann die Bewegungsgleichung

$$m\ddot{z} = qE \quad (3.7)$$

in eine Reihe entwickelt werden

$$m\ddot{z} = m\ddot{\bar{z}} + m\ddot{\xi} = qE(\bar{z}, t) + q\xi \frac{\partial E(\bar{z}, t)}{\partial \bar{z}} \quad (3.8)$$

Für kleine Amplituden ξ kann in guter Näherung angenommen werden, dass die Amplitude der Schwingung direkt der Stärke des elektrischen Feldes folgt:

$$m\ddot{\xi} = qE(\bar{z}, t) \quad (3.9)$$

Zweimalige Integration liefert unter Berücksichtigung von Gleichung 3.3

$$\xi(t) = -\frac{q}{m\omega^2} E_0(\bar{z}) \cdot \cos(\omega t) \quad (3.10)$$

Die zeitlich gemittelte Kraft auf das Teilchen kann dann aus Gleichung 3.8 berechnet werden:

$$\overline{m\ddot{z}} = \overline{qE(\bar{z}, t)} + q\xi \overline{\frac{\partial E(\bar{z}, t)}{\partial \bar{z}}} = 0 + q \frac{\partial E_0(\bar{z})}{\partial \bar{z}} \cdot \overline{\xi_0 \cos^2(\omega t)} \quad (3.11)$$

bzw. nach der zeitlichen Mittelung

$$\overline{F}(\bar{z}) = -\frac{1}{2} \frac{q^2}{m\omega^2} E_0(\bar{z}) \frac{\partial E_0(\bar{z})}{\partial \bar{z}} \quad (3.12)$$

Die quadratische Abhängigkeit von der Teilchenladung zeigt, dass die mittlere Kraft nicht von der Polarität der Ladung abhängig ist. Die gemittelte Kraft kann als Ableitung eines Pseudo-Potentials geschrieben werden:

$$\overline{F}(\bar{z}) = -q \cdot \nabla \Psi_{Pseudo}(\bar{z}) \quad (3.13)$$

Das Pseudo-Potential hat dann die Form:

$$\Psi_{Pseudo}(\bar{z}) = \frac{q}{m} \frac{1}{4\omega^2} E_0^2(\bar{z}) \quad (3.14)$$

Im zeitlichen Mittel gesehen verhält sich das Teilchen so, als ob es sich im Einfluss des Pseudo-Potentials befindet. Erfüllt das Pseudo-Potential die Fokussierungsbedingung, so wird das Teilchen im Minimum des Potentials eingefangen.

3.1.2 Die Quadrupol-Ionenfalle

Im einfachsten Fall wird das elektrische Feld einer Ionenfalle durch ein Potential der Form

$$\Phi = \Phi_0 (\alpha x^2 + \beta y^2 + \gamma z^2) \quad (3.15)$$

erzeugt. Die Ladungsfreiheit im Innern der Falle fordert die Erfüllung der Laplace-Gleichung:

$$\Delta\Phi = 0 \Rightarrow 2\Phi_0 (\alpha + \beta + \gamma) = 0 \quad (3.16)$$

Diese wird damit genau dann erfüllt, wenn die Summe der Koeffizienten verschwindet:

$$(\alpha + \beta + \gamma) = 0 \quad (3.17)$$

Für die Konstruktion der Falle ist die entscheidende Frage, welche Elektrodenform ein derartiges Feld liefern kann. Die Elektroden der Falle sind Äquipotentialflächen des Fallenpotentials. Die Elektrodenformen lassen sich aus den Lösungen von Gleichung 3.17 berechnen. Eine mögliche Lösung für die Koeffizienten ist:

$$\beta = -\alpha \wedge \gamma = 0 \quad (3.18)$$

Diese Lösung beschreibt hyperbelförmige Äquipotentialflächen, deren Ursprung im Mittelpunkt liegt. Das Potential ist dann gegeben durch:

$$\Phi = \Phi_0 \alpha (x^2 - y^2) \quad (3.19)$$

Dies entspricht einem zweidimensionalen Potential, dessen zentrierende Wirkung mit Hilfe eines mechanischen Analogons verdeutlicht werden kann. Die Bewegung eines geladenen Teilchens in diesem Potential verhält sich analog zu der Bewegung eines Masse-behafteten Teilchens in einem mechanischen Potential in der Form eines Sattels. Eine Masse, die sich im Sattelpunkt eines solchen Potentials befindetet, wird bei kleinster Störung den abfallenden Flanken des Sattels folgen und nach unten fallen. Wenn sich das Potential und damit der Sattel aber dreht, erfährt die Masse in der Richtung, in die sie sich durch die Störung zunächst bewegt, nach einiger Zeit einen Potentialanstieg. Sie kann also in diese Richtung nicht weiter fallen, sondern bewegt sich zum Sattelpunkt und damit zum Fallenzentrum zurück. Findet die Drehung mit geeigneter Frequenz statt, so bleibt die Masse im Sattelpunkt gefangen. Es gibt aber auch Drehfrequenzen, bei denen sich die Masse auf einer gewundenen Bahn weiter vom Zentrum entfernt. Für die elektrodynamische Ionenfalle entspricht die Drehgeschwindigkeit des Potentials der Frequenz der Wechselspannung. Bei geeigneter Wahl der Frequenz der Wechselspannung bleibt das Teilchen also in einem Bereich um das Fallenzentrum gefangen.

Eine Elektrodenanordnung, die das Potential aus Gleichung 3.19 erzeugen kann, wird zum Beispiel in Quadrupol-Massefiltern verwendet, wobei die z-Achse der freien Bewegungsrichtung der Teilchen entspricht.

Eine zweite mögliche Lösung für Gleichung 3.17 ist:

$$\beta = \alpha \wedge \gamma = -2\alpha \quad (3.20)$$

Dann wird das Potential zu:

$$\Phi = \Phi_0 \alpha (x^2 + y^2 - 2z^2) \quad (3.21)$$

Aufgrund der Symmetrie des Potentials ist eine Darstellung in Zylinderkoordinaten naheliegend. Mit $r^2 = x^2 + y^2$ und $\alpha = 1/r_0^2$ ergibt sich:

$$\Phi = \frac{\Phi_0}{r_0^2} (r^2 - 2z^2) \quad (3.22)$$

Die Äquipotentialflächen dieses Potentials beschreiben einen rotationssymmetrischen Körper,

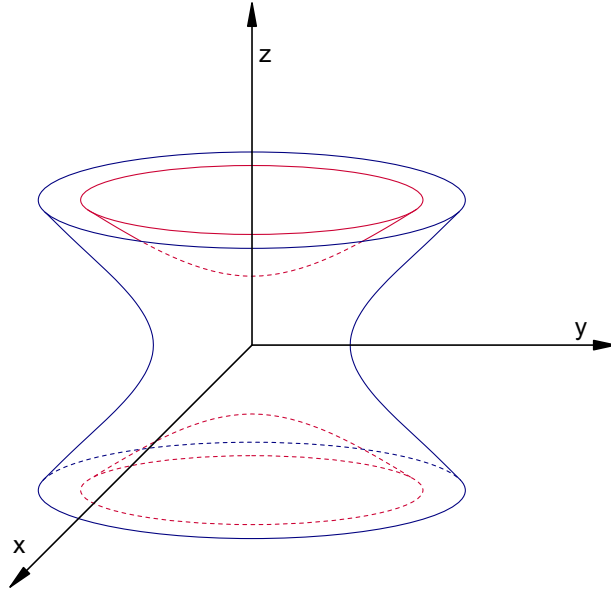


Abbildung 3.1: 3-Schalen Rotations-Hyperboloid als klassische Elektroden-Form einer elektrodynamischen Falle.

der aus drei Hyperboloidschalen (siehe Abbildung 3.1) besteht. Das Verhältnis der Achsenabstände der Schalen beträgt:

$$r_0 = \sqrt{2z_0} \quad (3.23)$$

Die Flächen des Rotationshyperboloids entsprechen der Elektrodenform der von Wolfgang Paul ursprünglich vorgeschlagenen Ionenfalle. Wird eine Wechselspannung mit geeigneter Frequenz an die Elektroden angelegt, so bewegt sich ein im Feld befindliches Ion auf einer periodischen Bahn um den Fallenmittelpunkt. Da im zeitlichen Mittel die Bewegung des Teilchens unter dem Einfluss des Pseudopotentials erfolgt, können wir die entsprechende Bewegungsgleichung betrachten:

$$\ddot{\vec{r}} = -q\vec{\nabla}\Psi \quad (3.24)$$

Mit dem Potential aus Gleichung 3.14 ergeben sich zwei getrennte Gleichungen für die Koordinaten r und z .

$$\ddot{z} = -\Omega_z^2 \cdot z \quad \wedge \quad \ddot{r} = -\Omega_r^2 \cdot r \quad (3.25)$$

Diese Gleichungen beschreiben zwei voneinander unabhängige harmonische Schwingungen in z - und in r -Richtung. Die Schwingungsfrequenzen der Oszillationen ergeben sich zu:

$$\Omega_z = 2\Omega_r = \sqrt{2} \frac{q}{m} \frac{V_0}{\omega r_0^2} \quad (3.26)$$

Gleichung 3.26 besagt, dass das Teilchen eine 2:1 - Lissajous-Figur in der Falle durchläuft. Die beschriebene Elektrodenform ist allerdings nicht zwingend bindend. Es genügt, dass die Elektroden ein elektrisches Feld und damit ein Pseudopotential erzeugen, welches in einem ausreichend großen Bereich um das Zentrum die Fokussierungsbedingung 3.1 erfüllt (Davis u.a., 1990).

3.1.3 Exakte Lösung der Bewegungsgleichung

Schon bei der Betrachtung des mechanischen Analogons zur Ionenfalle in Abschnitt 3.1.2 wurde erwähnt, dass es Frequenzbereiche gibt, bei denen das Teilchen nicht stabil eingefangen werden kann. Zur Bestimmung der Frequenzbereiche stabiler Speicherung ist es notwendig, die Bewegungsgleichung zu lösen. Ausgangspunkt ist das elektrische Feld innerhalb der Falle, welches durch die in Abbildung 3.1 dargestellte Form der Elektroden vorgegeben sein soll. Erzeugt wird das Feld durch Anlegen einer Wechselspannung der Amplitude V_0 , die zusätzlich noch mit einer Gleichspannung U_0 überlagert werden kann. Das Potential an der Oberfläche der Elektroden ergibt sich dann zu:

$$V_{\text{Ges.}} = U_0 + V_0 \cos(\omega t) \quad (3.27)$$

Das elektrische Potential innerhalb der Elektrodenanordnung nach Gleichung 3.21 hat die Form:

$$\Phi = \frac{U_0 + V_0 \cos(\omega t)}{r_0^2} (r^2 - 2z^2) \quad (3.28)$$

Damit gilt für das elektrische Feld:

$$\vec{E} = -2 \frac{U_0 + V_0 \cos(\omega t)}{r_0^2} (r \cdot \vec{e}_r - 2z \cdot \vec{e}_z) \quad (3.29)$$

Ohne das Auftreten von zusätzlichen äußeren Kräften wie zum Beispiel Luftreibung lautet die Bewegungsgleichung für ein elektrisch geladenes Teilchen im äußeren elektrischen Feld:

$$m\ddot{\vec{r}} = q\vec{E} \quad (3.30)$$

Mit Gleichung 3.29 erhält man daraus zwei voneinander entkoppelte Gleichungen für die Bewegungen in z - und r -Richtung:

$$\frac{d^2 z}{dt^2} - \left[\frac{q}{m} \frac{4U_0}{r_0^2} + \frac{q}{m} \frac{4V_0}{r_0^2} \cos(\omega t) \right] \cdot z = 0 \quad (3.31)$$

$$\frac{d^2 r}{dt^2} + \left[\frac{q}{m} \frac{2U_0}{r_0^2} + \frac{q}{m} \frac{2V_0}{r_0^2} \cos(\omega t) \right] \cdot r = 0 \quad (3.32)$$

Beide Gleichungen gehen nach Transformation mit dem dimensionslosen Parameter $x = \omega t/2$ in eine Form der Mathieu'schen Differentialgleichung über:

$$\frac{d^2 u}{dx^2} + [a_u - 2q_u \cos(2x)] \cdot u = 0 \quad (3.33)$$

wobei die Variable u für die Koordinaten z und r stehen kann. Die ebenfalls dimensionslosen Konstanten a_u und q_u in Gleichung 3.33 bestimmen sich über folgende Transformationen:

$$a_z = -2a_r = 16 \frac{q}{m} \frac{U_0}{r_0^2} \frac{1}{\omega^2} \quad (3.34)$$

$$q_z = -2q_r = 8 \frac{q}{m} \frac{V_0}{r_0^2} \frac{1}{\omega^2} \quad (3.35)$$

Die Lösungen der Mathieu'schen Differentialgleichung sind bekannt und sind durch folgenden Reihenansatz gegeben:

$$u = Ae^{\mu x} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} e^{i2nx} + Be^{-\mu x} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} e^{-i2nx} \quad (3.36)$$

Die Größen μ und C_{2n} sind Funktionen der Parameter a_u und q_u und bestimmen die Stabilität der Bahnbewegung des Teilchens in der Falle. Eine Lösung $u(x)$ ist genau dann stabil, wenn für ein gegebenes Wertepaar (a_u, q_u) die Amplitude der Lösungen nicht divergiert. Bahnen mit zeitlich ansteigendem Abstand $|\vec{r}|^2 = r^2 + z^2$ vom Fallenzentrum sind instabil. In einem solchen Fall verlässt das Teilchen die Falle.

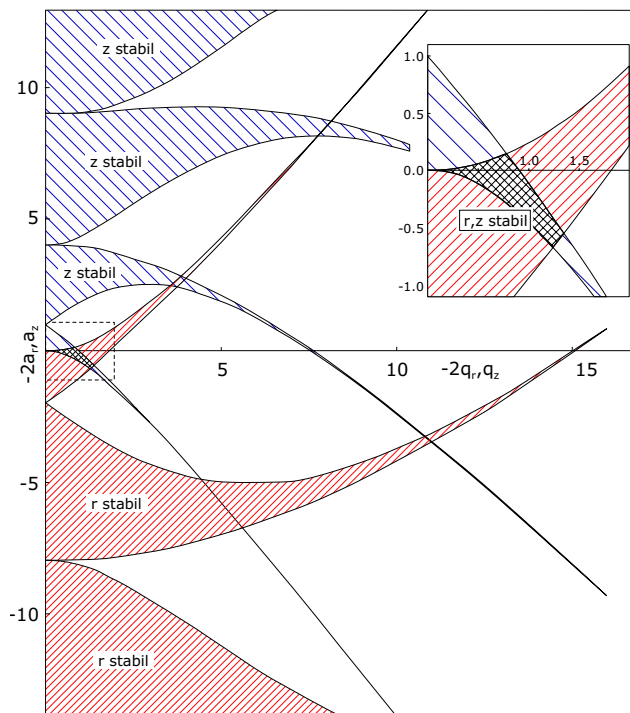


Abbildung 3.2: Stabilitätsdiagramm für die Lösungen der Mathieu'schen Differentialgleichung. Dargestellt sind die Bereiche der Parameter (q_u, a_u) nach Glg. 3.33, in denen die für r und z entkoppelten Bewegungsgleichungen stabile Lösungen ergeben. Das obere rechte Diagramm zeigt einen Ausschnitt für kleine Werte (q_u, a_u) .

Abbildung 3.2 zeigt das Stabilitätsdiagramm der Mathieu'schen Differentialgleichung 3.33. Die schraffierten Bereiche zeigen diejenigen Werte der Parameter (a_u, q_u) , bei denen periodische bzw. nicht-divergierende Lösungen der Differentialgleichung auftreten. Das Teilchen soll in r - und in z -Richtung gleichzeitig stabil eingefangen werden. Deshalb muss ein Bereich von (a_u, q_u) -Werten gewählt werden, bei dem sich die Stabilitätsbereiche von r und z überlappen. Der primäre Überschneidungsbereich liegt bei $a_u = 0$. Um in diesen Bereich zu gelangen, wird die Falle ohne überlagerte Gleichspannung U_0 betrieben. Die Stabilität des Teilchens in der Falle wird somit nur noch durch den Parameter q_u bestimmt.

Bei der Lösung der Gleichung wurden keine weiteren externen Kräfte angenommen. Durch

das Auftreten von Reibung mit Gasmolekülen in einer nicht evakuierten Falle vergrößert sich der Stabilitätsbereich. Die Vergrößerung ist proportional für a und q für steigenden Druck. Ohne Luftreibung im Vakuum können mit der Falle Teilchen für Werte $0 < q_u < 0.908$ eingefangen werden. In einer Simulation (Joulenev, 1994) ergab sich bei einem Druck von 1 bar ein stabiler Bereich von $0 < q_u < 1.15$ und bei 2 bar von $0 < q_u < 1.5$. Eine weitere für Experimente an levitierten Tropfen günstige Auswirkung der Luftreibung besteht darin, dass die Amplitude der Teilchenbahn durch die Reibungskräfte exponentiell mit der Zeit abnimmt und das Teilchen dann in der Fallenmitte zur Ruhe kommt.

3.2 Elastische Lichtstreuung an sphärischen Partikeln

Die Größe von Wolkentropfen reicht von wenigen Mikrometern bis zu einigen Millimetern bei Regentropfen. Im Mikrometerbereich ist die Oberflächenspannung, zumindest bei schwach geladenen Tropfen, im Vergleich zu Gravitations- und Stokes'scher Reibungskraft die bei weitem dominierende Kraft auf den Tropfen. Sie bestimmt die Gestalt der Tropfen und formt sie zu fast idealen Sphären und damit zu optischen Resonatoren hoher Güte. Zugleich ist die Dimension der Tropfen nur wenig größer als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes. Diese Eigenschaften machen die elastische Lichtstreuung an Mikrotropfen zu einer effektiven und präzisen Methode zur Bestimmung der Tropfengröße und anderer wichtiger Eigenschaften. In den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten wurde mit Hilfe der elastischen Lichtstreuung Tropfengröße und Brechungsindex gemessen, sowie Phasenübergänge bestimmt. Die Lichtstreuung stellt damit ein grundlegendes experimentelles Hilfsmittel dar. Die theoretischen Grundlagen sollen deshalb im folgenden Abschnitt kurz vorgestellt werden, wobei auf die für das Experiment relevanten Details näher eingegangen wird.

3.2.1 Lorenz-Mie-Theorie

Basierend auf der Maxwell'schen Theorie der Ausbreitung elektromagnetischer Wellen veröffentlichte Gustav Mie 1908 seine Theorie zur Lichtstreuung an sphärischen Partikeln (Mie, 1908). Ihre Grundzüge sollen im Folgenden kurz dargelegt werden, wobei auch Bezug auf verschiedene Standardwerke der Literatur zur Optik genommen wird (z.B. Hecht, 2001; Bohren und Huffman, 1983).

Ausgangspunkt der Theorie zur elastischen Lichtstreuung an sphärischen Partikeln sind die Maxwell-Gleichungen für die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in einem dielektrischen Medium. Zur Beschreibung des Streuvorgangs werden die elektromagnetischen Felder in drei verschiedene Wellen unterteilt: In eine einfallende ebene Welle, eine Welle im Inneren des Tropfens und eine gestreute Welle. Die Stetigkeit der tangentialen Komponente des elektrischen und des magnetischen Feldes an der Oberfläche des Tropfens definiert die Randbedingung, mit derer die drei Wellen einander angepasst werden. Aufgrund der Symmetrie dieses Streuproblems erfolgt die Rechnung in Kugelkoordinaten. Als Ergebnis dieser Rechnungen ergibt sich die elek-

trische Feldstärke als Funktion der Koordinaten r, ϑ, φ :

$$\vec{E} = \vec{E}_\vartheta + \vec{E}_\varphi = \frac{\exp(ik_a r)}{ik_a r} \cdot (\sin \varphi \cdot S_1(\vartheta) \cdot \vec{e}_\vartheta + \cos \varphi \cdot S_2(\vartheta) \cdot \vec{e}_\varphi) \quad (3.37)$$

Die Streuamplituden S_1 und S_2 können jeweils als unendliche Summe aus Partialwellen mit den Streukoeffizienten a_m, b_m dargestellt werden:

$$S_1(\vartheta) = \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m+1} \frac{2m+1}{m(m+1)} \left\{ a_m \frac{P_m^{(1)}(\cos \vartheta)}{\sin \vartheta} + b_m \frac{d}{d\vartheta} P_m^{(1)}(\cos \vartheta) \right\} \quad (3.38)$$

$$S_2(\vartheta) = \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m+1} \frac{2m+1}{m(m+1)} \left\{ a_m \frac{d}{d\vartheta} P_m^{(1)}(\cos \vartheta) + b_m \frac{P_m^{(1)}(\cos \vartheta)}{\sin \vartheta} \right\} \quad (3.39)$$

Unter Annahme der Stetigkeit der Tangentialkomponenten der Felder an der Oberfläche der Kugel ergibt sich ein lineares Gleichungssystem für die Koeffizienten. Für die uns interessierende Winkelabhängigkeit ist die Kenntnis der Koeffizienten a_m, b_m ausreichend, welche sich aus dem Gleichungssystem ergeben zu:

$$a_m = \frac{\psi_m(\alpha) \psi'_m(n\alpha) - n\psi_m(n\alpha) \psi'_m(\alpha)}{\zeta_m(\alpha) \psi'_m(n\alpha) - n\psi_m(n\alpha) \zeta'_m(\alpha)} \quad (3.40)$$

$$b_m = \frac{n\psi_m(\alpha) \psi'_m(n\alpha) - \psi_m(n\alpha) \psi'_m(\alpha)}{n\zeta_m(\alpha) \psi'_m(n\alpha) - \psi_m(n\alpha) \zeta'_m(\alpha)}$$

Die dabei neu auftretende Funktion ζ_m ist eine spezielle Linearkombination der Riccati-Bessel-Funktionen. Die Streukoeffizienten hängen somit nur noch von dem Größenparameter α mit

$$\alpha = \frac{2\pi}{\lambda} r \quad (3.41)$$

und dem relativen Brechungsindex $n = n_i/n_a$, als dem Quotienten der Brechungsindizes innerhalb und außerhalb des Tropfens, ab. Mit diesen Gleichungen sind alle Voraussetzungen für eine Berechnung des elektromagnetischen Feldes der gestreuten Lichtwelle als Funktion des Ortes gegeben.

Die Streuwelle kann in Anteile parallel und senkrecht zur Streuebene unterteilt werden, was im folgenden Abschnitt kurz erläutert werden soll.

3.2.2 Polarisation des Streulichts

Die Aufteilung des elektrischen Feldes der gestreuten Welle in die Anteile \vec{E}_ϑ und \vec{E}_φ (Glg. 3.37) ermöglicht eine einfache Behandlung des Streuvorgangs unter Verwendung polarisierten Lichtes. Die Polarisationsrichtung bezieht sich dabei auf die Streuebene, welche, wie in Abbildung 3.3 dargestellt, durch den Richtungsvektor der einfallenden Welle und die Beobachtungsrichtung aufgespannt wird. Die Polarisation der Wellen wird in Anteile senkrecht und parallel zur Streuebene zerlegt. Zwischen den Polarisierungen der einfallenden und der gestreuten Welle besteht

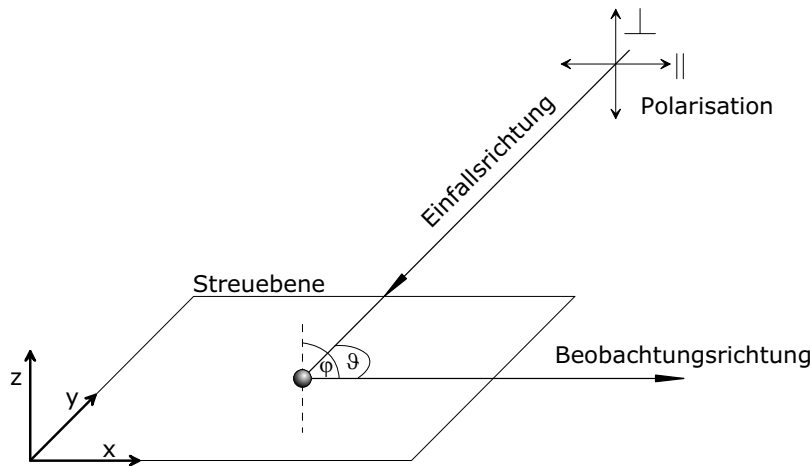


Abbildung 3.3: Lage von parallel und senkrechter Polarisation relativ zur Streuebene.

folgender Zusammenhang:

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel} \\ E_{\perp} \end{pmatrix}_{\text{gestreut}} = \frac{e^{ikr}}{ikr} \begin{pmatrix} S_2 & 0 \\ 0 & S_1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_{\parallel} \\ E_{\perp} \end{pmatrix}_{\text{einfallend}} \quad (3.42)$$

Die auftretende Streumatrix ist ein Spezialfall der T-Matrix für die Streuung an sphärischen Objekten. Da sie diagonal ist, wird die Polarisationsrichtung der einfallenden Welle für senkrecht oder parallel polarisiertes Licht bei der Streuung nicht geändert. Ist zum Beispiel das einfallende Licht parallel polarisiert, so ist das gestreute Licht ebenfalls rein parallel polarisiert. Für nicht-sphärische Streukörper ist die Streumatrix im Allgemeinen nicht diagonal, so dass das gestreute Licht einer Polarisationsrichtung auch Anteile der jeweils senkrecht dazu liegenden Polarisationsrichtung des einfallenden Lichts enthält.

3.2.3 Winkelabhängigkeit des Streulichts

Die Auswertung des vom Tropfen gestreuten Lichts ermöglicht die Bestimmung wichtiger Kenngrößen des Tropfens, wie Tropfengröße und Brechungsindex. Mit Hilfe des Streulichts können aber auch Abweichungen der Tropfenform von der sphärischen Gestalt detektiert werden. Dazu ist es sinnvoll, die Winkelabhängigkeit des Streulichtes genauer zu betrachten. In Abbildung 3.4 ist die Intensität des vom Tropfen gestreuten Lichts als Funktion des Beobachtungswinkels relativ zur Richtung des einfallenden Lichtes in der Streuebene für zwei Tropfen verschiedener Größe in Polardiagrammen dargestellt. Die Intensität des Streulichtes als Funktion des Streuwinkels für eine feste Tropfengröße wird auch als Winkelspektrum oder Phasenfunktion bezeichnet. Das linke Diagramm in Abbildung 3.4 zeigt die Phasenfunktion eines Tropfens mit einem Größenparameter von $\alpha = 10$. Das Verhältnis aus Größenparameter und π entspricht dem Verhältnis aus Tropfendurchmesser und Wellenlänge des einfallenden Lichtes. Der Durchmesser dieses Tropfens beträgt somit nur zirka das Dreifache der Wellenlänge. Die Phasenfunktion ist gleichmäßig

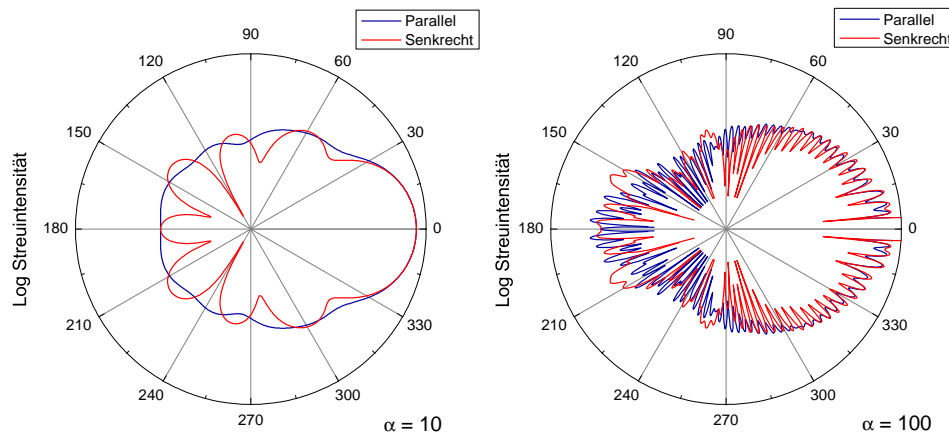


Abbildung 3.4: Winkelverteilung der Streuintensität, logarithmische Skala

und nur wenig strukturiert, unterscheidet sich aber signifikant von der Rayleigh-Streuung, die bei noch kleineren Objekten ($\alpha \leq 1$) auftritt. Das rechte Diagramm in 3.4 zeigt die Winkelverteilung des Streulichts für ein Partikel mit einem Größenparameter von $\alpha = 100$. Das Licht wird zum größten Teil in Vorwärtsrichtung ($0^\circ \pm 5^\circ$) gestreut. Die logarithmische Auftragung macht die um drei bis vier Größenordnungen schwächere Feinstruktur in den übrigen Winkelbereichen sichtbar. Die Anzahl der Intensitätsmaxima in der Feinstruktur steigt annähernd proportional mit der Größe des Tropfens an.

Anzahl, Position und Höhe der Intensitätsmaxima sind charakteristische Merkmale des Winkelspektrums und reagieren sehr empfindlich auf kleinste Änderungen von Brechungsindex oder Größe. Diese Eigenschaft macht es prinzipiell möglich, mit Hilfe der Lorenz-Mie-Theorie berechnete Winkelspektren an gemessene Winkelspektren anzupassen, und so Brechungsindex und Größe des Tropfens zu bestimmen.

3.2.4 Resonanzen der Mie-Streuung

Nahezu unabhängig vom Winkelbereich unterliegt das gesamte Streulicht einer zusätzlichen Modulation der Intensität. Betrachten wir dazu die Zeitreihe eines verdampfenden Tropfens. Die Zeitreihe ist die Intensität des Streulichts eines verdampfenden Tropfens für einen festen Winkel (oder summierte Intensität für einen festen Winkelbereich) als Funktion der Zeit. Abbildung 3.5 zeigt die Zeitreihe eines von $65 \mu\text{m}$ auf $47 \mu\text{m}$ verdampfenden Ethylenglykoltropfens. Die beobachteten Intensitätsmaxima sind Ausdruck eines im Tropfen auftretenden Resonanzphänomens. Der sphärische Tropfen stellt für das einfallende Licht eine optische Kavität sehr hoher Güte dar. Bei bestimmten Werten des Größenparameters kann das eingestrahelte Licht Eigenschwingungen des elektrischen Feldes in dieser Kavität anregen. In diesem Fall befindet sich das eingestrahelte Licht in Resonanz mit der Kavität und es kommt zu verstärkter Lichtstreuung in Winkelbereiche, die verschieden von der Ausbreitungsrichtung der einfallenden Welle sind. Diese Resonanzen werden auch als „morphology dependent resonances“ (MDR) bezeichnet und treten in regelmä-

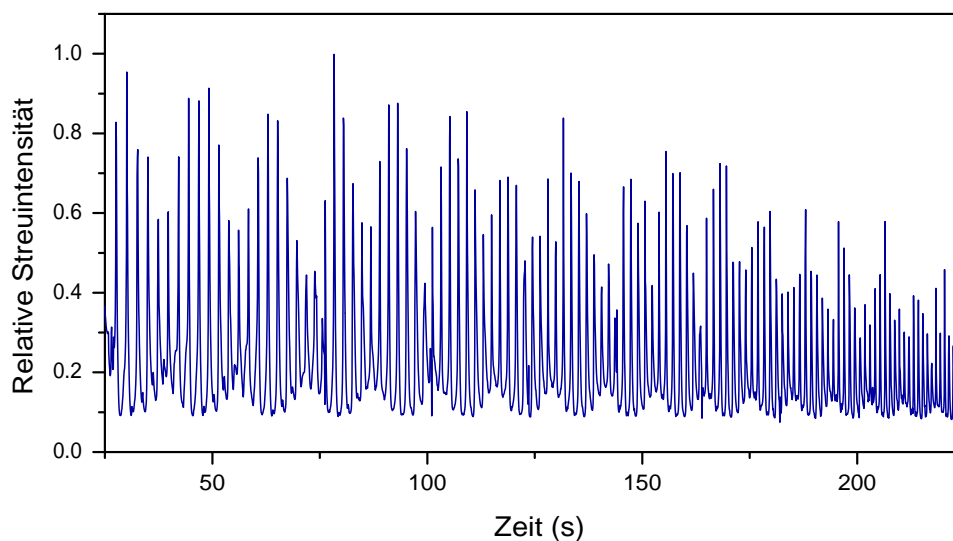


Abbildung 3.5: Zeitreihe eines verdampfenden Glykoltropfens. Intensität des senkrecht polarisierten Streulichts bei einem Streuwinkel von 90° .

Bigen Abständen des Größenparameters $\alpha = 2\pi r/\lambda$ auf.

Mathematisch gesehen liegt der Ursprung dieser Resonanzen in den Streukoeffizienten begründet, die im Falle einer Resonanzbedingung Polstellen aufweisen. Die Polstellen der Streukoeffizienten a_m und b_m tauchen in annähernd regelmäßigen Abständen des Größenparameters α auf (siehe Glg. 3.40). Der Abstand zwischen zwei Resonanzen entspricht deshalb einer konstanten Größenänderung des Tropfendurchmessers.

Aus dieser Eigenschaft des an einer Sphäre gestreuten Lichts ergibt sich ein wichtiger Punkt für experimentelle Untersuchungen. Werden während des Experiments im Streulicht des Tropfens Resonanzen beobachtet, so deutet dies auf eine Größenänderung hin, bzw. wie im folgenden Abschnitt erläutert auch auf eine mögliche Änderung der Gestalt des Tropfens.

3.3 Das Modell der optisch-äquivalenten Kugel

Die in den vorangegangenen Abschnitten erläuterte Lorenz-Mie-Theorie ermöglicht die Berechnung des winkelaufgelösten Streulichts von sphärischen Körpern. Die für die Berechnung eines solchen Winkelspektrums benötigte Zeit ist dabei eine Funktion des Größenparameters und der Anzahl zu berechnender Streuwinkelwerte. Ein heutiger Bürocomputer kann ohne größeren Aufwand und in ausreichender Winkelauflösung mehr als 100 Winkelspektren pro Sekunde eines flüssigen, sphärischen Wassertropfens in dem uns interessierenden Größenbereich bis maximal $100\ \mu\text{m}$ im Durchmesser berechnen. Die für die Berechnung benötigte Zeit steigt dabei linear mit der Tropfengröße an.

Anders stellt sich dagegen die Berechnung der Lichtstreuung nicht-sphärischer Objekte dar. Für leicht rotationssymmetrisch deformierte Sphären kann die T-Matrix Methode zur Berechnung der Lichtstreuung benutzt werden. Diese Methode ist ungleich aufwändiger und erfordert eine mindestens um den Faktor 10^3 längere Zeit zur Berechnung eines Winkelspektrums. Zudem steigt

die Rechenzeit mit der 4. Potenz des Größenparameters an und erreicht damit schnell die Grenze der sinnvollen Nutzbarkeit der Methode.

Es bietet sich nun an, die Lichtstreuung leicht deformierter Sphären mit Hilfe der sehr viel schneller zu berechnenden Lorenz-Mie-Theorie einer äquivalenten Sphäre anzunähern. Dies geschieht mit dem Modell der optisch-äquivalenten Kugel, im weiteren auch Äquatormodell genannt, welches in diesem Abschnitt erläutert werden soll.

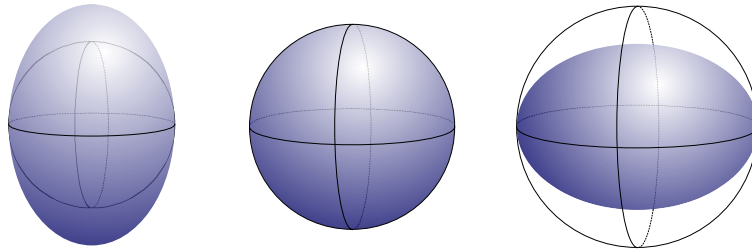


Abbildung 3.6: Approximation eines Ellipsoids mit einer äquivalenten Kugel. Dargestellt in blau sind drei mögliche rotationssymmetrische Verformungen eines flüssigen Tropfens und jeweils eine Kugel mit äquivalentem Äquatormodell.

Das Äquatormodell besagt, dass bei geringen rotationssymmetrischen Deformationen des Tropfens die Lichtstreuung in der senkrecht zur Rotationsachse liegenden Streuebene durch die Lichtstreuung einer in dieser Ebene äquivalenten Kugel angenähert werden kann. Das Prinzip ist in Abbildung 3.6 veranschaulicht. Ein rotationssymmetrisch verformter Tropfen (blau) wird durch eine Sphäre (schwarzer Umriss) mit gleichem äquatorialen Radius approximiert. Für einen rotationssymmetrischen Ellipsoiden mit einer zur Streuebene senkrechten Rotationsachse entspricht der äquatoriale Radius der Hälfte der in der Streuebene liegenden Halbachse.

Die Aussage des Äquatormodells kann auch schärfer formuliert werden: Das Winkelspektrum eines leicht rotationssymmetrisch deformierten Tropfens kann in guter Näherung durch ein Winkelspektrum einer Sphäre mit äquivalentem Äquatormodell approximiert werden. Um diese Aussage zu verifizieren wurden Winkelspektren von Ellipsoiden und optisch-äquivalenten Sphären berechnet und miteinander verglichen. Dabei wurde auf eine Fortran-Implementierung eines T-Matrix-Programmes von [Mishchenko und Travis \(1998\)](#) zurückgegriffen.

Um die Ergebnisse dieser Berechnungen interpretieren zu können betrachten wir zunächst noch einmal das von einer Sphäre gestreute Licht. Abbildung 3.7 a) zeigt die über die Lorenz-Mie-Theorie berechnete relative Streuintensität von Sphären als Funktion des Streuwinkels (Abszisse) für verschiedene Tropfenradien (Ordinate). Die Farbwerte der Streuintensität variieren von Schwarz (entspricht einer relativen Intensität von 0) über Blau und Orange nach Weiß (entspricht einer relativen Intensität von 1). Im darunterliegenden Teilbild 3.7 b) ist die über den Streuwinkel integrierte relative Intensität als Funktion der Tropfenradien aufgetragen. Zu erkennen sind die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Resonanzen der Mie-Streuung.

Im Vergleich zum Streulicht von Sphären unterschiedlicher Größe betrachten wir jetzt das über die T-Matrix-Methode berechnete Streulicht von ellipsoidal verformten Tropfen als Funktion des Aspektverhältnisses unter der Einschränkung eines während der Deformation konstanten

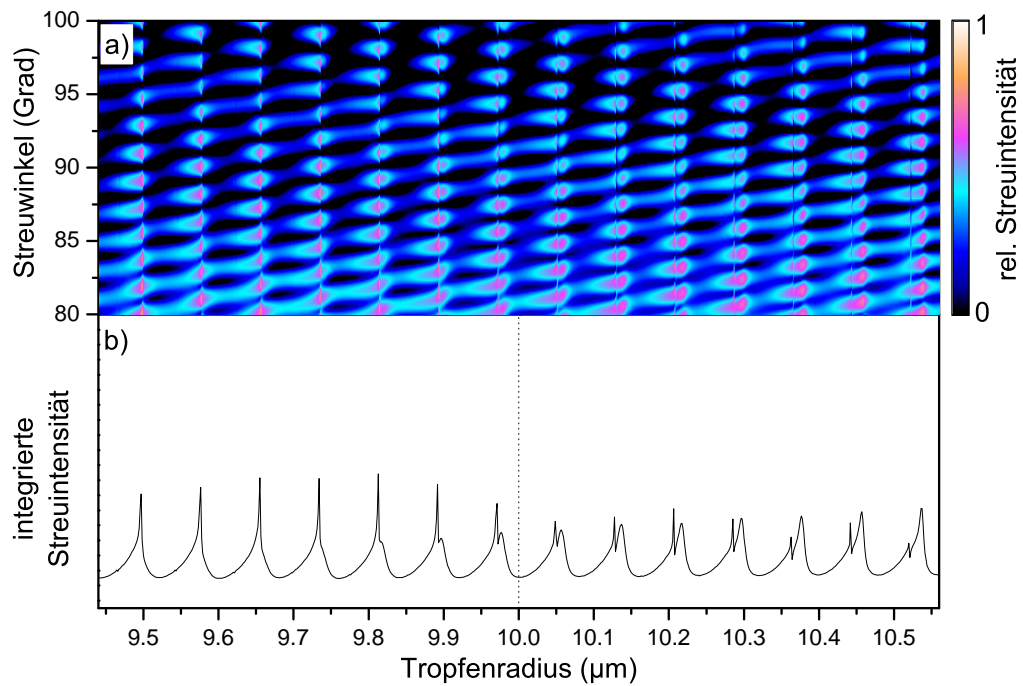


Abbildung 3.7: Streuintensität eines sphärischen Tropfens als Funktion des Streuwinkels und des Tropfenradius (senkrechte Polarisation).

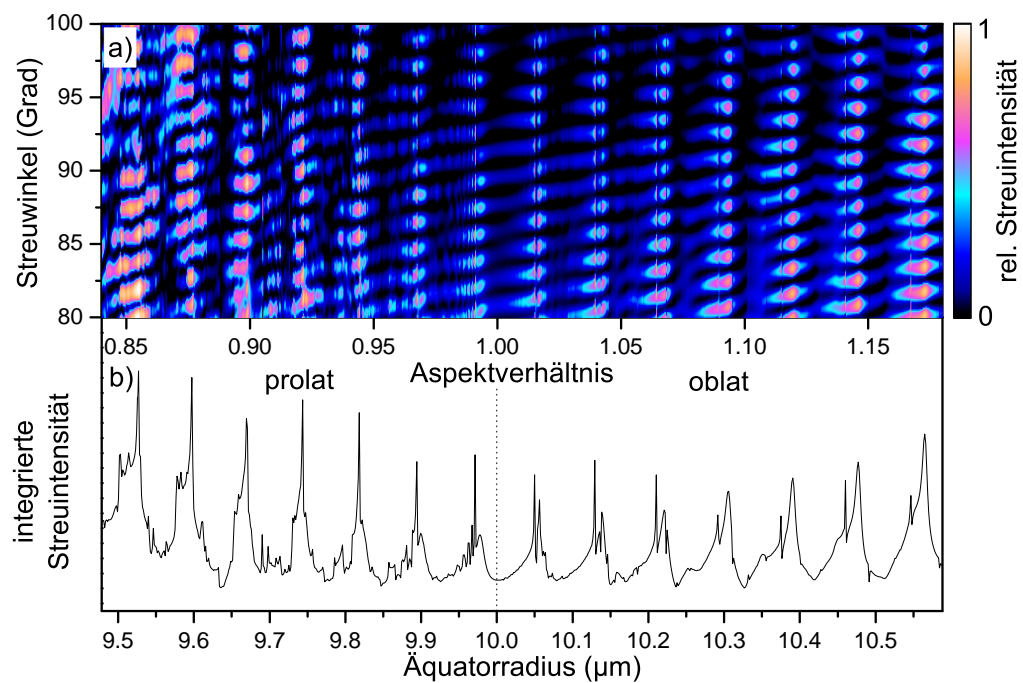


Abbildung 3.8: Streuintensität eines ellipsoidal verformten Tropfens als Funktion des Streuwinkels und des Aspektverhältnisses bei konstantem Tropfenvolumen (senkrechte Polarisation).

Tropfenvolumens ($V = 4\pi/3 \cdot (10 \mu\text{m})^3$), wie es bei der Oberflächenschwingung eines Tropfens angenommen werden kann. Das im Winkelbereich zwischen 80 und 100 Grad berechnete Streulicht ist in Abbildung 3.8 a) dargestellt. Das Aspektverhältnis ist in diesem Fall der Quotient aus senkrecht zur Rotationsachse zu parallel zur Rotationsachse liegender Halbachse des Ellipsoiden. Die Randbedingung des konstanten Tropfenvolumens führt bei der Deformation zu einer Variation des äquatorialen Radius bzw. der senkrecht zur Rotationsachse liegenden Halbachse des Ellipsoiden. Die winkelintegrierte Intensität ist in Abbildung 3.8 b) als Funktion des zum Aspektverhältnis äquivalenten äquatorialen Radius ausgetragen.

Vergleichen wir das Streulicht eines sphärischen Tropfens (Abb. 3.7) mit dem Streulicht eines ellipsoidal deformierten Tropfens (Abb. 3.8), so fällt auf, dass die periodische Abfolge der Mie-Resonanzen auch bei dem ellipsoidalen Tropfen identifiziert werden kann. Im Streulicht des ellipsoidal verformten Tropfen treten aber auch zusätzliche Resonanzen auf, deren Anzahl und Intensität mit stärker werdender Abweichung von der Kugelform zunehmen.

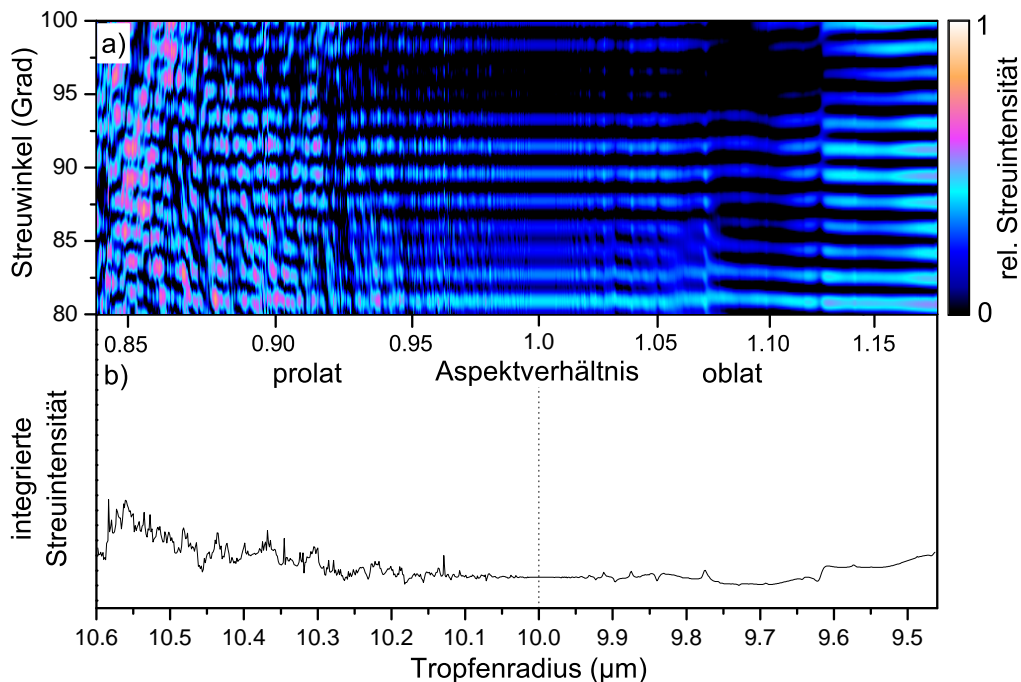


Abbildung 3.9: Streuintensität eines ellipsoidal verformten Tropfens als Funktion des Streuwinkels und des Aspektverhältnisse bei konstantem Äquatorradius von $R_{\text{Äqu.}} = 10 \mu\text{m}$ (senkrechte Polarisation).

Besonders gut wird das Äquatormodell in Abbildung 3.9 veranschaulicht. Aufgetragen ist dort wieder das Streulicht eines ellipsoidal verformten Tropfens bei dem diesmal nicht das Volumen, sondern der äquatoriale Radius konstant gehalten wurde. Der Tropfenradius als Eingangsparameter des Programms zur Streulichtberechnung wurde dabei über $R_0 = R_{\text{Äqu.}} \cdot AV^{-1/3}$ als Funktion des Aspektverhältnisses AV bestimmt. Der äquatoriale Radius wurde wieder zu $10 \mu\text{m}$ gewählt. In Abbildung 3.9 a) erkennt man deutlich, dass sich die Phasenfunktion im Bereich um den sphärischen Tropfen (Aspektverhältnis 1.0 und Radius $10 \mu\text{m}$) kaum ändert. Im Bereich des

Aspektverhältnisses von $0.97 < AV < 1.03$ liefert das Äquatormodell damit eine hervorragende Näherung der Lichtstreuung eines Ellipsoiden. Auch für stärkere ellipsoidale Verformungen ist die Näherung immer noch recht gut. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen zu Oberflächenschwingungen levitierter geladener Tropfen (Kapitel 7) war nur eine qualitative Auswertung der Lichtstreuung notwendig. Das Äquatormodell konnte deshalb in einem Bereich des Aspektverhältnisses von $0.92 < AV < 1.08$ angewandt werden. Dies entspricht einer maximalen Schwingungsamplitude von $\beta = (1 - AV^{1/3}) \cdot \sqrt{16\pi/5} = 0.1$. Das Streulicht eines mit dieser Amplitude schwingenden Tropfens kann also mit ausreichender Genauigkeit über das Äquatormodell mit dem leichter zu berechnenden Streulicht einer Sphäre mit äquivalentem äquatorialen Radius approximiert werden.

Kapitel 4

Experimenteller Aufbau

Einleitung

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Experimente basieren auf der Ausnutzung der besonderen Eigenschaften, die levitierte Partikel im Gegensatz zu herkömmlich auf Oberflächen deponierten, bzw. im Schwerfeld frei fallenden Partikeln besitzen. Die berührungsfreie Speicherung ermöglicht die Untersuchung von metastabilen Flüssigkeiten, wie sie in Form unterkühlter oder übersättigter Wolkentropfen in der Atmosphäre vorkommen. Die elektrodynamische Levitation stellt damit das grundlegende apparative Hilfsmittel zur Untersuchung der Wolkentropfen unter atmosphärischen Bedingungen dar. Im folgenden Kapitel wird deshalb der genaue Aufbau des elektrodynamischen Levitators und der ihn umgebenden Apparaturen detailliert beschrieben.

4.1 Aufbau der Paulfalle

Die Funktionsweise der elektrodynamischen Speicherung wurde ausführlich im vorangegangenen Kapitel beschrieben. Prinzipiell kann mit dieser Methode ein beliebig schweres, geladenes Teilchen in der dafür geeigneten Falle levitiert werden. Zielsetzung dieser Arbeit war es unter anderem, eine elektrodynamische Partikelfalle zu konstruieren, welche den Anforderungen an die Speicherung geladener Wolkentropfen gerecht wird. Als Anforderungen wurden folgende Punkte gestellt:

- stabile Speicherung mikrometergroßer, flüssiger Tropfen
- sicheres, reproduzierbares Einfangen in verschiedenen Ladungszuständen der Tropfen
- definierte und variierbare atmosphärische Bedingungen, wie Druck, Temperatur und Gaszusammensetzung (z.B. Luftfeuchte)
- thermische Isotropie der Tropfenumgebung
- gute Erreichbarkeit des Tropfens für Sensorik von Außen
- insbesondere Platzierbarkeit einer Optik für die präzise und hochaufgelöste Aufnahme des vom Tropfen elastisch und inelastisch gestreuten Lichts

- kompakter Aufbau von Falle und umgebender Klimakammer für eine Verwendung der Falle im Fokus eines optischen-, eines Raman- oder eines Infrarot-Mikroskops

Im Gegensatz zu früheren Experimenten der Arbeitsgruppe wurde bei den für diese Arbeit konstruierten Paulfallen wieder auf einer Geometrie mit hyperbolischer Elektrodenform aufgebaut. Um den experimentellen Anforderungen der verschiedenen Methoden gerecht zu werden, wurden zwei Paulfallen unterschiedlichen Typs konstruiert. Abbildung 4.1 zeigt Schnittdarstellungen der entworfenen Paulfalle des Achteck-Typs. Dargestellt ist auf der linken Seite ein vertikaler

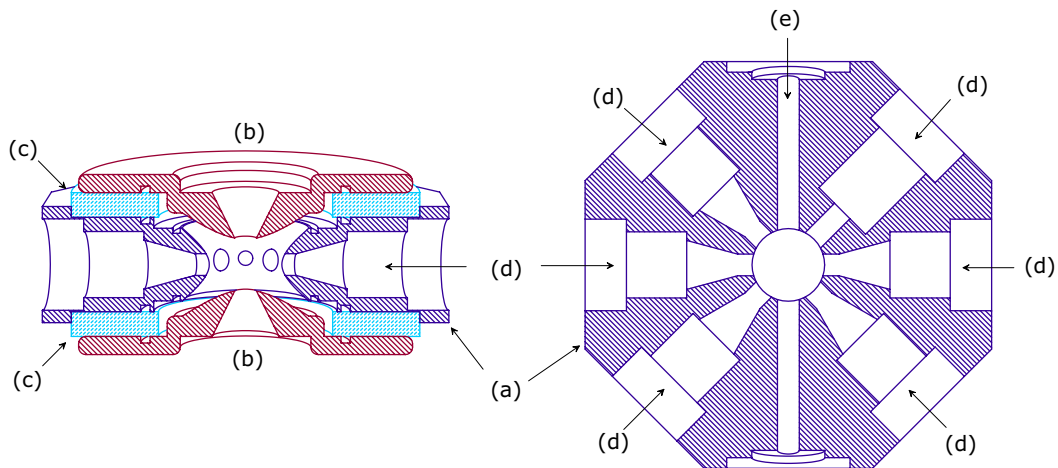


Abbildung 4.1: Schnittdarstellungen der elektrodynamischen Falle des Achteck-Typs. Vertikaler (linke Seite) und horizontaler Schnitt (rechte Seite). Ringelektrode (a), Boden- und Deckelektroden (b), Keramik-Isolatoren (c), optische Ports (d), Durchführung für Laserstrahl (e)

Schnitt durch die Falle in perspektivischer Ansicht und auf der rechten Seite ein horizontaler Schnitt durch die Falle. Zu sehen ist dabei die Ringelektrode (a), und die beiden Boden- und Deckelektroden (b), die durch zwei Keramikscheiben (c) elektrisch voneinander isoliert sind. Für die Elektroden wurde als Material Kupfer und für die Isolatorscheiben das hoch-wärmeleitfähige Shapal-M™ gewählt, das die thermische Isotropie der Falle begünstigt. Die Elektroden sind zusätzlich mit Gold beschichtet, wodurch die Falle Stabilität gegenüber chemisch aggressiven Substanzen, wie Lösungen von Säuren oder Basen, erhält. Die Ringelektrode besitzt mehrere Ausfräsungen für optische Ports (d), die eine seitliche Platzierung von Linsen, Fenstern oder des Tropfeninjektors ermöglichen. Eine seitliche Bohrung (e) ist für die Führung des Laserstrahls durch die Falle vorgesehen. Die schmale Öffnung von 2 mm im Durchmesser erfordert eine präzise Justierung des Laserstrahls und ermöglicht damit auch eine genauere Eichung des Streuwinkels bezüglich der Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls. Alle nicht benötigten optischen Ports werden mit Blindstopfen oder Quarzfenstern verschlossen, so dass das Innere der Falle ein nach außen hin abgeschlossenes Volumen darstellt.

Die beschriebene Achteck-Falle wurde unter dem Gesichtspunkt gestaltet, möglichst viele Öffnungen für den Zugang mit Analytik/Sensoren/Optik zum levitierten Tropfen bereit zu stellen. Für das Experiment zur Messung des Brechungsindex unterkühlter flüssiger Tropfen war dieses Design allerdings nicht ausreichend und es wurde eine Falle eines zweiten Typs konstruiert, wel-

che der speziellen Anforderung genügt, das Streulicht im Bereich des Regenbogens zugänglich zu machen. Diese sogenannte Falle des Regenbogen-Typs gestaltet sich in ihrer hyperbolischen Elektrodenform analog zur Achteck-Falle. Abbildung 4.2 zeigt die Schnittdarstellungen der Falle diesen Typs. Im Gegensatz zur Achteck-Falle wurde in der Ringelektrode auf vier der sechs opti-

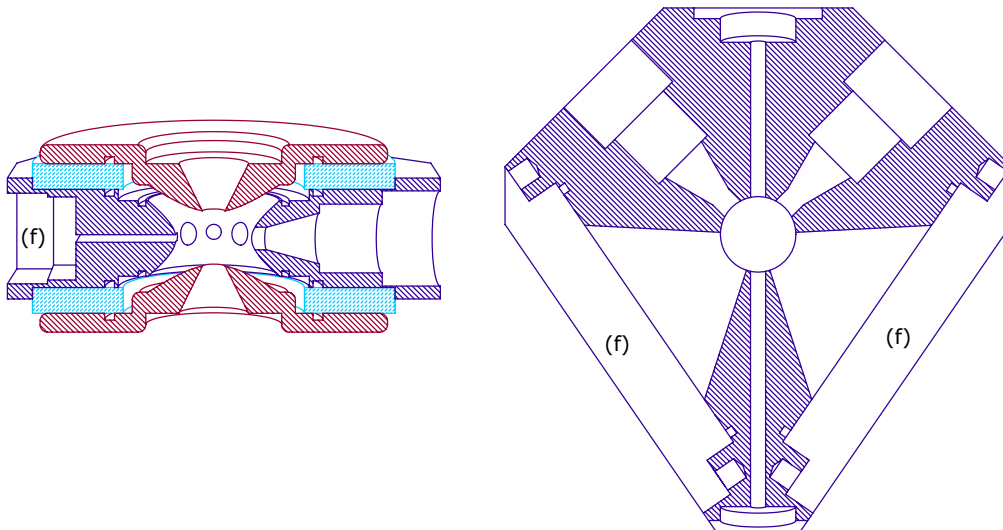


Abbildung 4.2: Schnittdarstellungen der elektrodynamischen Falle des Regenbogen-Typs. Vertikaler (linke Seite) und horizontaler Schnitt (rechte Seite). Geschlitzte Ringelektrode (f) zur Aufnahme des winkelaufgelösten Streulichts im Bereich von 89° bis 161° .

schen Ports zugunsten zweier geschlitzter Öffnungen (f) verzichtet. Diese Öffnungen liegen symmetrisch zum Laserstrahl und decken einen Winkelbereich des vom Tropfen gestreuten Lichts von ca. 89 bis 161 Grad ab. Dadurch wird die Aufnahme des winkelaufgelösten Streulichts im Bereich des Regenbogens erster und zweiter Ordnung und damit eine Auswertung der in diesem Winkelbereich enthaltenen Informationen des Streulichts ermöglicht. Der Einschuss eines flüssigen Tropfens kann je nach Anforderung des Experiments in diesen Fallen durch einen der seitlichen Ports (d) oder durch die Öffnung in der oberen Deckelektrode erfolgen ¹.

4.2 Die Vakuumkammer

In Abb. 4.3 sind zwei Schnittdarstellungen der realisierten Vakuumkammer mit einer Falle des Regenbogentyps gezeigt. Mit einer Größe von $24 \times 12 \times 4$ cm (LxBxH) ist die Vakuumkammer sehr kompakt gehalten. Sie dient vornehmlich der thermischen Isolierung der Paulfalle. Gleichzeitig wird das Beschlagen der Fenster und Optiken an der Paulfalle verhindert. Gekühlt wird die Falle über einen Flüssig-Stickstoff Kaltfinger-Kryostaten. Der Wärmeübertrag von der Falle zu einem Kaltfinger-Kryostat erfolgt über zwei auf der Falle befestigte Kupferringe. Diese sind wiederum

¹ Generell hat sich in den Experimenten der Tropfeneinschuss vertikal von oben als die stabilere der zwei Varianten herausgestellt. Bei Verwendung der Falle im Fokus eines Mikroskops ist dies allerdings nicht mehr möglich und es kann nur der seitliche Einschuss zur Anwendung kommen.

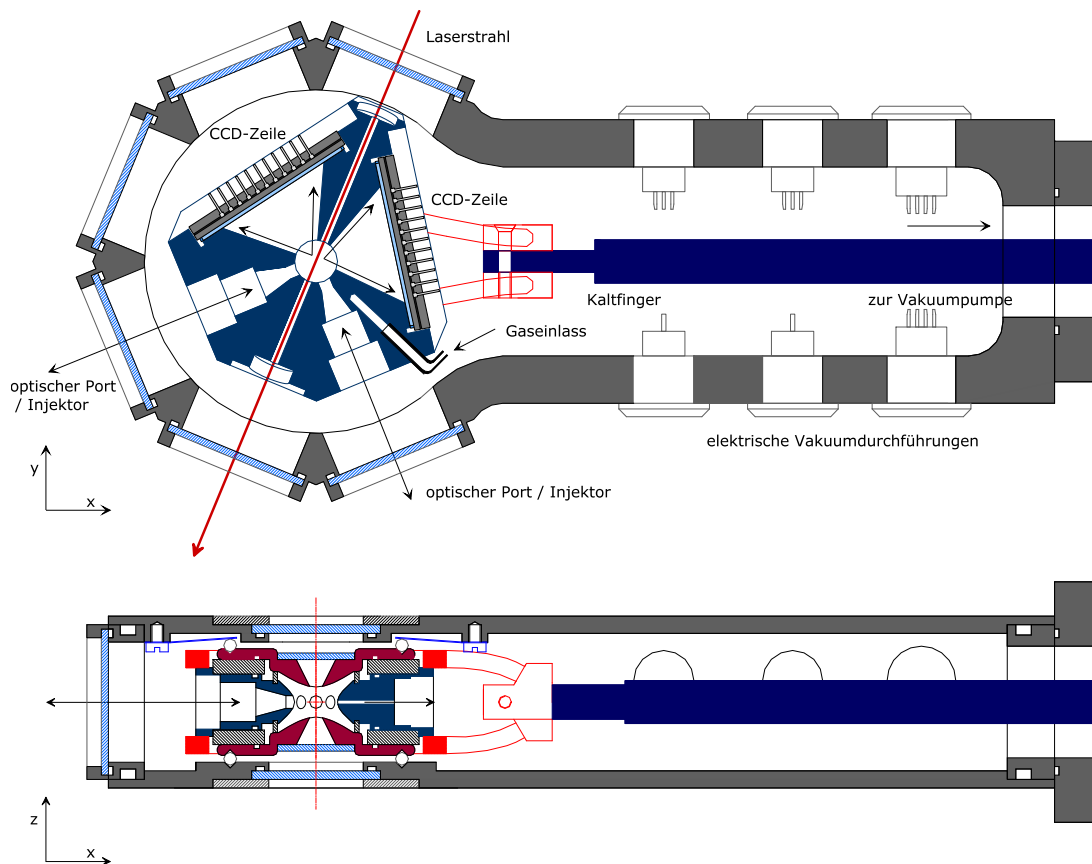


Abbildung 4.3: Horizontaler (oben) und vertikaler (unten) Schnitt durch die Vakuumkammer mit eingesetzter Paulfalle des Regenbogentyps.

über eine ca. 1 cm breite flexible Kupferlitze mit dem Kaltfinger verbunden. Die Kupferlitze ermöglicht eine mechanische Entkopplung von Falle und Kaltfinger bei gleichzeitig ausreichender Wärmekopplung. Die Falle ist in der Kammer auf vier Quarzglaskugeln mit einem Durchmesser von 2 mm in entsprechenden Versenkungen gelagert. Beim Anpressen des oberen Kammerdeckels wird auch die Falle in diese Lagerung gepresst, so dass eine Selbstzentrierung der Falle zur Kammer erreicht wird. Durch diese Art der Punktlagerung wird gleichzeitig ein Wärmeübertrag von der Kammer zur Falle hin minimiert, und die thermische Isotropie der Falle verbessert. Die Vakuumkammer wurde bei einem zur thermischen Isolierung ausreichenden Restgasdruck von ca. $3 \cdot 10^{-4}$ mbar betrieben. Über den Kaltfinger-Kryostaten und eine elektrisch betriebene Heizungsregelung kann die Temperatur der Falle in einem Bereich von -107°C bis 90°C variiert werden, wobei die Grenzen des Temperaturbereichs durch die thermischen Eigenschaften der verwendeten Dichtungsringe vorgegeben sind.

Abbildung 4.4 zeigt eine fotografische Aufnahme der geöffneten Vakuumkammer mit einer eingesetzten Regenbogen-Falle. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in diesem Foto die Verbindungen zur Steuerungselektronik und zum Computer entfernt worden. Die Vakuumkammer ist sehr kompakt gehalten, um in der Paulfalle levitierte Tropfen auch im Fokus eines Mikroskopes untersuchen zu können.

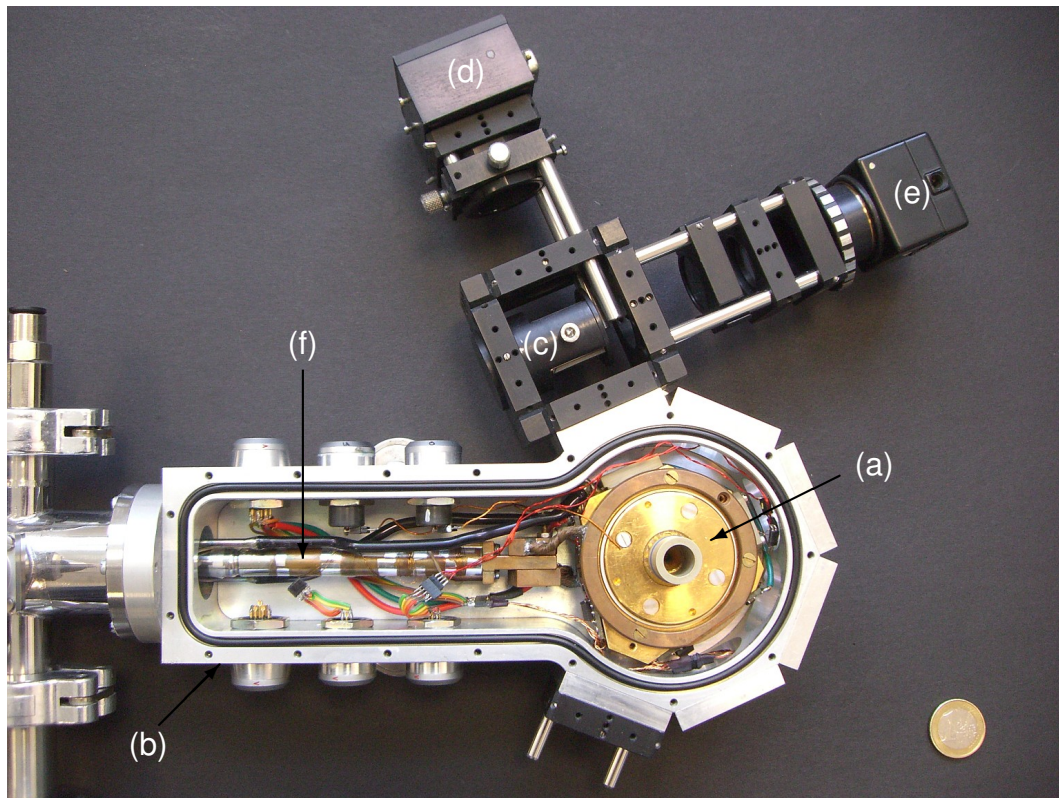


Abbildung 4.4: Aufsicht auf die geöffnete Vakuumkammer mit eingesetzter Regenbogenfalle. Paulfalle (a), Vakuumkammer (b), Strahlteiler (c), vertikale Höhenkontroll-CCD-Zeile (d), CCD-Kamera (e), Flüssig-Stickstoff Kaltfinger-Kryostat (f)

4.3 Optischer Aufbau

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen beruhen zu einem großen Teil auf der Auswertung des vom levitierten Tropfen elastisch gestreuten Lichts. Aus diesem Grund wurde besondere Sorgfalt auf den Entwurf eines präzisen optischen Aufbaus gelegt, welcher in den Abbildungen 4.5 für die Paulfalle des Achteck-Typs und in Abbildung 4.6 für die Paulfalle des Regenbogen-Typs schematisch dargestellt ist. Die gespeicherten Tropfen wurden in den Experimenten mit einem 25 mW HeNe-Laser ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) beschienen. Der Laserstrahl besaß eine Gauß'sche Breite von 1 mm, so dass das auf den Tropfen auffallende Licht bei einem Tropfendurchmesser von $d \leq 100 \mu\text{m}$ gut als ebene Welle angesehen werden kann. Das von den Tropfen gestreute Licht wurde durch in den Fallenkörper eingesetzte Linsen auf verschiedene optischen Detektoren geführt. Eingesetzt wurden eine senkrecht stehende CCD-Zeile zur Positionskontrolle in z-Richtung, eine CCD-Kamera zur Größenbestimmung, ein Photomultiplier zur Aufnahme schneller zeitlicher Variationen des Streulichts und zwei waagrecht liegende CCD-Zeilen in der Regenbogenfalle.

Zur Vermeidung störenden Streulichts innerhalb der Paulfalle wurden die Innenseiten der Elektroden vor dem Einbau der Falle in die Vakuumkammer mit Graphit geschwärzt. Dazu wurde eine dünne Schicht von in Isopropanol gelöstem Graphit auf die Elektroden aufgetragen. Dabei bildete sich eine dünne und matte, dunkle Graphitschicht auf der Elektrodenoberfläche, welche die Reflektivität der vergoldeten Elektroden stark herabsetzte. Gleichzeitig wurde eine Beeinträchtigung der elektrischen Eigenschaften der Falle durch Verwendung des elektrisch sehr gut

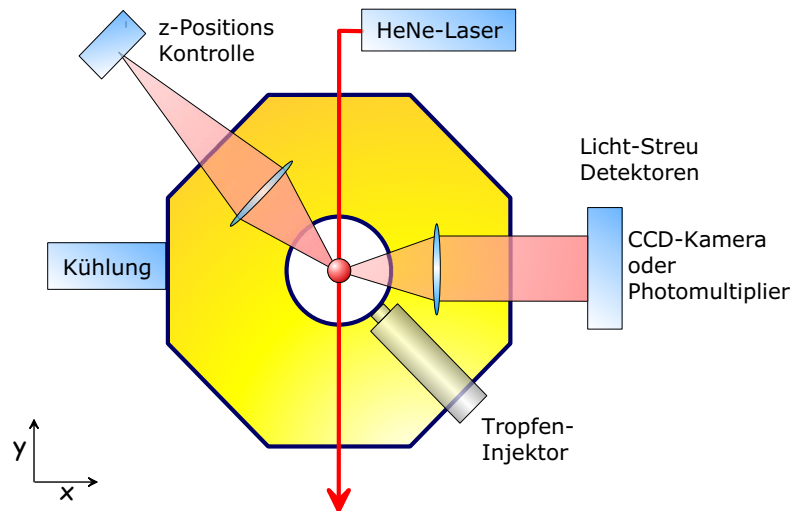


Abbildung 4.5: Schema der optischen Abbildung bei Verwendung der Achteck-Falle.

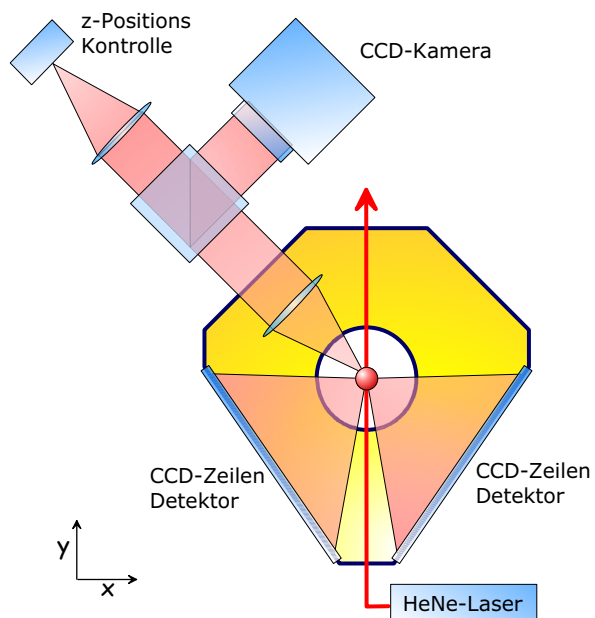


Abbildung 4.6: Schema der optischen Abbildung bei Verwendung der Regenbogen-Falle.

leitenden Graphits vermieden. Im folgenden Abschnitt soll nun die Funktionsweise der automatischen Positionskontrolle für die vertikale Richtung näher beschrieben werden.

4.3.1 Automatische Höhenkontrolle

Bereits im Abschnitt 3.1 wurde die Theorie zur elektrodynamischen Speicherung geladener Teilchen dargelegt. Demnach kann bei entsprechender Wahl von Frequenz und Wechselspannungsamplitude ein elektrisch geladenes Partikel im Zentrum einer Paulfalle mit hyperbolisch-geformten Elektrodenflächen levitiert werden. Die besondere Eigenschaft des Fallenzentrums ist, dass die im Mittel auf das Partikel wirkende Kraft dort verschwindet. Unter Bedingungen realer Experimente auf der Erde tritt aber im Gegensatz zu diesen theoretischen Überlegungen eine zusätzliche Kraft in Form der Gravitation auf. Die Gewichtskraft des Tropfens führt dazu, dass sich das Partikel nicht genau im Zentrum der Falle befindet, sondern leicht in der vertikalen in Richtung der Gravitationskraft verschoben wird. Die Gewichtskraft auf den Tropfen kann analog zum bekannten Millikan-Versuch durch ein elektrisches Feld in vertikaler Richtung kompensiert werden. Befindet sich das Partikel bei entsprechend gewählter Elektrodenspannung wieder in der Mitte der Falle so sind Gewichtskraft und Coulombkraft vom Betrag her gleich und es gilt:

$$\vec{F}_G + \vec{F}_C = 0 \quad \text{bzw.} \quad mg + qE = 0 \quad (4.1)$$

Durch Umformung dieser Gleichung kann ein Ausdruck für die spezifische Ladung q/m des levitierten Partikels als Funktion der angelegten Potentialdifferenz gewonnen werden:

$$q/m = \frac{dg}{UC_0} \quad (4.2)$$

Dabei bezeichnet d den vertikalen Abstand der Boden- und Deckelektrode (bei den hier verwendeten Paulfallen ist $d = 10/\sqrt{2}$ mm) und g die Erdbeschleunigung. Der Korrekturfaktor C_0 berücksichtigt den Unterschied zwischen den hyperbolisch geformten Elektroden der Falle und einem unendlich ausgedehnten Plattenkondensator. Mit dem Simulationsprogramm SIMION zur Berechnung elektrostatischer Felder aus gegebenen Elektrodenkonfigurationen wurde für die hyperbolische Elektrodenform ein Korrekturfaktor von $C_0 = 0.789$ bestimmt (Krämer, 1998). Durch Messen der angelegten Potentialdifferenz U an den Elektroden der Falle kann mit Gleichung 4.2 die spezifische Ladung des Partikels berechnet werden, wenn sich das Partikel genau im Zentrum der Paulfalle befindet.

Ändert sich die spezifische Ladung des Partikels, zum Beispiel durch Masseverlust bei einem verdampfenden Tropfen, oder bei einem Tropfen welcher eine Coulomb-Instabilität durchläuft, dann muss während einer Messung das Potential an den Elektroden angepasst werden. Die Dauer eines Experimentes reicht von wenigen Sekunden im Falle der Gefriermessungen an Wassertropfen bis zu 30 Minuten bei langsam verdampfenden Glykoltropfen. Die Anpassung des Elektrodenpotentials geschieht deshalb im Experiment computergesteuert mit Hilfe der automatischen z-Positionskontrolle, deren schematische Funktionsweise in Abbildung 4.7 dargestellt ist. Während eines Experimentes wird der vom Lasertrahl beleuchtete Tropfen über eine Linse (Brennweite $f = 20$ mm) auf eine senkrecht stehende CCD-Zeile abgebildet (Abb. 4.7a). Ändert sich die vertikale Position des Tropfens in der Falle, so wird dies als eine Positionsänderung des

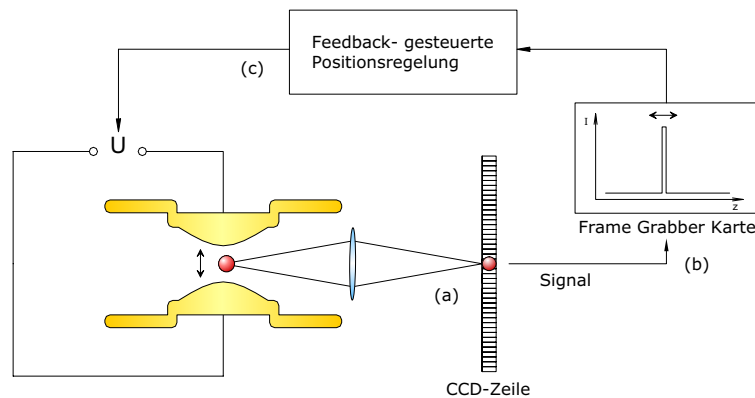


Abbildung 4.7: Schematischer Aufbau der automatischen Höhenkontrolle. Abbildung des levitierten Tropfens auf eine einzelne, senkrecht stehende CCD-Zeile (a), Bestimmung der Tropfenposition anhand des Mess-Signals (b) und Positionsregelung des Tropfens in vertikaler Richtung durch entsprechende Anpassung der Gleichspannung an Boden- und Deckelektrode (c).

Signals auf der CCD-Zeile registriert (Abb. 4.7b), und die Positionsänderung des Tropfens durch eine entsprechende Änderung der Potentialdifferenz in einer Rückkopplungsregelung kompensiert (Abb. 4.7c). Auf diese Weise kann der verdampfende Tropfen automatisch und sehr präzise im Fallenzentrum gehalten und aus der Potentialdifferenz jederzeit die spezifische Ladung des Tropfens bestimmt werden.

4.4 Temperaturmessung

Die meisten Paulfallenexperimente setzen eine genaue Kenntnis der Temperatur im Probenraum voraus. Besonders die sehr starke Abhängigkeit der Nukleationsrate von der Temperatur (die Nukleationsrate ändert sich um eine Größenordnung über einen Bereich von wenigen Grad Kelvin) macht eine besondere Sorgfalt bei der Temperaturbestimmung notwendig. Die Temperierung der Paulfalle erfolgte über den Flüssigstickstoff-Kaltfingerkryostaten und einen angeschlossenen Temperaturregler (Lakeshore 330).

Unter der Annahme, dass die Luft innerhalb der Falle die Temperatur der Elektrodenoberfläche annimmt, kann die Temperaturmessung vereinfacht werden, indem nur die Temperatur der Elektroden selbst gemessen wird. Der Wärmeübertrag von den Elektroden der Paulfalle zum Kaltfingerkryostaten erfolgte über einen auf dem zentralen Fallenkörper angebrachten Kühlring. Über zwei Keramikisolatorscheiben sind Boden- und Deckelektrode thermisch mit der Ringelektrode gekoppelt. Diese Kopplung ist nicht ideal, so dass es zur Ausbildung einer Temperaturdifferenz zwischen den genannten Elektroden kommt. Die Temperatur im Inneren der Falle wird durch alle drei Elektroden beeinflusst. Die Oberfläche der Elektroden bestimmt, zu welchen Anteilen die Temperatur des Probenraumes durch die Elektrodentemperaturen beeinflusst wird. Im Folgenden soll die Berechnung der Elektrodenoberflächen dargelegt werden. Die Elektroden der hyperbolisch geformten Paulfalle werden durch folgende grundlegende Gleichungen beschrie-

ben:

$$\text{Ringelektrode : } r(z) = (2z^2 + r_0^2)^{1/2} \quad (4.3)$$

$$\text{Boden/Deckel – Elektroden : } r(z) = (2z^2 - r_0^2)^{1/2} \quad (4.4)$$

Hierbei ist r_0 der innere Radius der Ringelektrode der Paulfalle und beträgt bei beiden verwendeten Fällen 5 mm. In Abbildung 4.8 ist die Form der Elektroden in einer Schnittdarstellung gezeigt. Zur Berechnung der Oberfläche A eines Rotationskörpers bei Rotation der erzeugenden Kurve

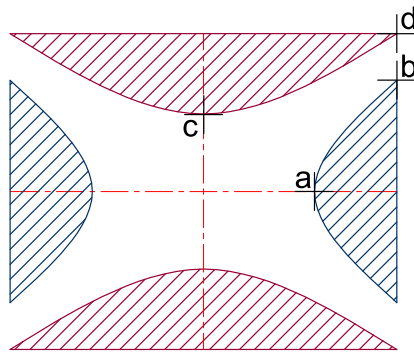


Abbildung 4.8: Schnittdarstellung der hyperbolischen Fallengeometrie zur Berechnung des Flächeninhaltes der Elektrodenoberflächen. Koordinaten der markierten Punkte siehe Text.

um die x-Achse kommt die erste Guldinsche Regel zur Anwendung:

$$A = 2\pi \int_{x_1}^{x_2} f(x) \left(1 + f'(x)^2\right)^{1/2} dx \quad (4.5)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann die Elektrodenoberfläche der hyperbolischen Elektrodenanordnung berechnet werden. Die Rotationsachse stimmt in diesem Fall mit der z-Achse überein. Die Integrationsgrenzen sind dabei durch folgende ausgezeichnete Punkte (r, z) gegeben:

$$a = (5, 0) \quad b = (5\sqrt{3}, 5) \quad c = (0, 5/\sqrt{2}) \quad d = (5\sqrt{3}, 5\sqrt{2}) \quad (4.6)$$

Damit wird die Fläche der Elektroden:

$$\begin{aligned} A_E &= 2\pi \int_{a(c)}^{b(d)} (2z^2 \pm r_0^2)^{1/2} \left[1 + \frac{(2z)^2}{2z^2 \pm r_0^2} \right]^{1/2} dz \\ &= 2\pi \int_{a(c)}^{b(d)} (6z^2 \pm r_0^2)^{1/2} dz \\ &= \frac{2\pi r_0^2}{\sqrt{6}} \int_{a(c)}^{b(d)} (\xi^2 \pm 1)^{1/2} d\xi \end{aligned} \quad (4.7)$$

mit der verwendeten Substitution:

$$\begin{aligned} z &= \frac{r_0}{\sqrt{6}} \xi & dz &= \frac{r_0}{\sqrt{6}} d\xi \\ \xi_a &= 0 & \xi_b &= \sqrt{6} & \xi_c &= \sqrt{3} & \xi_d &= \sqrt{12} \end{aligned} \quad (4.8)$$

Die Lösungen des bestimmten Integrals 4.7 sind bekannt (Nachtigaller, 2001). Für die Ringelektrode lauten sie:

$$\begin{aligned} A_R &= \frac{2\pi r_0^2}{\sqrt{6}} 2 \frac{1}{2} \left[\xi (\xi^2 + 1)^{1/2} + \operatorname{arsinh}(\xi) \right]_{\xi_a}^{\xi_b} \\ &= \frac{2\pi r_0^2}{\sqrt{6}} \left[\xi (\xi^2 + 1)^{1/2} + \ln\{\xi + (\xi^2 + 1)^{1/2}\} \right]_0^{\sqrt{6}} \end{aligned}$$

sowie für Deckel- und Bodenelektrode jeweils:

$$\begin{aligned} A_{B,D} &= \frac{2\pi r_0^2}{\sqrt{6}} \frac{1}{2} \left[\xi (\xi^2 - 1)^{1/2} - \operatorname{arcosh}(\xi) \right]_{\xi_c}^{\xi_d} \\ &= \frac{\pi r_0^2}{\sqrt{6}} \left[\xi (\xi^2 - 1)^{1/2} - \ln\{\xi + (\xi^2 - 1)^{1/2}\} \right]_{\sqrt{3}}^{\sqrt{12}} \end{aligned}$$

Damit ergeben sich folgende Flächeninhalte für die Elektroden:

$$A_R = 5.19 \text{ cm}^2 \quad A_{B,D} = 2.65 \text{ cm}^2 \quad (4.9)$$

Die Fläche der Ringelektrode ist damit annähernd gleich groß, wie der Flächeninhalt von Deckel- und Bodenelektrode zusammengenommen. Die Temperatur T_Z im Fallenzentrum kann in guter Näherung aus einem entsprechend gewichteten Mittel der Temperaturen berechnet werden.

$$T_Z = 1/4 (2T_R + T_B + T_D) \quad (4.10)$$

Allerdings konnte die Temperatur nur an der Ringelektrode direkt gemessen werden, da an Boden- und Deckelektrode die für die Levitation notwendige Wechselspannung im Kilovolt Bereich anlag und nicht mit einem elektrischen Temperaturfühler kontaktiert werden konnte.

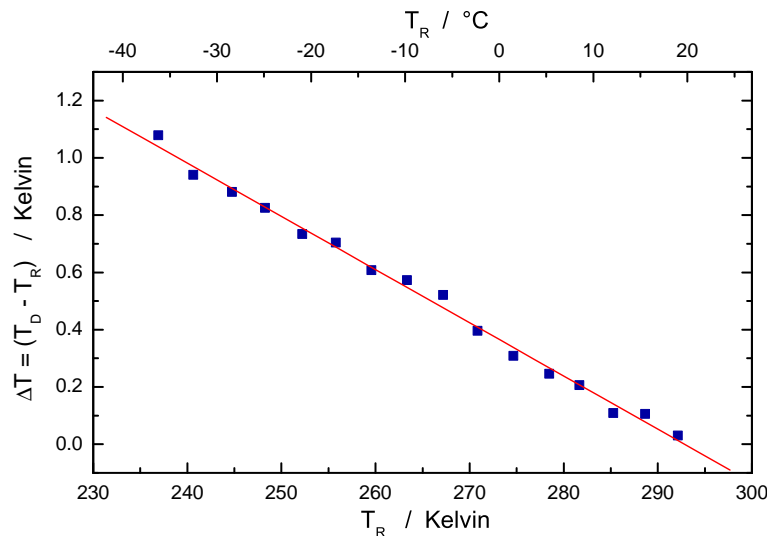


Abbildung 4.9: Temperaturdifferenz zwischen Ringelektrode T_R und Deckelektrode T_D als Funktion der an der Ringelektrode gemessenen Temperatur; Messwerte und Ausgleichsgerade.

Um trotzdem eine Aussage über die Temperaturdifferenz zwischen den Elektroden machen

zu können, wurde in einem Vorexperiment die Temperatur an allen drei Elektroden direkt gemessen und dabei auf die Wechsellspannung verzichtet. Mit den gemessenen Temperaturen wurde eine Eichkurve erstellt, aus der man die Temperaturdifferenz zwischen den Elektroden bei einer eingestellten Temperatur der Ringelektrode entnehmen kann. Die Eichkurve ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Da die Kühlung über die Ringelektrode erfolgte und die Deckelektroden mit der Klimakammer über die Vierpunktlagerung in Kontakt standen ist die Temperatur der Deckelektroden bei Temperaturen unterhalb der Labortemperatur gegenüber der Temperatur der Ringelektrode immer etwas erhöht. Die Temperaturdifferenz folgt im betrachteten Bereich zwischen Raumtemperatur und 236 K einem annähernd linearen Verlauf und wurde mit folgender Steigung angepasst:

$$T_D - T_R = 1.186(4)10^{-2} \cdot T_R + 5.4(1) \text{ K} \quad (4.11)$$

Unter der Voraussetzung geringer Temperaturschwankungen lässt sich mithilfe der Eichkurve und Gleichung 4.10 die Temperatur im Inneren der Falle während des Experimentes zu jeder Zeit bestimmen.

4.5 Erzeugung von Mikrotropfen

Die Erzeugung der Tropfen erfolgte mithilfe kommerziell erhältlicher Piezo-Injektoren der Firma GeSiM (Gast und Fiehn, 2003). Abbildung 4.10 zeigt einen solchen Mikrotropfengenerator. Er be-



Abbildung 4.10: Mikrotropfengenerator der Firma GeSiM (Gast und Fiehn, 2003).

steht aus einer Siliziumschicht in welche ein Flüssigkeitsreservoir und eine Düsenöffnung nass-chemisch eingätzt ist. Auf die Oberseite der Siliziumschicht und damit über das Flüssigkeitsreservoir ist eine Glasabdeckplatte ionisch gebondet. Auf die Rückseite der Siliziumschicht ist ein Piezo-Kristall aufgeklebt (im Bild nicht sichtbar). Durch Anlegen eines Spannungspulses einer Dauer von ca. 50 μs und einer Amplitude im Bereich von 26 bis 60 V verformt sich der Piezo-Kristall und übt durch die dünne Siliziumschicht hindurch auf die Flüssigkeit einen Druckimpuls aus. Die sich daraufhin im Flüssigkeitsreservoir ausbreitende Druckwelle führt an der Spritzendüse zum Ausstoss eines Tropfens. Die Amplitude des Spannungspulses am Piezo-Kristall und der Durchmesser der Düsenöffnung beeinflussen dabei Größe und Geschwindigkeit des Tropfens, so dass Tropfen mit einer Geschwindigkeit von ca. 0.5 bis 3 ms^{-1} und einem Durchmesser von ca 90 bis 100 μm erzeugt werden können.

Ab einer Piezo-Puls-Amplitude von ca. 45 V bildet sich beim Abreißen des Tropfens von der Spritzendüse ein Satellitentröpfchen. Bei den meisten Experimenten sind die zusätzlichen Tropfen eher unerwünscht. Die Größe dieses Tröpfchens kann sehr viel stärker durch eine Änderung der Puls-Amplitude beeinflusst werden. Durch geschickte Wahl der Einfangparameter der Falle können auch diese Satellitentröpfchen in der Falle gefangen und levitiert werden, wogegen die durch die hohe Puls-Amplitude sehr schnellen großen Tropfen das Zentrum der Falle passieren, ohne eingefangen zu werden. Auf diese Weise kann der Tropfeninjektor benutzt werden, um Tropfen zweier verschiedener Größenklassen zu erzeugen, ohne den Injektor zu wechseln und damit Verwirbelungen der Luft oder Temperaturschwankungen in der Falle zu erzeugen.

4.5.1 Aufladung der Tropfen

Für eine Anwendung der elektrodynamischen Levitation ist es erforderlich, elektrisch geladene Partikel zu erzeugen. Die Aufladung der Wassertropfen erfolgt über Influenz. Dabei befindet sich die Düse des Tropfeninjektors im Moment des Tropfenabriss in einem starken elektrischen Feld wie in Abbildung 4.11 dargestellt. Durch das elektrische Feld werden dabei die Ladungen ent-

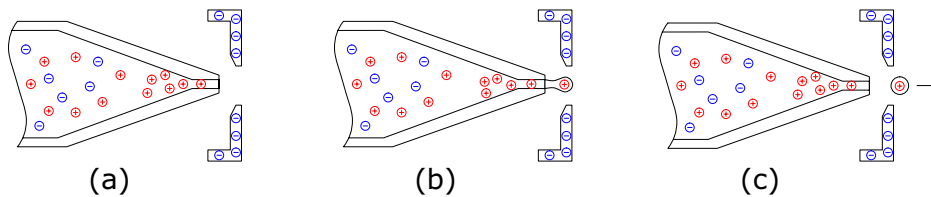


Abbildung 4.11: Aufladung der Mikrotropfen bei ihrer Erzeugung durch Influenz. (a) Polarisierung der Flüssigkeit im Spritzenreservoir durch ein elektrisches Feld an der Aufladeelektrode, (b) Austritt des Tropfens aus der Düsenöffnung, (c) nach dem Abriss verbleibende Nettoladung auf dem Tropfen.

sprechender Polarität auf den Tropfen gezogen, während die Ladungen entgegengesetzter Polarität abgestoßen werden. Die Ladung des Tropfens wird also durch die im Moment des Tropfenabriss auf dem Tropfen vorhandenen Ladungsträger bestimmt, da danach kein Ladungsausgleich zum Flüssigkeitsreservoir mehr stattfinden kann. Das für die Aufladung entscheidende elektrische Feld wurde in den Experimenten durch das elektrische Potential an den Fallenelektroden selbst erzeugt. Der Zeitpunkt des Tropfeneinschuss musste also zeitlich mit der Phase der Wechselspannung abgestimmt werden.

4.5.2 Ladungsträger auf flüssigen Tropfen

Eine wichtige Frage besonders für die Experimente zur Coulomb-Instabilität geladener Tropfen besteht darin, welcher Art die Ladungsträger auf den flüssigen levitierten Tropfen sind. In den durchgeführten Experimenten wurde Wasser, sowie Ethylen-Glykol als Probenflüssigkeit verwendet. Im Falle des Wassers werden die Ladungsträger durch positiv geladene Oxoniumionen

(H_3O^+) bzw. negativ geladene Hydroxidionen (OH^-) gebildet, die durch die Dissoziation von neutralen Wassermolekülen auch in destilliertem Wasser vorhanden sind. Die unterschiedliche Beweglichkeit der negativ und positiv geladenen Ionen führt zu Unterschieden im hydrodynamischen Verhalten negativ und positiv geladener Wassertropfen beim Durchlaufen einer Coulomb-Instabilität (Müller, 2010).

Auch das verwendete Ethylen-Glykol besaß einen Restanteil Wassers von ca. 2%. Zusätzlich handelt es sich bei Glykol um eine hygroskopische, also wasseranziehende Flüssigkeit, so dass sich der Anteil gelösten Wassers in einer Probe aus Glykol nicht verringern, sondern eher erhöhen wird. Es wird vermutet, dass ein Teil der Ladungsträger im Falle der untersuchten Glykoltropfen durch die Ionen dissoziierter Wassermoleküle gebildet wird, bzw. aufgrund der hohen Polarität der Wassermoleküle um Glykolfmoleküle mit angelagerten Wassermolekülen. Diese Vermutung wird durch Experimente gestützt, die auch beim Ethylenglykol Unterschiede im Durchmesser und in der Dauer der Rayleigh'schen Jets während einer Coulomb-Instabilität zeigen (Österreicher, 2004).

4.6 Steuerung des Experiments und Datenerfassung

Die Steuerung des Experimentes erfolgte am Computer mithilfe selbsterstellter Programme in der LabVIEW-Entwicklungsumgebung von National Instruments. Steuerung und Datenerfassung

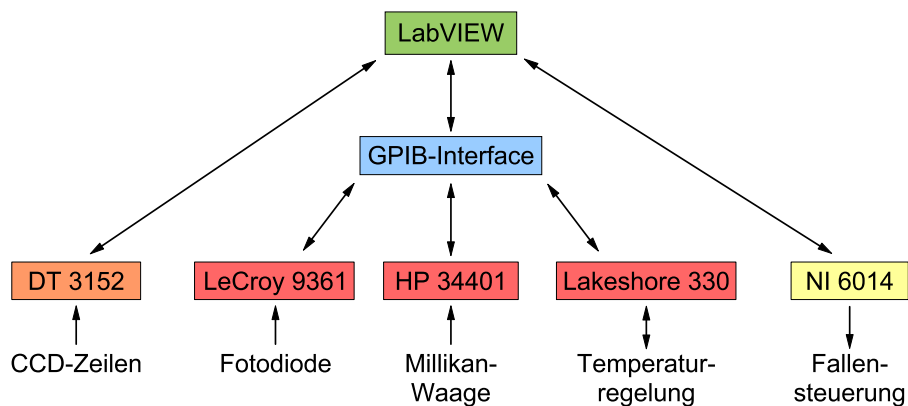


Abbildung 4.12: Schematische Darstellung der Steuerung und Datenerfassung im Experiment.

sind schematisch in Abbildung 4.12 dargestellt. Die Anpassung von Amplitude und Frequenz der Paulfalle sowie die Ausgabe des Triggersignals zur Erzeugung des Injektorspannungspulses erfolgte über ein National Instruments Datenerfassungsmodul (NI PCI-6014), das neben 16 analogen Eingangskanälen auch über 2 analoge sowie 8 digitale Ausgabekanäle verfügte. Die Erfassung des winkelaufgelösten Streulichts geschah durch Digitalisierung des Videosignals der CCD-Zeilen mithilfe einer Framegrabber-Karte (Data Translation DT 3152-LS). Die maximale Auslesefrequenz einer CCD-Zeile betrug 115 Hz bei einer Auflösung von 8bit (256 Graustufen).

Die Ansteuerung weiterer Geräte erfolgte über eine PCI-GPIB Schnittstelle (General Purpose Interface Bus) ebenfalls von National Instruments. Dazu zählte der Controller zur Temperaturmes-

sung und -regelung (Lakeshore 330 Temperature Controller), ein Digitaloszilloskop (LeCroy 9361) zur Erfassung des zeitlich aufgelösten Tropfenstreulichts sowie ein Digitalmultimeter von Hewlett Packard (HP 34401A). Letzteres diente der präzisen Erfassung der zur Kompensation des Tropfengewichts angelegten Gleichspannung (Millikan-Waage). Ein Vorteil der GPIB-Schnittstelle ist die parallele Verwendung verschiedener Geräte über eine einzige Schnittstelle zum Computer. Ein Nachteil besteht in der geringeren Datenübertragungsrate von maximal 1.8 MB/s.

Kapitel 5

Brechungsindex superkritischer Lösungen

5.1 Einleitung

Der komplexe Brechungsindex ist eine der wichtigsten optischen Eigenschaften flüssiger und fester Partikel in der Atmosphäre. Der Imaginärteil des Brechungsindex beinhaltet Informationen über Absorption und inelastische Streuung elektromagnetischer Strahlung im Partikelmedium, und gibt damit Auskunft über wichtige Eigenschaften wie zum Beispiel Abstand, Mobilität, sowie Schwingungs- und Rotationsanregungen der Moleküle. Der Realteil des Brechungsindex ist direkt mit der Brechung und elastischen Streuung des Lichtes beim Durchlaufen der Grenzfläche des Mediums verbunden. Beide Anteile geben somit an, in welcher Art und Weise das auf ein Partikel auftreffende Licht von diesem absorbiert und elastisch, bzw. auch inelastisch gestreut wird. Aus dem gestreuten Licht können viele der wichtigsten Partikeleigenschaften wie Zusammensetzung, Konzentration, Struktur und Aggregatzustand über eine zerstörungs- und sogar berührungsfreie optische Methode bestimmt werden.

Die Kenntnis des Brechungsindex ist damit eine für die atmosphärische Fernerkundung bedeutungsvolle Größe zur Charakterisierung der flüssigen Partikel in der Atmosphäre. Aber auch für Laborexperimente ist das Wissen um die wellenlängenabhängige Brechzahl der Stoffe von essentieller Bedeutung.

So besteht ein maßgebliches Problem bei Untersuchungen an levitierten Mikrotropfen aus hygroskopischen, sowie binären, ternären oder höher-komponentigen Lösungen in der Änderung der Konzentration der Anteile während des Experimentes. Dies kann beispielsweise durch chemische Reaktionen eingeleitet werden, aber auch durch physikalische Vorgänge wie Gasaufnahme, Verdampfen, Kondensation oder auch Auskristallisation einzelner Komponenten einer Lösung geschehen. Auch die schon in Abschnitt 3.2 beschriebene potentiell sehr präzise Größenbestimmung eines Mikrotropfens über Auswertung des winkelaufgelösten Streulichtes hängt stark von der genauen Kenntnis des Brechungsindex ab.

Die Messung des Realteils des Brechungsindex kann auf verschiedene Arten erfolgen. Verwendet wird zum Beispiel die klassische refraktometrische Methode (Moreels u.a., 1984). Dabei

wird entweder die Brechung oder die Totalreflektion eines Lichtstrahls an der Grenzfläche zwischen der Probenflüssigkeit und einem Medium mit bekanntem Brechungsindex ausgenutzt, um den Brechungsindex der Probenflüssigkeit zu bestimmen. Des Weiteren wird auch die interferometrische Methode angewandt (St-Arnaud, 1991; Dobbins und Peck, 1973; Richerzhagen, 1996; Carroll und Henry, 2002). Beide Methoden bedingen einen Kontakt der Probenflüssigkeit mit einer Grenzfläche zu einem Medium mit bekanntem Brechungsindex. Superkritische Lösungen, zum Beispiel stark unterkühltes Wasser, lassen sich mit diesen Methoden nur bis zu einem gewissen Grad der Unterkühlung messen. Im Fall der Messungen des Brechungsindex von Wasser von Carroll und Henry (2002) konnten die Wasserproben nur bis zu einer Temperatur von minimal -15°C vorgenommen werden, da die Grenzfläche zum festen Medium zu einem Gefrieren der Probe führte. In der Troposphäre finden sich aber auch Wolken aus Wassertropfen im flüssigen Aggregatzustand bei Temperaturen die unterhalb von -15°C liegen (Pruppacher und Klett, 1997). In sehr seltenen Fällen konnte sogar eine Unterkühlung von bis zu -40°C beobachtet werden. Zur Messung des Brechungsindex derart stark unterkühlter flüssiger Wassertropfen soll im nun folgenden Kapitel eine neue Methode unter Verwendung der Levitationstechnik vorgestellt werden. Die vorgeschlagene Methode besitzt ihre besondere Stärke in der Kombination aus einer schnellen und direkten Streulichtauswertung ohne zeitaufwendige Mie-Berechnungen, und der elektrodynamischen Levitation der Mikrotropfen. Sie basiert auf der Auswertung des winkelaufgelösten Streulichtes im Bereich der Regenbögen erster und zweiter Ordnung, deren Entstehung im einzelnen Wassertropfen im folgenden Abschnitt erläutert wird.

5.2 Historisches zum Regenbogen

Der Regenbogen als Wettererscheinung in der Atmosphäre ist der Menschheit schon seit dem Altertum bekannt. Einer der ersten dokumentierten Versuche einer wissenschaftlichen Erklärung geht dabei auf Aristoteles zurück. Er erklärte die Entstehung des Regenbogens durch Reflektion des Sonnenlichtes an einzelnen Regentropfen, die jedoch zu klein sind, um Formen zu spiegeln, und nur Farben reflektieren.

Seit Ende des 13. Jh. und den Untersuchungen des Dominikaner-Mönches Dietrich von Freiberg ist bekannt, dass der Regenbogen durch Brechung und einfache bzw. zweifache Reflektion des Sonnenlichtes im Inneren von Regentropfen entsteht. Abbildung 5.1 zeigt den Strahlenverlauf monochromatischen Lichts im Tropfeninneren für verschiedene Eintrittswinkel in einen sphärischen Wassertropfen. Bemerkenswert ist dabei die Ausbildung eines Grenzwinkels, über den hinaus durch einfache Reflektion und Brechung kein Licht gestreut werden kann. Dies trifft für den Fall einer einmaligen internen Reflektion (Abb. 5.1 a) ebenso zu, wie für den Fall mehrfacher interner Reflektionen (Abb. 5.1 b). An diesen Grenzwinkeln kommt es zur Ausbildung einer Kaustik, d.h. einem Winkelbereich erhöhter Lichtintensität, den wir unter günstigen Wetterbedingungen als Regenbogen wahrnehmen können. Die Dispersion des Lichtes, also die wellenlängenabhängige Brechzahl des Lichtes führt zu einem leicht unterschiedlichen Grenzwinkel der im Sonnenspektrum enthaltenen Wellenlängen und damit zur Farbigkeit des Regenbogens, wie er am Himmel beobachtet werden kann.

Mit der unabhängigen und fast gleichzeitigen Entdeckung des Brechungsgesetzes im Jahre

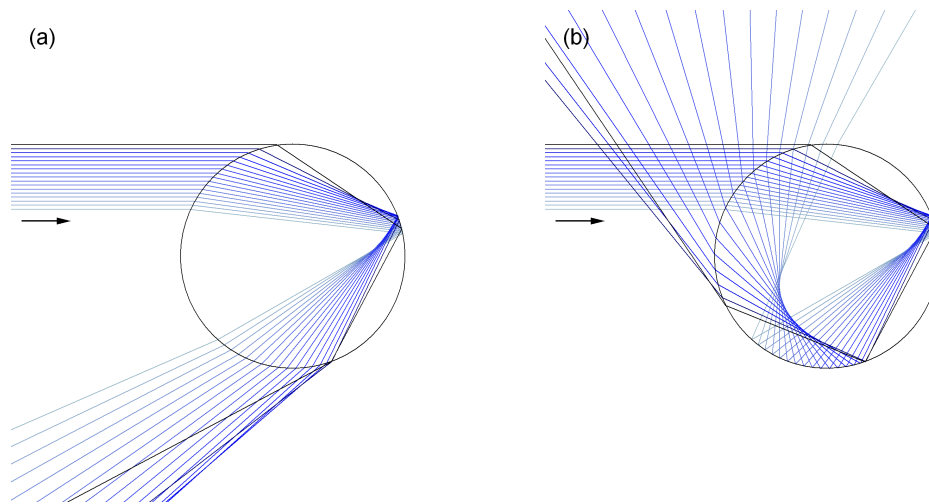


Abbildung 5.1: Strahlenverlauf im Inneren eines Wassertropfens nach geometrischer Optik. Einfache (a) und zweifache (b) Reflexion des Lichtes im Inneren des Tropfens führen an den Grenzwinkeln zu erhöhter Lichtintensität (Kaustik) und damit zur Entstehung der Regenbögen erster und zweiter Ordnung. Die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex führt dabei zu unterschiedlichen Grenzwinkeln und damit zur Farbigkeit der Regenbögen.

1618 durch Willebrord van Roijen Snell und René Descartes war auch eine erste mathematische Beschreibung der Lichtbrechung an einer transparenten Sphäre gefunden. Für einen Eintrittswinkel α und einer Anzahl von p internen Reflexionen kann der Austritts- bzw. Streuwinkel ϑ eines Lichtstrahles nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$\vartheta = 2\alpha - 2\alpha' + p(\pi - 2\alpha') \quad (5.1)$$

Wobei α' den Winkel innerhalb des Tropfens bezeichnet und über das Brechungsgesetz mit Hilfe des Brechungsindex n berechnet werden kann:

$$\sin \alpha = n \sin \alpha' \quad (5.2)$$

1637 veröffentlichte René Descartes eine Gleichung, mit der der Streuwinkel der auftretenden Kaustiken der verschiedenen Regenbögen als Funktion des Brechungsindex n und der Ordnung p des Regenbogens berechnet werden kann:

$$\vartheta_D(n, p) = 2 \left[(p+1) \cdot \cos^{-1} \left(\frac{1}{n} \sqrt{1 - \frac{n^2 - 1}{(p+1)^2 - 1}} \right) - \sin^{-1} \left(\sqrt{\frac{n^2 - 1}{(p+1)^2 - 1}} \right) \right] \quad (5.3)$$

Bei genaueren Untersuchungen zeigten sich allerdings Abweichungen im tatsächlichen Verhalten und 1838 wurde die Descartes'sche Theorie von George B. Airy erweitert, indem er zusätzlich das Huygens'sche Prinzip, die Ausbreitung gekrümmter Wellenfronten des gestreuten Lichtes sowie den Radius r des Tropfens mit einbezog (Airy, 1838). Für die Position der Regenbogen-

maxima erhielt er folgende Korrektur der Descartes'schen Formel:

$$\vartheta_A(n, p, r) = \vartheta_D + \frac{1.0845}{\sqrt{(n^2 - 1)/(p^2 - 1)}} \cdot \left[\lambda^2 \frac{\sqrt{1 - (n^2 - 1)/(p^2 - 1)}}{64r^2} \right]^{1/3} \quad (5.4)$$

Die Airysche Theorie konnte nicht nur die Position des Regenbogens genauer wiedergeben, sondern auch andere Eigenschaften der Lichtstreuung an Regentropfen erklären, wie das Auftreten weiterer Intensitätsmaxima in der Nähe der Regenbogenmaxima, den sogenannten Supernumerischen des Regenbogens. Diese zusätzlichen Maxima kommen durch Interferenz von Lichtstrahlen gleicher Ordnung, aber unterschiedlich langem Lichtweg im Tropfen jeweils nur auf einer Seite des zugehörigen Regenbogenmaximums zustande.

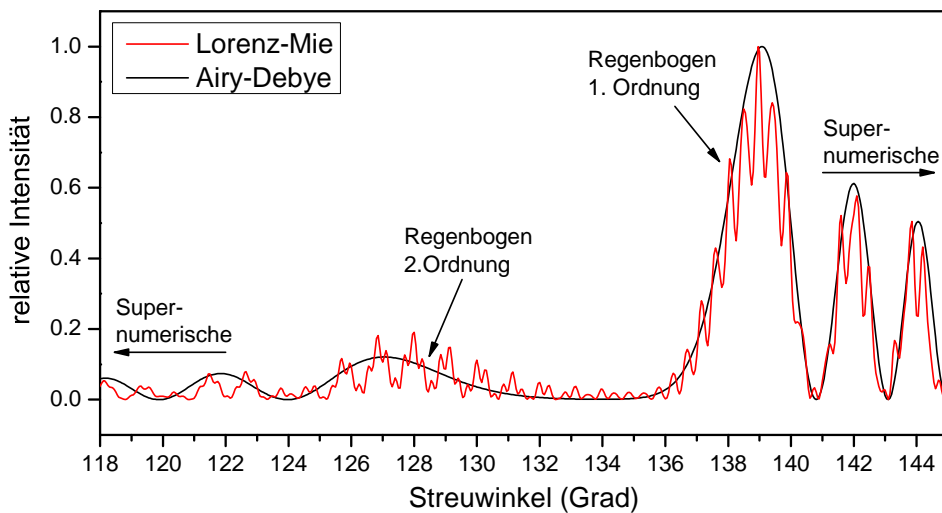


Abbildung 5.2: Intensität des senkrecht polarisierten Streulichtes eines Tropfens mit Durchmesser von $d = 70 \mu\text{m}$ und $n = 1.333$ berechnet nach Lorenz-Mie (rot), sowie die Positionen von Haupt- und Nebenregenbogen nach Airy-Debye (schwarz).

Im Jahr 1908 veröffentlichte Gustav Mie eine Arbeit zur Berechnung der Lichtstreuung an sphärischen Goldpartikeln in einer kolloidalen Lösung (Mie, 1908). Seine auf der Maxwell'schen Theorie der elektromagnetischen Wellen beruhende Methode kann auch auf transparente sphärische Partikel angewandt werden. Die nach ihm mitbenannte Lorenz-Mie-Theorie stellt die bisher genaueste Beschreibung der Lichtstreuung an einem sphärischen Objekt dar und reproduziert alle bisher im Experiment beobachteten Details, die nicht auf quantenmechanische Effekte zurückzuführen sind.

Abbildung 5.2 zeigt ein mit der Lorenz-Mie-Theorie berechnetes Winkelspektrum eines im Durchmesser $70 \mu\text{m}$ großen Tropfens mit einem Brechungsindex von $n = 1.333$ bei einer Wellenlänge des eingestrahlt Lichts von 632.8 nm im Vergleich mit einem nach Airy-Debye berechneten Winkelspektrum. Als Charakteristika sind die Maxima des Regenbogens erster und zweiter Ordnung, deren Supernumerische, sowie eine überlagerte Wellenstruktur zu erkennen. Im einfachen Modell der Strahlenoptik kann letztere durch Interferenz aller, sowohl der in den Tropfen

eingedrungenen und dann gestreuten, als auch den an der Oberfläche des Tropfens direkt reflektierten Lichtstrahlen erklärt werden.

Im Experiment kann das Winkelspektrum eines schwebenden flüssigen Tropfens auf einfache Weise gemessen werden (siehe Kapitel 4). Theoretisch ist es dann möglich, durch Vergleich der Korrelation eines gemessenen Winkelspektrums mit einem mit Hilfe der Lorenz-Mie-Theorie berechneten Winkelspektrums direkt auf Brechungsindex und Größe zurück zu schließen. Die Selbstähnlichkeit von Winkelspektren für verschiedene Paare von Brechungsindex und Größe macht diese direkte Art der Analyse von Winkelspektren allerdings sehr schwierig und zeitaufwändig. Geringe Ungenauigkeiten in der Bestimmung des absoluten Streuwinkels im Bereich eines Zehntelgrades erschweren die Auswertung zusätzlich.

Auch ausgefeilte Simplex-Algorithmen zur Bestimmung eines Paares (n,d) mit Hilfe der Korrelationsmethode führen selbst bei Verwendung eines berechneten Winkelspektrums als Ausgangspunkt oft nur mit korrigierendem Eingriff des Benutzers zu den Ausgangsparametern als Ergebnis, da sich die Methode oft in den selbstähnlichen Winkelspektren mit hoher Korrelation zum Ausgangsspektrum verläuft.

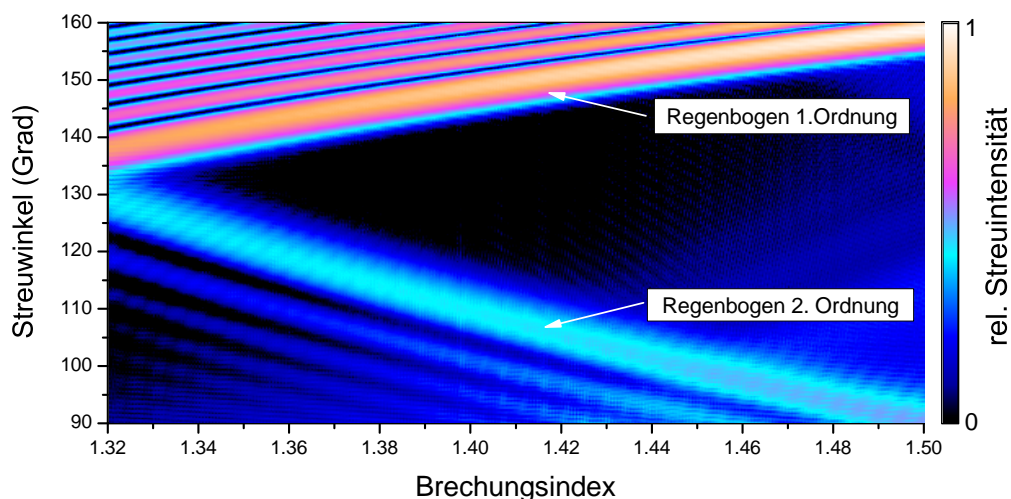


Abbildung 5.3: Intensität des winkelaufgelösten Streulichts im Bereich der Regenbögen erster und zweiter Ordnung bei einer Tropfengröße von $d = 50 \mu\text{m}$ aufgetragen als Funktion des Brechungsindex.

Im Folgenden soll nun eine Methode beschrieben werden, mit der es möglich ist, den Brechungsindex des levitierten Tropfens auf einfache und schnelle Art und Weise zu bestimmen. Dazu soll die bekannte Eigenschaft der Farbigkeit des Regenbogen ausgenutzt werden, die in der Dispersion, also der Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex begründet liegt. Abbildung 5.3 zeigt zur Anschauung die Intensität des Streulichts als Funktion des Streuwinkels (Ordinate), sowie als Funktion des Brechungsindex des Tropfens (Abszisse). Die Intensität des Streulichts ist dabei in Farbwerten dargestellt, welche niedrige Intensitäten in Schwarz und Blau und hohe Intensitäten in Orange und Weiß wiedergeben. Zu erkennen ist im oberen Bereich der Grafik

das Maximum des Regenbogens erster Ordnung und, zu größeren Streuwinkeln verschoben, die zugehörigen Supernumerischen. Im unteren Bereich der Grafik ist das Maximum des Regenbogens zweiter Ordnung und darunterliegend die entsprechenden Supernumerischen zu erkennen. Bemerkenswert in dieser Darstellung ist das Anwachsen des Winkelabstandes zwischen Regenbogen erster und zweiter Ordnung mit steigendem Brechungsindex. Aus einer Messung der Differenz des Winkelabstandes der Maxima kann der Brechungsindex der Flüssigkeit direkt bestimmt werden. Die Winkelpositionen der Maxima können mit einer geschätzten absoluten Genauigkeit von 0.1 Grad bestimmt werden. Damit kann theoretisch aus der Messung des Winkelabstandes eine absolute Genauigkeit des Brechungsindex von ca. $\Delta n \approx 3 \cdot 10^{-4}$ erreicht werden.

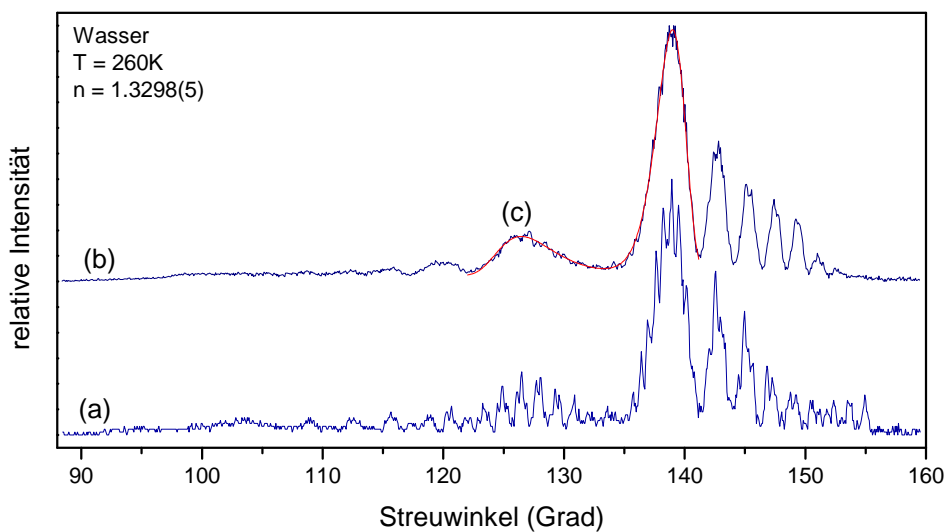


Abbildung 5.4: Winkelspektren eines flüssigen, levitierten Wassertropfens bei einer Temperatur von 260 K: (a) ungemittelt, (b) während des Verdampfens gemittelt, (c) im Bereich der Hauptmaxima des Regenbogens erster und zweiter Ordnung angefittete Doppelppeakfunktion. Kurven b) und c) sind der Übersicht halber nach oben verschoben dargestellt.

Die komplexe Struktur der Winkelspektren in der Mie-Streuung erschwert allerdings die Bestimmung der exakten Position der Regenbogenmaxima. Für eine schnelle Bestimmung der Position der Hauptmaxima der Regenbögen aus den Winkelspektren werden die zeitlich aufeinanderfolgenden Winkelspektren eines verdampfenden Tropfens winkelrichtig integriert, d.h. für jeden Streuwinkel wird die gemessene Streuintensität aller Winkelspektren aufsummiert und als neuer Datenpunkt für das integrierte Winkelspektrum verwendet. Dabei bleibt die für den Brechungsindex relevante Information im Winkelspektrum auf Kosten der sich während des Verdampfens ändernden Feinstruktur der Spektren erhalten.

Abbildung 5.4 (a) zeigt ein einzelnes gemessenes Winkelspektrum eines in der Paulfalle levitierten und verdampfenden Wassertropfens. Während der Tropfen langsam über einen Größenbereich von $\Delta r \approx 0.25 \mu\text{m}$ verdampfte wurden die Winkelspektren kontinuierlich aufgezeichnet und winkelrichtig gemittelt. Das Ergebnis der Mittelung ist in Abbildung 5.4 (b) dargestellt. Die Feinstruktur der einzelnen Spektren ist verschwunden und das gemittelte Winkelspektrum ähnelt

in erster Näherung der von Airy-Debye angegebenen Funktion (siehe Abbildung 5.2), entspricht ihr aber nicht ganz. Um aus diesem geglätteten aber immer noch leicht verrauschten Winkelspektrum den Brechungsindex zu bestimmen, wird eine möglichst passende Fitfunktion benötigt, welche im folgenden Abschnitt vorgestellt wird.

5.3 Die Doppelpeakfunktion

Die leicht asymmetrische Form der Regenbogenpeaks ließ sich am vorteilhaftesten mit Hilfe einer modifizierten biexponentiellen Gumpel-Verteilungsfunktion (Evans u.a., 2000) beschreiben:

$$I(\vartheta) = I_0 + A_1 \cdot \exp \left[-2 \cdot \exp \left(-\frac{\vartheta - \vartheta_{c1}}{\omega_1} \right) - 2 \frac{\vartheta - \vartheta_{c1}}{\omega_1} + 2 \right] + A_2 \cdot \exp \left[-\exp \left(-\frac{\vartheta - \vartheta_{c2}}{\omega_2} \right) - \frac{\vartheta - \vartheta_{c2}}{\omega_2} + 1 \right] \quad (5.5)$$

$I(\vartheta)$ ist dabei eine Funktion von sieben freien Parametern; einem winkelunabhängigen Untergrund I_0 , den Amplituden der Peaks $A_{1,2}$, den Winkeln der Peakmaxima $\vartheta_{c1,c2}$ und den Breiten $\omega_{1,2}$ der Peaks. Zur Bestimmung des Brechungsindex wurden die gemessenen Winkelspektren gemittelt, d.h. eine zeitliche Abfolge von Spektren aufsummiert und normiert. Die Anzahl der Spektren über die sich die Mittelung erstreckt wurde so gewählt, dass die Feinstruktur in den Spektren verschwand. Eine Simulation mit berechneten Spektren ergab, dass dies einer Mittelung über eine Größenänderung im Radius von annähernd $0.25 \mu\text{m}$ entspricht.

An die gemittelten Spektren wurde im letzten Schritt die Doppelpeakfunktion angepasst (Abbildung 5.4) (c). Um aus den so gewonnenen Fit-Parametern den Brechungsindex zu bestimmen wurde ein im Folgenden beschriebener Inversionsalgorithmus angewandt.

5.4 Der Inversionsalgorithmus

Mit der in den vorigen Abschnitten beschriebenen Methode lassen sich im Experiment die Fitparameter $\vartheta_{c1,c2}$ und $\omega_{1,2}$ als Zwischenergebnis aus den Winkelspektren gewinnen. Aufgabe ist es nun aus diesen Parametern den Brechungsindex zu berechnen. Dazu wurden in einer einmaligen Vorarbeit 10000 Winkelspektren verdampfender Tropfen mithilfe der Theorie für verschiedene Brechungsindizes ($n = 1.32 \dots 1.43$) und Tropfenradien ($r = 15 \dots 60 \mu\text{m}$) berechnet. Zu jedem Brechungsindex n_x wurden jeweils 25 Winkelspektren im Intervall $[r_y - 0.125 \mu\text{m}, r_y + 0.125 \mu\text{m}]$ berechnet, winkelrichtig gemittelt, und die Doppelpeakfunktion an das erhaltene Winkelspektrum angefitet. Dieser Vorgang wurde für alle 10000 Winkelspektren wiederholt und so zu jedem Wertepaar (n_x, r_y) die Fitparameter bestimmt. Die erhaltenen Datensätze wurden dann dazu verwendet, eine Bestimmungsgleichung für Brechungsindex und Tropfenradius aufzustellen. Dazu wurde angenommen, dass sich Brechungsindex und Tropfenradius als Funktion der neu definierten Variablen Peakabstand $\Delta\vartheta = |\vartheta_{c1} - \vartheta_{c2}|$ und mittlere Peakbreite $\omega = (|\omega_1| + |\omega_2|)/2$ darstellen

lassen. Dabei erwiesen sich folgende Polynome zweiter Ordnung als ausreichend:

$$n = n_0 + n_{1\vartheta} \cdot \Delta\vartheta + n_{2\vartheta} \cdot \Delta\vartheta^2 + n_{1\omega} \cdot \omega + n_{2\omega} \cdot \omega^2 \quad (5.6)$$

$$r = r_0 + r_{1\vartheta} \cdot \Delta\vartheta + r_{2\vartheta} \cdot \Delta\vartheta^2 + r_{1\omega} \cdot \omega + r_{2\omega} \cdot \omega^2 \quad (5.7)$$

Über die Methode der Einzelwertzerlegung (im Englischen auch „Singular Value Decomposition“ - SVD) konnten aus den Datensätzen die optimalen Koeffizienten in den Gleichungen bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Mit Hilfe der optimalen Koeffizienten und

Koeffizient	Optimaler Wert	Koeffizient	Optimaler Wert (μm)
n_0	1.31345	r_0	128.4
$n_{1\vartheta}$	$2.246 \cdot 10^{-3}$	$r_{1\vartheta}$	-0.139
$n_{2\vartheta}$	$-8.41 \cdot 10^{-6}$	$r_{2\vartheta}$	$-9.2 \cdot 10^{-4}$
$n_{1\omega}$	$-7.16 \cdot 10^{-3}$	$r_{1\omega}$	-60.6
$n_{2\omega}$	$4.34 \cdot 10^{-4}$	$r_{2\omega}$	8.63

Tabelle 5.1: Optimale Koeffizienten der Inversionspolynome (Gln. 5.6 u. 5.7) zur Bestimmung von Radius r und Brechungsindex n . Die Werte wurden für die Bereiche von $r = 15 \dots 60 \mu\text{m}$ und $n = 1.32 \dots 1.43$ ermittelt.

der Inversionspolynome 5.6 und 5.7 kann aus der Messung eines gemittelten Winkelspektrums durch Anfitzen der Doppelpeakfunktion der Brechungsindex des Tropfens berechnet werden.

Die mittlere quadratische Abweichung (MSE) der ursprünglichen exakten Werte (n_x, r_y) des Datensatzes und der über die Inversionspolynome berechneten Best-Fit Werte für alle 10000 Datensätze betrug für den Brechungsindex $\text{MSE}(n) = 1.0 \cdot 10^{-7}$ und für den Tropfenradius $\text{MSE}(r) = 2.4$. Die Methode ist also wesentlich besser zur Messung des Brechungsindex als zur Messung der Tropfengröße geeignet.

5.5 Experimenteller Aufbau

Zur Aufnahme des winkelaufgelösten Streulichts über einen recht großen Winkelbereich von ca. 88 bis 161 Grad waren einige Modifikationen des generellen experimentellen Aufbaus notwendig, die in diesem Abschnitt erläutert werden. Vakuumkammer, Tropfeninjektor, automatische Höhenkontrolle, sowie die Geräte zur elektrischen Ansteuerung der Falle wurden nicht verändert. Wichtigste Modifikation war die Verwendung der Paulfalle des Regenbogentyps, wie sie im Abschnitt 4.1 vorgestellt wurde (siehe auch Abbildung 4.2). Bei dieser Falle wurde auf insgesamt vier der seitlichen optischen Öffnungen zugunsten zweier flacher Schlitze verzichtet, um das Streulicht über den gewünschten Winkelbereich auf zwei lineare CCD-Detektoren (Sony ILX511, 2048 Pixel à $14 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$) abzubilden. Das Videosignal der linearen CCD-Detektoren wurde mithilfe einer Framegrabberkarte (Data Translation DT3152-LS) digitalisiert.

Das elektrische Feld in der Paulfalle wurde durch die 1 mm hohen Schlitze in den Elektroden nur geringfügig gestört. Es zeigte sich, dass sich die Eigenschaften der Paulfalle des Regenbogentyps hinsichtlich des Einfangens und dauerhaften Speicherns geladener Wassertropfen kaum von denen der Paulfalle des Achteck-Typs unterscheiden. Auch die thermische Homogenität der

Falle konnte in einem Vorexperiment gezeigt werden und entspricht in etwa den gleichen Eigenschaften, wie sie auch für die Achteck-Falle gemessen wurden.

5.5.1 Streugeometrie und Kalibrierung relativer Streuwinkel

Wichtigste Eigenschaft der Paulfalle des Regenbogentyps ist ihre veränderte Streugeometrie, deren hauptsächliche Elemente symbolisch in Abbildung 5.5 dargestellt sind. Dargestellt sind

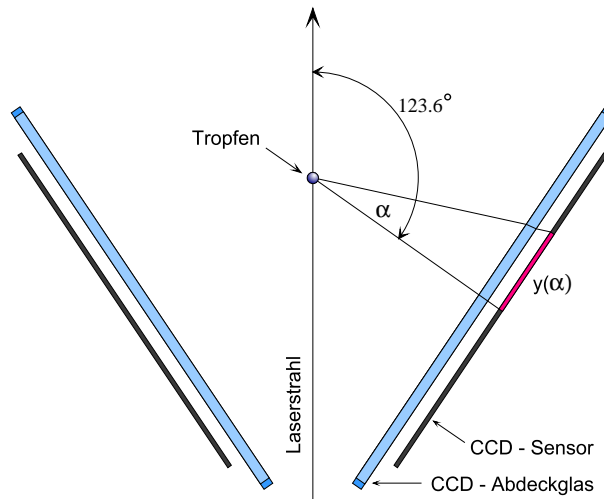


Abbildung 5.5: Geometrie der optischen Abbildung in der Paulfalle des Regenbogentyps.

der Laserstrahl, ein Tropfen als Streuzentrum und die lichtempfindlichen Sensorelemente der linearen CCD-Detektoren. Bei einem Teil der Experimente befand sich die vom Hersteller zum Schutz der Sensoren angebrachte Glasabdeckung über dem Detektor, wie sie ebenfalls in der Abbildung dargestellt ist. Diese Abdeckung erwies sich im Verlauf der Experimente allerdings als unnötig, und wurde zu einem späteren Zeitpunkt entfernt. Bei sorgfältiger Handhabung der CCD-Zeile, insbesondere beim Einbau in die Falle, wurde die Funktion des Detektors durch Entfernen der Glasabdeckung in keiner Weise beeinträchtigt.

Durch den geringen Abstand von Detektor und Tropfen, sowie der Länge des CCD-Detektors in der Streuebene muss die lineare Geometrie des CCD-Detektors bei der Auswertung des gemessenen Streulichts unbedingt berücksichtigt werden. Folgende Punkte müssen bei der Auswertung eines gemessenen Winkelspektrums beachtet werden:

1. Die Zuordnung eines Streuwinkels zu einer Position y_i eines Sensorelements (Pixel) des CCD-Detektors ist eine nichtlineare Funktion des von der Mitte des Sensors an gezählten Pixelindex i . Für den Fall eines Detektors mit Glasabdeckung muss auch die Ablenkung des Streulichtes durch Brechung im Abdeckglas (Brechungsindex $n_\beta = 1.5$) berücksichtigt werden. Aus dem Abstand des Detektors zum Fallenzentrum ($a = [18.1 + 1.2] \text{ mm}$) und der Dicke der Glasabdeckung ($d = 0.8 \text{ mm}$) kann die zu einem Abbildungswinkel α_i gehörige Position $y(\alpha_i)$ berechnet werden:

$$y(\alpha) = a \cdot \tan(\alpha) + d \cdot \tan[\arcsin(\sin(\alpha) / n_\beta)] \quad (5.8)$$

Wird die Glasabdeckung entfernt, so vereinfacht sich diese Gleichung unter Berücksichtigung des verringerten Abstandes zwischen Tropfen und Detektor zu:

$$y(\alpha) = a \cdot \tan(\alpha) \quad (5.9)$$

Gleichungen 5.8 und 5.9 sind monotone Funktionen des Abbildungswinkels α und können numerisch leicht invertiert werden. Unter Berücksichtigung des Abstandes der einzelnen Sensorelemente von $b = 1.4 \cdot 10^{-2}$ mm kann damit jedem Bildpunkt mit Index i ein entsprechender Streuwinkel $\alpha_i = \alpha(y_i) = \alpha(b \cdot i)$ zugeordnet werden.

- Desweiteren muss berücksichtigt werden, dass bei der optischen Abbildung auf die außen liegenden Pixel ein geringerer Winkelbereich entfällt, als auf die in der Mitte der Zeile gelegenen Pixel. Die Intensität der aufgenommenen Spektren muss daher korrigiert werden, um sie später mit berechneten Winkelspektren bzw. mit der an berechnete Winkelspektren angepassten Doppelppeakfunktion vergleichen zu können. Die dafür erforderliche Korrektur lässt sich aus der Geometrie ableiten. Die auf den Detektor pro Bildpunkt i auftreffende Intensität I_i ist proportional zum Winkelbereich, der auf einen Pixel abgebildet wird. Normiert man I_i auf die im Zentrum der Zeile pro Bildpunkt auftreffende Intensität I_0 , so erhält man im Kehrwert den Korrekturfaktor f_i für den Intensitätswert eines Bildpunktes.

$$f_i = \left(\frac{I_i}{I_0} \right)^{-1} = \left| \frac{\alpha_{i+1/2} - \alpha_{i-1/2}}{2(\alpha_{1/2} - \alpha_0)} \right|^{-1} \quad (5.10)$$

Da sich die Geometrie der Abbildung nicht verändert reicht eine einmalige Berechnung der Korrekturfaktoren f_i aus. Die tatsächliche Intensität ergibt sich aus den gemessenen Werten durch eine einfache Multiplikation mit f_i .

Mit den beiden beschriebenen Schritten wurden die geometrischen Gegebenheiten des Aufbaus und ihr Einfluss auf die gemessenen Winkelspektren berücksichtigt. Im tatsächlichen Experiment wurde zusätzlich noch störendes Hintergrundstreulicht beobachtet. Dieses zusätzliche Streulicht verhinderte eine akkurate Anpassung der Doppel-Peak-Funktion und musste zuerst aus den gemessenen Winkelspektren entfernt werden. Im folgenden Abschnitt soll dargelegt werden, wie die Winkelspektren von störendem Streulicht bereinigt wurden, und welche Punkte innerhalb der Falle als Quelle des Streulichts identifiziert werden konnten.

5.6 Aufbereitung der Streuspektren

Abbildung 5.6 (a)(blaue Kurve) zeigt ein gemessenes Winkelspektrum eines flüssigen Wassertropfens bei einer Temperatur von -25.9°C . Das Spektrum wurde wie im vorigen Abschnitt beschrieben in der Intensität korrigiert und auf eine lineare Winkelachse skaliert. Für eine korrekte Anpassung der Doppel-Peak-Funktion muss dieses Spektrum noch um das von drei verschiedenen Quellen stammende unerwünschte Streulicht bereinigt werden. Dies geschah in folgenden drei Schritten:

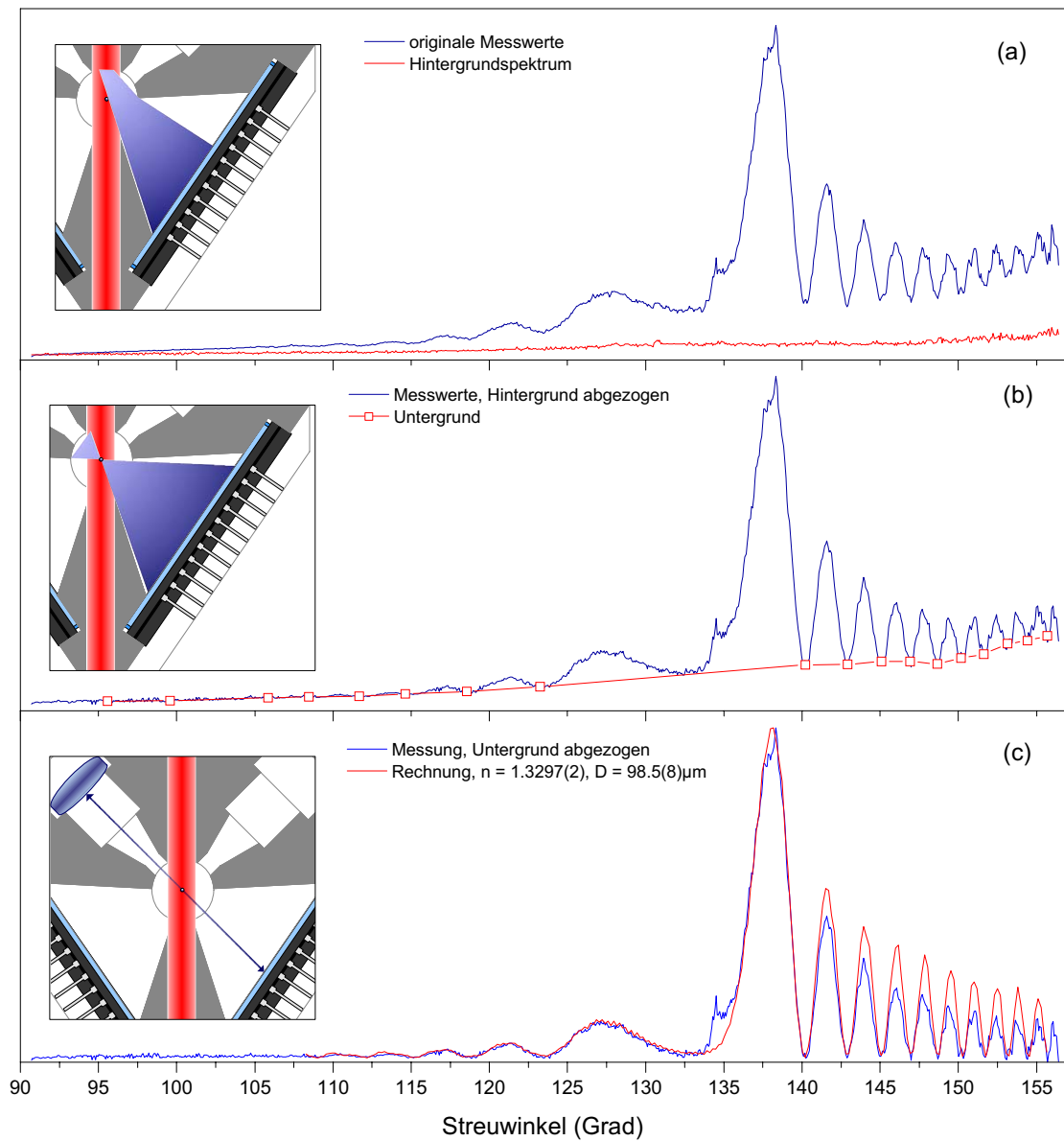


Abbildung 5.6: Schrittweise Korrektur der Winkelspektren.

(a) Hintergrundspektrum (leere Falle) sowie intensitäts- und winkelkalibriertes Mess-Spektrum eines flüssigen Wassertropfens bei einer Temperatur von -25.9°C . Der Bildausschnitt auf der linken Seite zeigt den Ursprung des unerwünschten Hintergrundes als Streulicht vom Laserstrahl beim Durchgang durch die Austrittsöffnung.

(b) Mess-Spektrum mit abgezogenem Hintergrund und Untergrundkurve. linke Seite: Quelle des Untergrundes ist von den Elektroden auf den Detektor reflektiertes Tropfenstreulicht.

(c) Mess-Spektrum mit subtrahiertem Untergrund und zum Vergleich ein mit Mie-Theorie berechnetes und an das Mess-Spektrum angepasstes Winkelspektrum. Die Abweichung in der Intensität im Winkelspektrum bei einem Streuwinkel von ca. 134.5 Grad entsteht durch einen direkten Reflex des Tropfenstreulichtes von der gegenüber der CCD-Zeile befindlichen Optik.

1. Wie in der Grafik auf der linken Seite von Abbildung 5.6 (a) angedeutet wird beim Ein- und vor allem beim Austritt des Laserstrahls (in Rot) Licht an den Kanten der Bohrungen für den Laserstrahl in der Mittelelektrode gestreut (Streulicht in Blau). Der Schwerpunkt dieses Hintergrundstreulichts ist zu größeren Streuwinkeln verschoben und kann durch einfache Subtraktion des, jeweils vor dem Einfangen eines neuen Tropfens aufgenommenen, Hintergrundstreulichts aus dem Spektrum entfernt werden.
2. Befindet sich ein levitierter Tropfen in der Falle, so streut dieser das einfallende Laserlicht nicht nur in Richtung der CCD-Zeile, sondern in alle Raumrichtungen. Wie in Abbildung 5.6 (b) skizziert dargestellt, kann das Tropfenstreulicht auch indirekt über Reflektion an den Elektroden der Falle auf den Detektor gelangen und zu einer Erhöhung der detektierten Streuintensität führen. Die Winkelcharakteristik des Tropfenstreulichts und die Geometrie der Öffnungen in der Falle führen auch hier zu einer erhöhten Streuintensität im Bereich größerer Streuwinkel. Zum Entfernen dieses Untergrundes wird eine polygone Grundlinie durch die Minima der Supernumerischen des Regenbogens erster und zweiter Ordnung angepasst und anschließend vom Spektrum abgezogen.
3. Zusätzlich trat ein Reflex des Tropfenstreulichts bei einem Winkel von ca. 134.5 Grad auf (siehe Abb. 5.6 (c)). Dieser Reflex stammt vermutlich von der dem Detektor gegenüberliegenden Achromat-Linse bzw. von dem darauf folgenden planaren Fenster der Vakuumkammer. Für die weitere Auswertung des Winkelspektrums wurde ein schmaler Winkelbereich um diesen Reflex vom Fit-Prozess ausgespart.

Das durch diese Schritte vom unerwünschten Streulicht bereinigte Spektrum ist in Abbildung 5.6 (c) zu sehen. Die Korrekturen sind essentiell notwendig für die präzise Bestimmung des Brechungsindex, da wie schon in der Einleitung des Kapitels beschrieben der Brechungsindex sehr stark von der Position der Regenbogen-Maxima abhängig und anfällig für systematische Fehler ist. Nach erfolgter Korrektur der Winkelspektren kann die Doppel-Peak-Funktion (Glg. 5.5) angefitet werden. Mit den erhaltenen Fitparametern und den Gleichungen 5.6 und 5.7 lassen sich nun Radius und Brechungsindex des levitierten Tropfens bestimmen.

5.7 Ergebnisse

Mit der in diesem Kapitel beschriebenen Methode wurden Wassertropfen mit einem Durchmesser von annähernd $100\ \mu\text{m}$ in der Paulfalle levitiert und ihr Brechungsindex im Temperaturbereich von 237 K bis 293 K gemessen, wobei soweit bekannt erstmals der Bereich unterhalb von 258 K erschlossen wurde. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Die Ergebnisse stimmen im Temperaturbereich oberhalb von 258 K gut mit Messwerten aus der Literatur überein und erweitern den Bereich darüber hinaus bis 237 K. Die vorgestellte Methode hat sich damit als schnell und effizient zur Bestimmung des Brechungsindex sphärischer Partikel, insbesondere unterkühlter und übersättigter Lösungstropfen erwiesen. Die beschriebenen Korrekturschritte können mit momentan erhältlicher Rechentechnik direkt und ohne zusätzlichen Eingriff des Experimentators ausgeführt werden, so dass eine Berechnung des Brechungsindex während des Experiments in Echtzeit möglich ist.

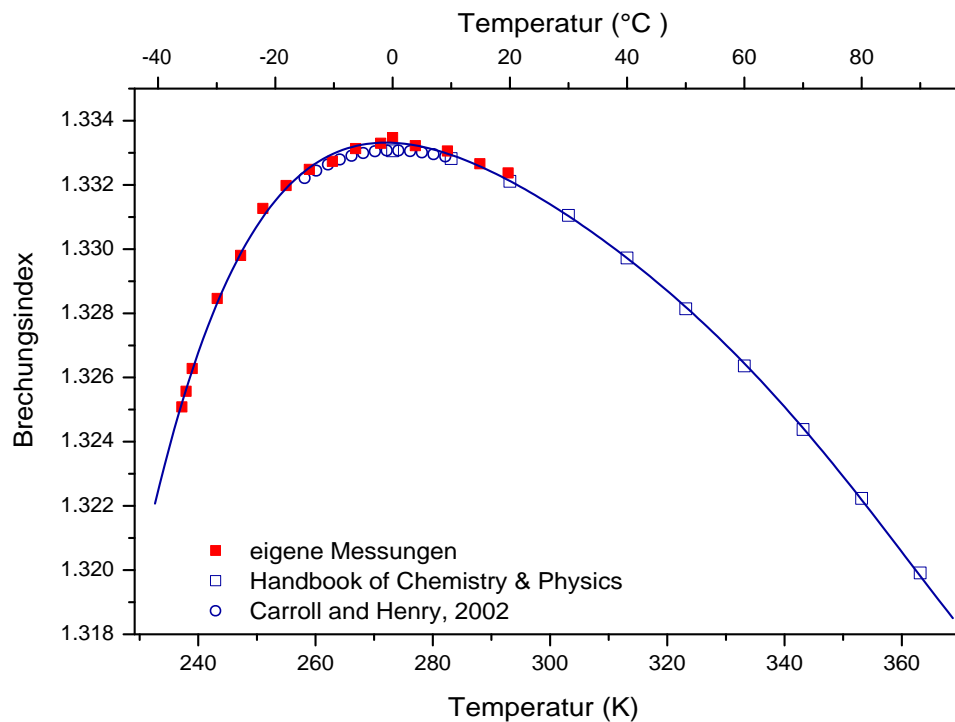


Abbildung 5.7: Brechungsindex von Wasser gemessen im Bereich zwischen 237 K und 365 K. gefüllte Quadrate: diese Arbeit, offene Kreise: Referenz *Carroll und Henry (2002)*, offene Quadrate: Referenz *Lide (2001)*

5.7.1 Ausblick

Oberhalb der Raumtemperatur sind Messungen an reinen Wassertropfen mit der gewählten Methode schwieriger, da die Verdampfungsgeschwindigkeit der Tropfen die Aufnahmezeit des CCD-Detektors überschreitet, so dass für eine Mittelung nicht mehr ausreichend Winkelspektren aufgenommen werden können, während der Tropfen über einen Durchmesserbereich von $0.5 \mu\text{m}$ verdunstet. Durch geeignete Wahl der Luftfeuchte in der Paulfalle kann die Verdampfungsgeschwindigkeit des Tropfens gesenkt und damit auch für höhere Temperaturen optimiert werden.

Unterhalb von 237 K verhinderte das Gefrieren der Tropfen durch die einsetzende homogene Nukleation weitere Messungen. Da sich die Nukleationsrate proportional zum Volumen des Tropfens verhält würde eine Verringerung der Tropfengröße den Temperaturbereich auch zu niedrigeren Temperaturen noch geringfügig erweitern. Die Tropfengröße kann aber nicht beliebig verkleinert werden, da mit sinkendem Tropfenradius auch die Streulichtintensität abnimmt ($I \propto r^2$).

Der im Experiment abgedeckte Bereich des Brechungsindex von $n = 1.32 - 1.43$ ist einerseits durch die Überschneidung der Regenbögen erster und zweiter Ordnung und andererseits durch den auf den CCD-Detektoren abgebildeten Winkelbereich des Streulichts begrenzt (siehe Abb. 5.3). Durch eine modifizierte Anordnung der CCD-Detektoren, kann dieser Winkelbereich auch auf einen anderen Bereich des Brechungsindex abgestimmt werden. Geringfügige Änderungen der Streuwinkel unter denen die Regenbögen erster und zweiter Ordnung auftreten sind durch die Verwendung einer anderen Laserwellenlänge möglich.

Kapitel 6

Gefrierverhalten stark unterkühlter Wolkentropfen

6.1 Einleitung

Eine eher überraschende Eigenschaft der Wolken in der Atmosphäre ist, dass das in den Wolken enthaltene Wasser oft in unterkühlter, flüssiger Form vorliegt und das auch weit unterhalb der thermodynamischen Gleichgewichts-Schmelztemperatur ([Sassen und Dodd, 1988](#); [Heymsfield und Sabin, 1989](#)). Wolken aus flüssigen Wassertropfen können in der Atmosphäre bis zu einer Unterkühlung von -36°C beobachtet werden, es wurde sogar schon flüssiges Wasser bei einer Temperatur von -40°C registriert ([Heymsfield und Miloshevich, 1993](#)). Solche starken Unterkühlungen sind allerdings selten, da die Wahrscheinlichkeit des Gefrierens eines flüssigen Tropfens mit sinkender Temperatur stark zunimmt. Da es sich beim Gefrieren um einen statistischen Prozess handelt, ist es letztendlich nur eine Frage der Zeit, bis bei einer gegebenen Unterkühlung die Nukleation eines flüssigen Wassertropfens erfolgt. In der Atmosphäre wird das Gefrieren der Tropfen in den meisten Fällen heterogen, d.h. durch Fremdkeime ausgelöst ([Vali, 1996](#)). Diese Keime können sich entweder schon in den Tropfen befinden (Immersionsgefrieren), oder durch Kollision in Kontakt mit der Oberfläche des Tropfen gelangen und dabei die Nukleation auslösen (Kontakt nukleation). Die homogene Nukleation, d.h. das Gefrieren der Tropfen ohne Fremdkeime, spielt bei niedrigen Unterkühlungen nur eine untergeordnete Rolle. Im Bereich starker Unterkühlungen stellt die homogene Nukleation allerdings die Grenze für die maximale Unterkühlbarkeit flüssigen Wassers dar. Die Zahl möglicher Fremdkeime die zu heterogener Nukleation führen können nimmt mit steigender Höhe stark ab, so dass vor allem bei hohen Cirrus- und polaren stratosphärischen Wolken, sowie bei stark konvektiven tropischen Gewitterwolken die homogene Nukleation einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag darstellt.

Die homogene Nukleation unterkühlten Wassers ist deshalb schon seit geraumer Zeit Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen. So wurde das homogene Gefrieren stark unterkühlter flüssiger Tropfen in Laborexperimenten unter Verwendung von Emulsionen ([Taborek, 1985](#)), in Wolkenkammern von ([DeMott und Rogers, 1990](#); [Benz u.a., 2005](#)), in Tropfenketten ([Wood u.a., 2002](#)) und in Experimenten an einzeln-levitierten Tropfen ([Krämer u.a., 1996, 1999](#); [Stöckel u.a.,](#)

2002, 2005) untersucht. In diesen Experimenten wurden Tropfen mit einem Durchmesser von $3\ \mu\text{m}$ bis $300\ \mu\text{m}$ untersucht und die erhaltenen Ergebnisse nach der klassischen Nukleationstheorie einer Volumen-proportionalen Nukleationsrate interpretiert.

Die Gültigkeit der klassischen Nukleationstheorie ist bereits in Hinsicht auf ihre Übereinstimmung mit den bisher gewonnenen Messdaten und angewandten Methoden von Pruppacher und Klett (1997) und Koop (2004) untersucht worden. Besonders auch seit molekulardynamischen Rechnungen von Matsumoto u.a. (2002) wird die klassische Nukleationstheorie, die bei der Bildung des kritischen Keimes allein auf den makroskopischen Eigenschaften des Wassers beruht, kritisch betrachtet. Bei Untersuchung der bekannten Messdaten zur homogenen Nukleation wurde von Tabazadeh u.a. (2002b) die These aufgestellt, dass zumindest für kleine Tropfen die Oberfläche des Tropfens aufgrund der Phasengrenze zur Luft für die Bildung der kritischen Keime begünstigt ist. Zur Untersuchung dieser These würde es ausreichen, bei konstanter Temperatur die Nukleationsrate unterkühlter Wassertropfen unterschiedlichen Durchmessers zu messen, und miteinander zu vergleichen. Folgt die Nukleationsrate der klassischen Nukleationstheorie, so müsste sie mit der dritten Potenz des Tropfendurchmessers skalieren. Eine Abweichung von diesem klassischen Ergebnis könnte dann als Oberflächen-aktivierte Nukleationsrate interpretiert werden, welche nur mit der zweiten Potenz des Tropfendurchmessers skalieren würde.

Zur Klärung dieser Fragestellung sind Präzisionsexperimente zur homogenen Nukleation notwendig, welche einen möglichen Einfluss der Oberfläche aufzeigen können. Im folgenden Kapitel soll ein derartiges Experiment an einzeln-levitierten Mikrotropfen in einer gekühlten Paulfalle beschrieben werden. In diesem Experiment wurden einzelne schwach geladene Wassertropfen in den elektrodynamischen Levitator eingebracht und ihre Gefrierzeit gemessen. Dies geschah für zwei verschiedene Tropfengrößen, um über das unterschiedliche Volumen- zu Oberflächen-Verhältnis eine Aussage über den Einfluss der Oberflächenschicht machen zu können.

Für das Verständnis der Art und Weise des durchgeführten Experiments und der physikalischen Hintergründe der Auswertung wird im folgenden Abschnitt ein kurzer Abriss über die Theorie der homogenen Nukleation gegeben. Daran anschließend folgt eine Erweiterung der Statistik des Gefrierens einzelner unterkühlter Wassertropfen, bevor im Abschluss das Experiment und die Ergebnisse präsentiert werden.

6.2 Homogene Nukleation und klassische Nukleationstheorie

Die klassische Nukleationstheorie geht von der Annahme aus, dass das Gefrieren einer unterkühlten Flüssigkeit über die Bildung eines Keimes einer bestimmten kritischen Größe im Volumen der Flüssigkeit erfolgt. Nach der Bildung des kritischen Keimes ist der Gefrierprozess eingeleitet, wobei der fortschreitende Übergang zur festen Eisphase dann nur noch von der Energetik, d.h. vom Grad der Unterkühlung und den thermodynamischen Eigenschaften der Flüssigkeit bestimmt wird. Die Berechnung der kritischen Keimgröße soll in diesem Abschnitt skizziert werden und kann detaillierter zum Beispiel bei Kelton (1991) nachgelesen werden. Die Ausführungen dieses Abschnittes orientieren sich nach der Darstellung von Stöckel (2001).

Die Vorstellung der klassischen Nukleationstheorie geht von einem Modell aus, in welchem sich aus i Molekülen der metastabilen, in diesem Fall der unterkühlten, flüssigen Phase in einer

Reaktion ein Cluster C_i der thermodynamisch stabilen Phase bildet:



Zwei verschiedene Anteile bestimmen die Energetik dieser Reaktion. Dabei handelt es sich einerseits um die chemische Potentialdifferenz pro Molekül zwischen der flüssigen und der festen Phase $\Delta\mu_{fl,f}$ und zum anderen um die Grenzflächenenergie $\sigma_{fl,f}$, die durch die neu erzeugte Phasengrenzfläche zwischen dem Cluster und der umgebenden Flüssigkeit entstanden ist. Die Freie Bildungsenthalpie der Reaktion beträgt als Funktion der Clustergröße:

$$G_i = \Delta\mu_{fl,f} \cdot i + \gamma\sigma_{fl,f} \cdot i^{2/3} \quad (6.2)$$

Die Potentialdifferenz $\Delta\mu_{fl,f}$ ist für jede Anzahl von Molekülen im Cluster eine negative Größe, da der Übergang zur festen und damit thermodynamisch stabileren Phase per Definition im Zustand der Unterkühlung begünstigt sein muss. Die durch Zusammenschluss von Molekülen zu einem Cluster aus der Potentialdifferenz frei werdende Energie ist nach diesem Modell proportional zur Anzahl der Moleküle i und damit Volumen-proportional. Die Bildung der Phasengrenze erfordert dagegen nicht nur Energie, sie skaliert auch mit der Fläche des gebildeten Clusters.

Die thermodynamische Triebkraft für weiteres Wachstum bzw. Zerfall des Clusters ergibt sich durch Differentiation aus der freien Bildungsenthalpie:

$$-\frac{dG_i}{di} = -\Delta\mu_{fl,f} - \frac{2\gamma\sigma_{fl,f}}{3} \cdot i^{-1/3} \quad (6.3)$$

Abbildung 6.1 zeigt den Graphen von G_i als Funktion der Clustergröße i . Die Bildungsenthalpie

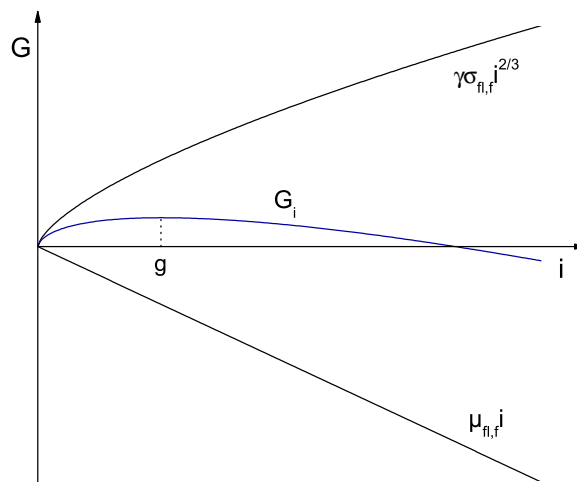


Abbildung 6.1: Freie Bildungsenthalpie G_i als Funktion der Clustergröße i .

G_i besitzt ein Maximum für eine Clustergröße g . Der Anstieg des Graphen ist für Molekülanzahlen $i > g$ negativ. Die thermodynamische Triebkraft $-dG_i/di$ für weiteres Wachstum bzw. Zerfall des Clusters wird damit positiv und bedeutet ein weiteres Wachstum des Clusters durch Anlagerung weiterer Moleküle, wogegen Cluster geringerer Molekülanzahl ($i < g$) wieder zerfallen bzw.

schrumpfen. Bei Clustern der Größe g spricht man damit vom kritischen Keim, Nukleus oder auch kritischen Cluster.

Für die Dynamik der Nukleation muss bei der homogenen Eisnukleation, im Gegensatz zur Nukleation aus der Gas- in die flüssige Phase, die Aktivierungsenthalpie ΔG_1^\ddagger beachtet werden. Die Aktivierungsenthalpie stellt sich als eine Energiebarriere dar, die ein Molekül zusätzlich überwinden muss, wenn es sich aus Bindungen der flüssigen Phase löst und in die Bindungen der festen Phase eingliedert. Dies ist ein Unterschied im Vergleich zur Nukleation aus der Gasphase, da in letzterer die Moleküle als unabhängig voneinander angesehen werden können, wogegen in der flüssigen Phase insbesondere beim Wasser selten ungebundene Moleküle vorhanden sind. Die Freie Aktivierungsenthalpie steigt mit sinkender Temperatur (kompensiert also das Absinken der Differenz der chemischen Potentiale $\Delta\mu_{fl,f}$). Für Temperaturen von $T < 243\text{ K}$ sinkt sie dagegen stark ab und führt damit gleichzeitig zu einer stark ansteigenden Clusterbildungsrate.

Mit Hilfe der Bildungs- und der Aktivierungsenthalpie kann eine Größenverteilung der Cluster in der Flüssigkeit im thermodynamischen Gleichgewicht berechnet werden. Diese folgt annähernd einer Boltzmann-Verteilung. Für stark und in kurzer Zeit unterkühlte Flüssigkeiten kann keine Gleichgewichts-Größenverteilung der Cluster angenommen werden, da Cluster über der kritischen Größe g sofort zu einem Gefrieren des Tropfens führen würden. Es muss also von einem Nicht-Gleichgewicht ausgegangen werden. Berechnet man nun die Rate, mit welcher in diesem System Cluster der kritischen Größe gebildet werden, so können wir diese Rate mit der Nukleationsrate ω identifizieren.

6.3 Statistik der homogenen Nukleation

Wie bereits festgestellt handelt es sich bei der homogenen Nukleation um einen statistischen Prozess. Dies bedeutet, dass wichtige Kenngrößen wie in diesem Falle die Nukleationsrate auf Grundlage ursprünglicher Verteilungen und der Mittelung der Messwerte beruhen. Im Falle der Bestimmung der Nukleationsrate unterkühlter Wassertropfen ist es damit nicht ausreichend, das Gefrieren eines einzelnen Tropfens zu beobachten. Erst die Auswertung einer großen Anzahl von Gefrierereignissen ermöglicht eine den Ansprüchen genügende Aussage über die Gefrierwahrscheinlichkeit. Im folgenden soll nun dargelegt werden, in welcher Art und Weise aus der Beobachtung des Gefrierens einer Anzahl von Wassertropfen auf die Nukleationsrate geschlossen werden kann.

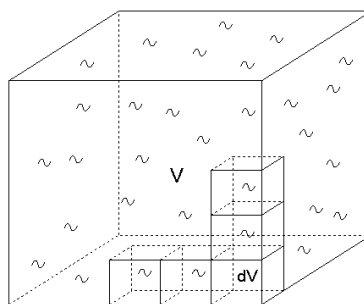


Abbildung 6.2: Aufteilung eines Volumens V in ein Ensemble kleinster Einheiten dV .

Betrachten wir dazu vorerst das Volumen V eines einzelnen Wassertropfens, welches wir uns in N Volumenelemente dV aufgeteilt denken können (siehe Abbildung 6.2). Innerhalb der Beobachtungszeit t soll jedes Volumenelement dV mit der Wahrscheinlichkeit p Ursprung eines Nukleationskeims werden können. Die Wahrscheinlichkeit P , in der Zeit t genau k Keime beobachten zu können wird in diesem Fall durch die Binominalverteilung wiedergegeben:

$$P_k(N) = \binom{N}{k} p^k (1-p)^{N-k} \quad (6.4)$$

Diese Verteilung kann unter der Voraussetzung einer großen Anzahl von Volumenelementen ($N \gg 1$) und einer sehr geringen Keimbildungswahrscheinlichkeit ($p \ll 1$) durch die Poissonverteilung ersetzt werden:

$$P_k(N) = \frac{(Np)^k}{k!} e^{-Np} \quad (6.5)$$

Für nicht allzu große Zeiten t kann die Keimbildungsrate p/t für ein einzelnes Volumenelement als konstant angenommen werden. Damit können wir die Keimbildungsrate ω des gesamten Volumens definieren:

$$\omega \equiv \frac{Np}{t} \quad (6.6)$$

Über diese Definition können wir in Gleichung 6.5 die Keimbildungswahrscheinlichkeit p durch die Keimbildungsrate des gesamten Volumens ω ersetzen und so zu einer Gleichung gelangen, die die Wahrscheinlichkeit angibt, im Zeitintervall $[0, t]$ genau k Keime zu beobachten:

$$P_k(t) = \frac{(\omega t)^k}{k!} e^{-\omega t} \quad (6.7)$$

Wir gehen davon aus, dass mit dem einmaligen Auftreten eines Nukleationskeims der Phasenübergang des gesamten unterkühlten Volumens V erfolgt. Somit sind für uns nur die Wahrscheinlichkeiten des Auftretens keines Keims ($k = 0$), bzw. eines einzelnen Keims ($k = 1$) von Interesse. Für das weitere Vorgehen ist es dabei günstig, nur die Wahrscheinlichkeit für das Nichteintreten einer Nukleation zu betrachten. Dazu setzen wir die Anzahl beobachteter Keime k gleich Null und erhalten die Wahrscheinlichkeit P_0 das Volumen V bis zum Zeitpunkt t noch ungefroren vorzufinden:

$$P_0(t) = e^{-\omega t} \quad (6.8)$$

Experimentell lässt sich die Wahrscheinlichkeit P_0 aus Gleichung 6.8 studieren, indem eine große Anzahl gleichartiger flüssiger Tropfen des Volumens V betrachtet wird. Sind zum Zeitpunkt $t = 0$ alle Tropfen flüssig, so verringert sich die Anzahl der noch flüssigen Tropfen gemäß Gleichung 6.8 mit der Zeit durch das Gefrieren einzelner Tropfen. Das Verhältnis der Anzahl noch ungefrorener Tropfen $N_u(t)$ zur Gesamtzahl N_0 der Tropfen entspricht dabei annähernd der Wahrscheinlichkeit $P_0(t)$:

$$P_0(t) = e^{-\omega t} \approx \frac{N_u(t)}{N_0} \quad (6.9)$$

Für genügend große N_0 können wir in Gleichung 6.9 auch die Identität schreiben:

$$\frac{N_u(t)}{N_0} = e^{-\omega t} \quad \text{bzw.} \quad \ln \frac{N_u(t)}{N_0} = -\omega t \quad (6.10)$$

Durch geeignete Auftragung über der Zeit sollte sich somit eine Gerade mit der negativen Nukleationsrate ω als Anstieg ergeben.

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten zum Gefrieren einzelner unterkühlter Wassertropfen ist allerdings die Konstanz der Nukleationsrate nicht über den gesamten Zeitraum gegeben. Im folgenden Abschnitt soll nun diese statistische Methode auf zeitabhängige Nukleationsraten erweitert werden.

6.4 Nichtstationäre Nukleationsraten

Im vorhergehenden Abschnitt wurde die Theorie zur Statistik der Nukleation unterkühlter Flüssigkeitstropfen dargelegt. Bedingungen für die Übertragung der Ergebnisse auf das Gefrieren einzelner unterkühlter Tropfen sind die Konstanz von Tropfenvolumen und Tropfentemperatur, die beide die Gefrierwahrscheinlichkeit p bzw. die Nukleationsrate ω des Gesamtvolumens beeinflussen. Ist die Gefrierwahrscheinlichkeit nicht konstant, z.B. indem sich die Tropfentemperatur vom Beginn eines Experiments bis zum Gefrieren des Tropfens verändert, so ist es zweckmäßig zu einer differentiellen Form der Gleichung 6.10 überzugehen. Für die Änderung der Anzahl N_u der ungefrorenen Partikeln in einem Ensemble von N_0 Partikeln gilt dann in einem infinitesimalen Zeitabschnitt:

$$d N_u(t) / dt = -\omega(T, V) \cdot N_u(t) \quad (6.11)$$

Wir definieren nun die Volumen-bezogene Nukleationsrate J_V als den Quotienten aus der Gefrierwahrscheinlichkeit ω und dem Volumen V eines Partikels um zu einer Volumen-unabhängigen und nur noch von der Temperatur beeinflussten Nukleationsrate zu gelangen:

$$J_V(T) = \omega(T, V) / V(t) \quad (6.12)$$

Gleichung 6.11 kann damit geschrieben werden als:

$$d \ln N_u(t) / dt = -J_V(T) \cdot V(t) \quad (6.13)$$

Sind Temperatur und Volumen der Partikel konstant so kann Gleichung 6.13 integriert werden und man erhält wieder die Anzahl der ungefrorenen Partikel als Funktion der Zeit:

$$N_u(t) = N_0 \cdot \exp[-J_V \cdot V \cdot t] \quad (6.14)$$

Bei Nichtkonstanz von Temperatur und Volumen müssen die entsprechenden Terme in Gleichung 6.13 vor der Integration ersetzt werden, was in den folgenden Abschnitten beschrieben werden soll.

6.4.1 Zeitabhängigkeit der Tropfentemperatur

In unserem Experiment wird das flüssige Partikel bei Raumtemperatur in die kalte Paulfalle eingebracht und benötigt dann eine gewisse Zeit, um sich auf die Temperatur im Inneren der Falle abzukühlen. In dieser Zeit, in der das Partikel noch nicht die Umgebungstemperatur angenommen

hat, können auch Gefrierereignisse stattfinden, die Eingang in die Statistik der Messung finden. Da die Keimbildungswahrscheinlichkeit und damit die Nukleationsrate eine Funktion der Partikeltemperatur und damit der Zeit ist, muss auch die Volumen-Nukleationsrate als zeitabhängig betrachtet werden. Im Vergleich mit experimentellen Ergebnissen (siehe dazu [Pruppacher und Klett \(1997\)](#) und [Stöckel u.a. \(2005\)](#)) kann ein exponentieller Verlauf der Volumen-Nukleationsrate als Funktion der Temperatur angenommen werden:

$$J_V = J_0 \cdot e^{-T/T_c} \quad (6.15)$$

Im folgenden soll die Temperatur des Tropfens als Funktion der Zeit bestimmt werden. Dies ist für den Fall von Wassertropfen mit einem Durchmesser von $80 \mu\text{m}$ schon von [Stöckel \(2001\)](#) ausführlich untersucht worden. Die wesentlichen Argumente und Ergebnisse in dieser Arbeit sollen kurz wiederholt werden:

Betrachten wir die Wärmeleitungsgleichung für das zeitabhängige Temperaturfeld $T = T(r, t)$ in einer Kugel, so erhalten wir folgende Differentialgleichung:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_K \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (6.16)$$

Die Temperaturleitfähigkeit α_K enthält die stoffspezifischen Größen der Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität und Dichte des Kugelmateriale. Gleichung 6.16 kann mit einem Separationsansatz gelöst werden unter Beachtung der Anfangs- und Randbedingungen, in die auch der Wärmestrom \dot{Q} durch die Oberfläche A der Kugel in die Umgebung der Kugel eingeht:

$$\dot{Q} = \alpha_Q A (T_\infty - T_{OF}) \quad (6.17)$$

Dieser Wärmestrom wird nur durch den Temperaturunterschied von Umgebungstemperatur T_∞ zu Oberflächentemperatur T_{OF} des Tropfens und durch freie Konvektion, d.h. durch Strömungen infolge von Dichteunterschieden im umgebenden Medium angetrieben. Peter Stöckel konnte zeigen, dass der radiale Verlauf der Temperatur innerhalb der Kugel vernachlässigbar klein ist gegenüber dem Temperaturunterschied des Tropfens zur Umgebung. Unter der damit berechtigten Näherung, dass die Tropfentemperatur im Inneren des Tropfens mit der Temperatur an der Oberfläche übereinstimmt, können wir eine vereinfachte Lösung von Gleichung 6.16 für die Tropfentemperatur als Funktion der Zeit gewinnen:

$$T(t) = (T_0 - T_\infty) \cdot e^{-t/\tau_A} + T_\infty \quad (6.18)$$

Die Temperatur des Tropfens gleicht sich demnach ausgehend von der Anfangstemperatur T_0 exponentiell der Umgebungstemperatur T_∞ an. Die Abkühlzeit τ_A

$$\tau_A = c_p \rho V / (\alpha_Q A) \quad (6.19)$$

ist dabei proportional zur Wärmekapazität c_p , der Dichte, dem Verhältnis von Volumen zu Oberfläche, sowie dem Wärmeübergangskoeffizienten α_Q . Letzterer beträgt für eine Tropfengröße von $d = 80 \mu\text{m}$ und der Wärmeleitfähigkeit λ_U der umgebenden Luft $\alpha_Q = 2\lambda_U/d = 536 \text{WK}^{-1}\text{m}^{-2}$.

Die Abkühlzeit τ_A verhält sich proportional zum Quadrat des Tropfenradius.

Ersetzt man nun funktionellen Verlauf der Temperatur nach Gleichung 6.18 in Gleichung 6.15, so ergibt sich für die Volumen-Nukleationsrate als Funktion der Zeit:

$$J_V = J_0 \cdot e^{-T_\infty/T_c} \cdot \exp\left[-\frac{T_0 - T_\infty}{T_c} \cdot e^{-t/\tau_A}\right] \quad (6.20)$$

Im Grenzwert großer Zeiten ($t/\tau_A \gg 1$) hat der Tropfen Umgebungstemperatur angenommen und der rechte Exponentialterm in Gleichung 6.20 verschwindet. Der linke Term entspricht dann der Nukleationsrate des Tropfens bei der Umgebungstemperatur T_∞ :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} J_V(t) = J_V(T_\infty) = J_0 \cdot e^{-T_\infty/T_c} \quad (6.21)$$

Die Größe $J_V(T_\infty)$ entspricht damit der für den Vergleich mit anderen Experimenten relevanten Volumen-Nukleationsrate.

Bei einer raschen Abkühlung des Tropfens unterscheidet sich die Temperatur an der Tropfenoberfläche von der Temperatur im Zentrum des Tropfens aufgrund der endlichen Wärmeleitfähigkeit des Wassers.

$$\Delta T_{A-I}(t) = T_{Aussen} - T_{Innen} \neq 0 \quad (6.22)$$

Die Temperaturdifferenz ΔT_{A-I} ist dabei proportional zur Differenz der mittleren Temperatur des Tropfens T und der Umgebungstemperatur T_∞ .

$$\Delta T_{A-I}(t) \propto \Delta T = T_\infty - T(t) \quad (6.23)$$

Zum Zeitpunkt des Tropfeneinschuss ist ΔT maximal. ΔT_{A-I} ist dementsprechend auch maximal und beträgt ca. 1 K (Stöckel, 2001). Die Nukleationsrate ist allerdings sehr stark Temperaturabhängig. Eine Änderung der Temperatur von 1 K verändert die Nukleationswahrscheinlichkeit um fast zwei Größenordnungen. Das bedeutet die Temperaturdifferenz ΔT_{A-I} wird erst wichtig, wenn sich die Tropfentemperatur der kritischen Temperatur auf ca. 2 K annähert. Der Temperaturunterschied im Tropfen ΔT_{A-I} beträgt dann aber nur noch ca. $2/50 \text{ K} = 0.04 \text{ K}$ und kann damit vernachlässigt werden. Im Folgenden wird damit die Temperatur im Inneren gleich der Temperatur an der Oberfläche des Tropfens angenommen.

6.4.2 Zeitabhängigkeit des Tropfenvolumens

Nach der klassischen Nukleationstheorie ist die Nukleationsrate ω nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Volumen der unterkühlten flüssigen Tropfen abhängig. Deshalb ist es notwendig, auch die Variabilität der Tropfenvolumina während eines Nukleationsexperimentes zu betrachten.

Der in der Paulfalle vorherrschende Partialdruck des Wasserdampfes ist vom Dampfdruck des Wassers über der Oberfläche des flüssigen Partikels verschieden. Im Allgemeinen ist der Partialdruck niedriger, so dass es zur fortschreitenden Verdampfung des Partikels kommt. Somit ist das Volumen eines Partikels zeitabhängig und damit auch die Gefrierwahrscheinlichkeit des Partikels.

Für das Verdampfen eines flüssigen Tropfens in einer Atmosphäre gilt, dass das Quadrat des Tropfenradius linear mit der Zeit abnimmt:

$$R^2(t) = R_0^2(1 - t/\tau_V) \quad (6.24)$$

Für das zeitabhängige Tropfenvolumen gilt dann:

$$V(t) = V_0(1 - t/\tau_V)^{3/2} \quad (6.25)$$

mit der Zeitkonstante τ_V für das Verdampfen des Tropfens. Die Verdampfungsrate R_0^2/τ_V ist abhängig vom Wasserdampfpartialdruck in der Umgebung und vom Dampfdruck über der Oberfläche des Tropfens (und damit von der Temperatur des Tropfens). Unter der Annahme, dass der Wärmeaustausch im verwendeten Temperaturbereich viel schneller als das Verdampfen vonstatten geht ($\tau_V \gg \tau_A$), kann die Verdampfung für den Bereich variabler Tropfentemperatur vernachlässigt und damit die Verdampfungsrate als konstant über die Zeit angenommen werden. Nun kann das zeitabhängige Volumen in Differentialgleichung 6.13 ersetzt werden und man gelangt zu folgendem Ergebnis für das Verhalten der Anzahl ungefrorener Tropfen:

$$d \ln N_u(t) / dt = -\alpha(1 - t/\tau_V)^{3/2} \cdot \exp(-\beta \cdot \exp(-t/\tau_A)) \quad (6.26)$$

mit

$$\alpha = J_0 V_0 \cdot e^{-T_\infty/T_c} = J_V(T_\infty) \cdot V_0 \quad \text{und} \quad \beta = (T_0 - T_\infty)/T_c \quad (6.27)$$

Gleichung 6.26 ist in dieser modifizierten Form nicht mehr auf einfache Weise analytisch lösbar. Die Gleichung kann andererseits numerisch gelöst und durch Variieren der Parameter α , β , τ_A und τ_V an die Messwerte angepasst werden.

6.5 Vergleich von Oberflächen- und Volumen-Nukleation

Die klassische Nukleationstheorie geht, wie in Abschnitt 6.2 beschrieben, davon aus, dass das Gefrieren eines unterkühlten Tropfens durch die Entstehung eines einzigen Clusters kritischer Größe initiiert wird. Kühlt man den Tropfen zum Zeitpunkt $t = 0$ schlagartig von einer Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur T_S auf die Temperatur $T < T_S$ ab, dann wird die Wahrscheinlichkeit $P_u(t)$, den Tropfen nach einer Zeit t noch ungefroren vorzufinden, durch folgende Gleichung beschrieben:

$$d P_u(t) / dt = -P_u \cdot J_V(T) \cdot V \quad (6.28)$$

bzw.

$$- d \ln P_u(t) / dt = J_V(T) \cdot V \quad (6.29)$$

Die Gefriertrate ist proportional zum Volumen des Tropfens und die Proportionalitätskonstante $J_V(T)$ wird Volumen-Nukleationsrate genannt. Zur Berücksichtigung einer eventuell an der Oberfläche einsetzenden Nukleation des Tropfens wird die Oberflächen-Nukleationsrate J_S eingeführt:

$$- d \ln P_u(t) / dt = J_V(T) \cdot V + J_S(T) \cdot S \quad (6.30)$$

Hierbei ist J_S die der Oberfläche S des Tropfens zugeordnete Nukleationsrate. Setzt man Oberfläche und Volumen zueinander ins Verhältnis lässt sich Gleichung 6.30 auch folgendermaßen schreiben:

$$-d \ln P_u(t)/dt = J_V(T) \cdot V \cdot \left(1 + \frac{3 J_S}{r J_V}\right) = J_V(T) \cdot V \cdot \left(1 + \frac{r_c}{r}\right) \quad (6.31)$$

Der Quotient J_S/J_V hat die Dimension einer Länge und gibt einen kritischen Radius r_c an, ab dem der zusätzliche Term der Oberflächen-Nukleationsrate die Volumen-Nukleationsrate des Tropfens aufwiegt. Bildet man das Verhältnis der gemessenen Gefrieraten 6.31 für Tropfen aus zwei verschiedenen Größenklassen r_1 und r_2 , so ergibt sich:

$$\zeta = \frac{V_1}{V_2} \cdot \frac{(d \ln P_u/dt)_2}{(d \ln P_u/dt)_1} = \frac{1 + r_c/r_2}{1 + r_c/r_1} \quad (6.32)$$

oder aufgelöst nach dem kritischen Radius r_c :

$$r_c = \frac{\zeta - 1}{1/r_2 - \zeta/r_1} \quad (6.33)$$

Somit kann aus der Messung des Gefrieratenverhältnisses ζ der kritische Radius r_c für eine Oberflächen-Nukleation abgeschätzt werden.

6.6 Experimenteller Aufbau und Auswertemethodik

Für die Messungen der Nukleationsrate unterkühlter Wassertropfen wurde wie im Experiment zur Bestimmung des Brechungsindex (Kapitel 5) die Falle des Regenbogentyps verwendet. Im Vergleich zu diesem Experiment waren dabei keine Veränderungen am mechanischen oder optischen Aufbau notwendig. Auch die in LabView entwickelte Software zur Steuerung des Experimentes wurde hier ohne Modifikationen verwendet.

Da die Nukleationsrate stark temperaturabhängig ist, wurde besonders auf die Temperaturstabilität in der Falle geachtet. Zu diesem Zweck wurde die Fallentemperatur schon 30 Minuten vor Beginn einer Messreihe konstant gehalten, um allen mechanischen Komponenten, die in thermischen Kontakt mit der Falle stehen, ausreichend Zeit zum Erreichen einer statischen Gleichgewichtstemperatur zu gewähren. Die Abweichung der Temperatur bis zum Ende der Messreihe sollte maximal 0.1 K betragen. Tatsächlich wurde für die mittlere Schwankung der Fallentemperatur während des gesamten Experiments über eine Zeitspanne von ca. 50 Minuten eine Standardabweichung von 20 mK gemessen.

6.6.1 Detektion des Phasenübergangs

Zur Bestimmung der Nukleationsraten unterkühlter Wassertropfen ist es notwendig, den Zeitpunkt des Phasenübergangs so genau wie möglich zu registrieren. Wie schon aus früheren Untersuchungen (Anhalt, 2001; Stöckel u.a., 2005) bekannt ist, kann der Phasenübergang sehr gut anhand der gleichzeitigen Änderung des elastisch gestreuten Lichts detektiert werden. Dies

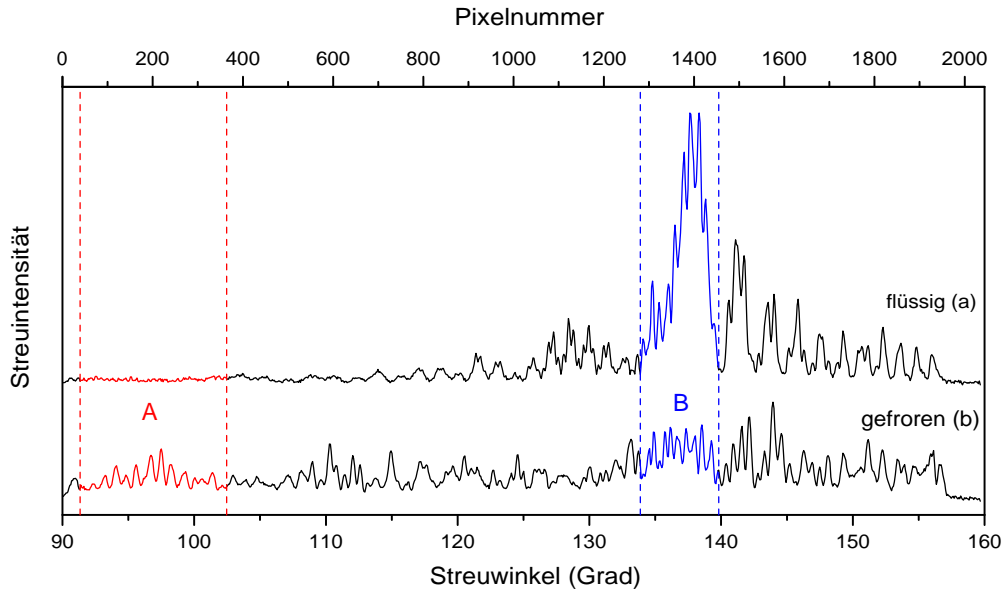


Abbildung 6.3: Vergleich zweier typischer Winkelspektren eines Wassertropfens vor (a) und nach der Nukleation (b). Das Verschwinden des 1. Regenbogens (Bereich B) und die erhöhte Streuintensität zwischen 90 und 100 Grad (Bereich A) ermöglichen durch Bildung eines Quotienten die schnelle Detektion des Phasenüberganges über die Aufnahme der Winkelspektren.

kann auf mindestens drei verschiedene Arten geschehen: Durch Analyse 1. des Depolarisationsgrades, 2. der Gesamtstreuintensität (Extinktion) oder, wie in diesem Experiment verwendet, 3. der Analyse von Intensitätsverschiebungen im Winkelspektrum.

Abbildung 6.3 zeigt die Winkelspektren eines noch flüssigen (a) und eines schon gefrorenen Tropfen (b) im Winkelbereich von 90 bis 160 Grad. Durch den Phasenübergang wird die wohldefinierte Phasenfunktion zerstört und die Maxima des Regenbogens erster und zweiter Ordnung sind nicht mehr gegenüber dem Streulichthintergrund zu erkennen. Dies lässt sich im Modell der geometrischen Optik leicht verstehen: Beim Gefrieren ändert sich die Oberflächenbeschaffenheit des Tropfens von einer gleichmäßigen und fast perfekt glatten Oberfläche im flüssigen Zustand zu einer aus vielen Kristallflächen bestehenden im festen Aggregatzustand. Dies hat zur Folge, dass nicht nur der definierte Durchgang des Lichtes durch den Tropfen, wie er zur Entstehung der Regenbogenpeaks notwendig ist, behindert wird, sondern dass das auftreffende Licht verstärkt an der Oberfläche des Tropfens reflektiert wird und somit das schwächere Streulicht aus dem Inneren des Tropfens überdeckt.

Besonders bemerkenswert ist die Veränderung der Intensität im Winkelspektrum im Bereich der Regenbogenpeaks. Dies konnte für eine schnelle Detektion des Phasenübergangs ausgenutzt werden, indem kontinuierlich das Verhältnis Λ der integrierten Intensitäten aus beiden Bereichen gebildet und statt des gesamten Winkelspektrums als Funktion der Zeit gespeichert wurde.

$$\Lambda = \frac{\sum_{n_1}^{n_2} I_n}{\sum_{n_3}^{n_4} I_n} \quad (6.34)$$

Die Berechnung von Λ erfolgt dabei sehr schnell, so dass die zeitliche Auflösung der Messung

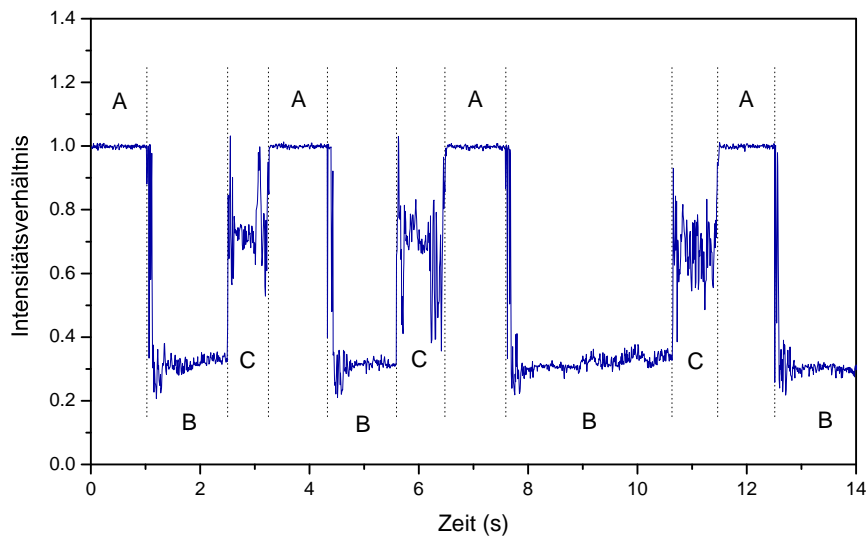


Abbildung 6.4: Zeitreihe des Intensitätsverhältnisses Λ für den Gefrierprozess von vier nacheinander in die Falle eingeschossenen Wassertropfen. Bereich A: Falle leer; Bereich B: Tropfen in Falle (flüssig); Bereich C: Tropfen in Falle (gefroren).

hauptsächlich durch die Auslesefrequenz von ca. 125 Hz der CCD-Zeilen bestimmt wird. Eine solche Lambda-Zeitreihe mit mehreren Gefrierereignissen ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Zu Beginn der Zeitreihe ist die Falle leer und es befindet sich kein Tropfen darin (Bereich A). In einer leeren Falle liegt durch das fehlende Tropfen-Streulicht auch das Lambda-Verhältnis bei einem Wert von 1. Zum Zeitpunkt t_1 erfolgt der Tropfeneinschuss sichtbar anhand des Absinkens von Lambda auf ca. 0.3. Nach dem Einschuss kühlt sich der Tropfen auf die Falltemperatur ab und befindet sich dann im unterkühlten Zustand im Zentrum der Falle (Bereich B). Das Gefrieren des Tropfens ist gut durch das schlagartige Ansteigen von Lambda auf ca. 0.7 zum Zeitpunkt t_2 erkennbar. Daraufhin verbleibt der Tropfen ca. 1 Sekunde lang in der Paulfalle (Bereich C), bis das automatische Messsystem den Tropfen aus der Falle durch Absenken der Wechsellspannung entfernt. Die Falle ist jetzt wieder für den nächsten Tropfen bereit und der Vorgang kann wiederholt werden.

Die Zeitspanne, in welcher der Tropfen im flüssigen Zustand in der Falle verweilt lässt sich leicht aus der Differenz der Einschuss- und Gefrierzeit $\Delta t = t_2 - t_1$ berechnen. Auf diese Weise können die Gefrierzeiten für alle in die Falle eingeschossenen flüssigen Tropfen ermittelt werden.

6.7 Ergebnisse und Diskussion

Mit der in den vorigen Abschnitten beschriebenen Methode wurden in einem Experiment zwei Tropfenensembles von 103 Tropfen des Radius $r_1 = 49 \pm 0.5 \mu\text{m}$ und 41 Tropfen des Radius $r_2 = 19 \pm 0.25 \mu\text{m}$ nacheinander in die Falle injiziert und die Gefrierzeit jedes einzelnen Tropfens registriert. Die Temperatur der Falle betrug dabei 237.1 K, was einer Unterkühlung von 36.1 K entspricht. Die Größe der Tropfen wurde aus den gemessenen Winkelspektren durch Vergleich mit der Mie-Theorie bestimmt.

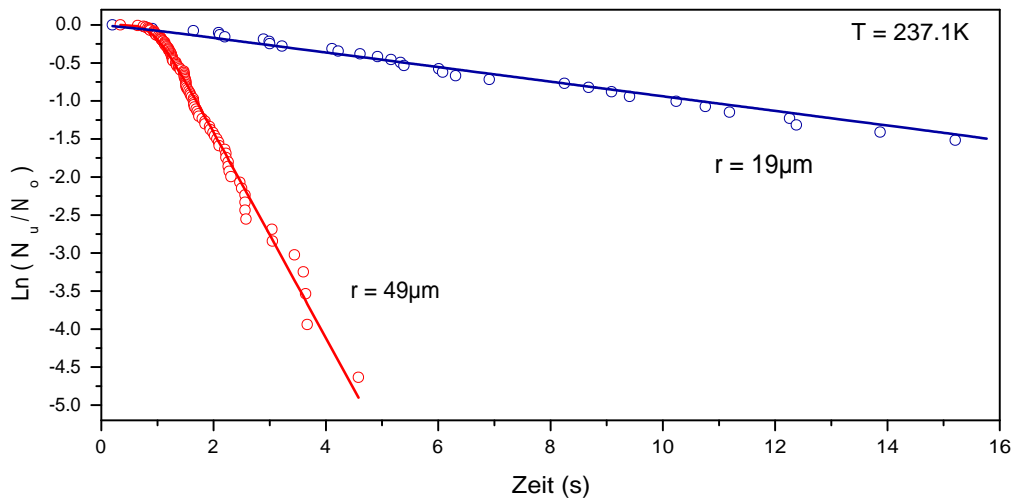


Abbildung 6.5: Verhältnis ungefrorener zur Gesamtzahl der Tropfen als Funktion der Zeit für zwei verschiedene Tropfenklassen von $r_1 = 49\mu\text{m}$ und $r_2 = 19\mu\text{m}$.

Abbildung 6.5 zeigt das Verhältnis der Anzahl der ungefrorenen Tropfen N_u zur Gesamtzahl der Tropfen N_0 für diese beiden Ensembles unterschiedlicher Größe als Funktion der Zeit. Der Zeitpunkt $t = 0\text{s}$ entspricht dem Moment des Einschusses der Tropfen in die Falle. Zu diesem Zeitpunkt sind alle Tropfen flüssig und dementsprechend gilt $\ln(N_u/N_0) = 0$. Im Moment des Einschusses in die Falle entspricht die Temperatur der Tropfen noch der Temperatur des Flüssigkeitsreservoirs des Tropfeninjektors (ca. Raumtemperatur). In dem sich anschließenden Zeitabschnitt ist die Nukleationsrate stark verringert, da sich die Tropfen erst noch auf die Temperatur der Falle abkühlen. Es finden nur wenige Gefrierereignisse statt und die Kurvensteigungen, die die Nukleationsrate der Ensembles repräsentieren, sind sehr flach. Nach ca. 1 Sekunde haben die Tropfen die Umgebungstemperatur in der Falle angenommen, was sich in einem Abknicken der Kurve äußert. Die Rate der Gefrierereignisse folgt dann dem erwarteten linearen Verlauf.

Beide Kurven wurden numerisch mit dem erwarteten Kurvenverlauf (Glg. 6.26) nach der Methode der kleinsten Summe der Abstandsquadrate gefittet. Die erhaltenen Fitkurven sind als durchgezogene Linien in Abb. 6.5 dargestellt. Bei den Gefrierzeiten des Tropfenensembles mit einem Tropfenradius von $r = 19\mu\text{m}$ wurden Datenpunkte mit Gefrierzeiten von $t > 16\text{s}$ der Übersichtlichkeit halber nicht im Diagramm dargestellt, wohl aber mit in die Fitprozedur eingeschlossen. Aus diesem Grund scheint die Steigung des Fits im linearen Bereich der Kurve die Steigung der Datenpunkte leicht zu unterschätzen.

Die numerische Fitprozedur lieferte die optimalen Werte für die Parameter α , β , τ_A und τ_V , wobei der Fitparameter α die Nukleationsrate repräsentiert (Glg. 6.27) und entweder als Volumen-Nukleationsrate $J_V \cdot V$, oder als Oberflächen-Nukleationsrate $J_S \cdot S$ interpretiert werden kann. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Tabelle 6.1 aufgelistet.

Interpretiert man die Messwerte nach der klassischen Nukleationstheorie, so ergibt sich für die Volumen-bezogene Nukleationsrate ein Wert von $J_V = (2.8 \pm 0.2) \times 10^6 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$. Dieser Wert steht in sehr guter Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen (Krämer u.a., 1999; Taborek,

$T = 237.1K$	Größenklasse R_1	Größenklasse R_2	Verhältnis (R_1/R_2)
Radius [μm]	49 ± 0.5	19 ± 0.25	2.58 ± 0.05
Volumen [μm^3]	$(4.93 \pm 0.15) \times 10^5$	$(2.87 \pm 0.1) \times 10^4$	17.2 ± 0.8
Gefrierate [s^{-1}]	1.35 ± 0.05	$(8.2 \pm 0.3) \times 10^{-2}$	16.5 ± 0.6
J_V [$\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$]	$(2.75 \pm 0.15) \times 10^6$	$(2.85 \pm 0.15) \times 10^6$	0.96 ± 0.07
J_S [$\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$]	$(4.47 \pm 0.19) \times 10^3$	$(1.81 \pm 0.08) \times 10^3$	2.74 ± 0.15
Tropfenanzahl	103	41	

Tabelle 6.1: Vergleich der Nukleationsraten für zwei Tropfenensembles mit verschiedener mittlerer Tropfengröße; Volumen-Nukleationsrate J_V und Oberflächen-Nukleationsrate J_S .

1985). Innerhalb der Fehlergrenzen sind die auf das Volumen bezogenen Nukleationsraten bei der Größenklassen äquivalent. Betrachtet man zum Vergleich die auf die Oberfläche bezogenen Nukleationsraten, so unterscheiden sie sich bei den zwei Größenklassen um einen Faktor 2.5. Diese Ergebnis zeigt, dass das Gefrieren unterkühlter Wassertropfen in diesem Größenbereich mit dem Volumen skaliert und damit ein Volumen-dominierter Prozess ist.

Die Daten ermöglichen eine Aussage bezüglich einer eventuellen Oberflächen-aktivierten Nukleation. Nach Gleichung 6.33 kann der Radius abgeschätzt werden, ab dem die Oberflächen-Nukleation möglicherweise an Bedeutung gewinnen könnte. Der so berechnete kritische Radius ist allerdings mit einer großen Unsicherheit verbunden, so dass für den kritischen Radius alle Werte zwischen $r_c = 0$ und $r_c = 4 \mu\text{m}$ konsistent mit den Messwerten sind. Es kann damit nicht ausgeschlossen werden, dass es für Wassertropfen kleiner $1 \mu\text{m}$ einen durch die Tropfenoberfläche bewirkten Anteil an der Nukleationsrate gibt. Durch Ausweitung des Experiments auf kleinere Tropfen wäre es durchaus möglich, die obere Grenze für den kritischen Radius genauer zu bestimmen, und die Unsicherheit zu verringern. Das Hauptargument von Tabazadeh u.a. (2002a) für Oberflächen-aktivierte Nukleation basierte auf der Neuanalyse früherer Messdaten, die voneinander abweichende Volumen-Nukleationsraten ergaben, und konsistentere Ergebnisse lieferten, wenn sie als Oberflächen-aktivierte Nukleationsraten interpretiert wurden. Im Licht der in dieser Arbeit vorgestellten neuen Ergebnisse sind diese Inkonsistenzen möglicherweise auf experimentelle Schwierigkeiten bei der genauen Bestimmung von Tropfenvolumen und Temperatur zurückzuführen. Gestützt wird diese Annahme von Stöckel und Mitarbeitern, die ihre Messdaten einer erweiterten Auswertung unterzogen und ihre Ergebnisse korrigierten (Stöckel u.a., 2005).

Kapitel 7

Coulomb-Instabilität hochgeladener flüssiger Tropfen

7.1 Einleitung

Geladene, mikrometergroße Tropfen haben eine große Bedeutung in Natur und Technik. Sie finden Verwendung in den verschiedensten technischen Prozessen, wie zum Beispiel bei Tintenstrahldruck, Treibstoffeinspritzung, Farbzerstäubung, Elektrospray-Ionisation bis hin zur Wirkstoff-Inhalation in der Medizin. Wie schon in Abschnitt 2.4 beschrieben kommen sie auch in großer Zahl in der Atmosphäre der Erde vor. Die Frage, wie sich ein Wolkentropfen unter dem Einfluss einer Oberflächenladung verhält, war dabei bis vor wenigen Jahren nur unzureichend geklärt und bedarf noch weiterer Untersuchungen. Vor allem auf theoretischem Gebiet ist die ladungsbedingte Instabilität mikrometergroßer Tropfen ein schon lange untersuchtes Phänomen. Geladene flüssige Tropfen erreichen einen Zustand der ladungsbedingten Instabilität, im Folgenden auch Coulomb-Instabilität genannt, wenn die Coulomb-Energie der Oberflächenladung das Zweifache der Oberflächenenergie ausgleicht. Dieser Sachverhalt wurde von Lord Rayleigh (1882) auf theoretischem Wege beschrieben. Allerdings konnte Rayleigh nur Vermutungen über die Dynamik der Instabilität anstellen. Er mutmaßte, dass sich der geladene Tropfen im Moment einer Coulomb-Instabilität zuerst elliptisch deformiert, um dann, nach Erreichen eines kritischen Aspektverhältnisses, Masse und Ladung in Form feiner Jets auszustoßen. Eine Bestätigung dieser Vermutung blieb aufgrund experimenteller Schwierigkeiten lange Zeit aus und gelang im Experiment erst durch eine Kombination aus elektrodynamischer Levitation und ultraschneller Mikroskopie (Duft u.a., 2003).

Abbildung 7.1 zeigt einen hochgeladenen flüssigen Wassertropfen im Moment einer Coulomb-Instabilität. Der Tropfen hat sich ausgehend von seiner normalen sphärischen Gestalt stark ellipsoidal verformt und stößt an beiden spitzen Enden jeweils einen dünnen Jet bestehend aus ca. 50 kleinen, ebenfalls hochgeladenen Tropfen aus. Durch den Ausstoß von Masse und Ladung erlangt der Muttertropfen wieder ein stabiles Verhältnis von Coulomb-Energie und zweifacher Oberflächenenergie, woraufhin er wieder die sphärische Gestalt annimmt. Der ganze Prozess, ausgehend von der Kugelform, über die ellipsoidale Deformation und Jetausstoß bis zur erneuten

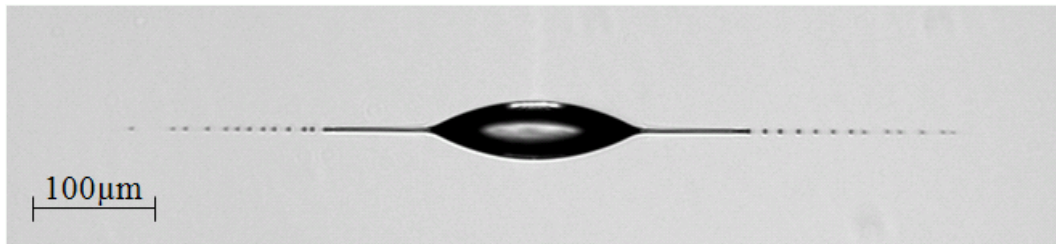


Abbildung 7.1: Fotografische Aufnahme eines Wassertropfens im Moment einer Coulomb-Instabilität.

sphärischen Form erfolgt für einen Wassertropfen bei Raumtemperatur in weniger als $100\ \mu\text{s}$. Ausschlaggebend für eine genaue zeitliche Detektion der Coulomb-Instabilität und anschließender Aufnahme eines Fotos des Tropfens während der Instabilität war die Erfassung des Streulichts des verdampfenden geladenen Tropfens mit Mikrosekunden Zeitauflösung. Bei der Auswertung des vom Tropfen elastisch gestreuten Lichts konnte beobachtet werden, dass die Oberfläche des Tropfens vom elektrischen Wechselfeld der Paulfalle zu Schwingungen angeregt wird. Eine erste Analyse dieser Schwingungen konnte schon einen indirekten Beweis für die Gültigkeit der Rayleigh'schen Theorie liefern (Duft u.a., 2002). Dabei deutete sich ein nicht-lineares Verhalten der Oberflächenschwingungen nahe der ladungsbedingten Stabilitätsgrenze in Form von stark asymmetrischen Schwingungen an.

Das nicht-lineare Verhalten der falleninduzierten Oberflächenschwingungen hochgeladener flüssiger Tropfen soll Gegenstand der Untersuchungen in diesem Kapitel sein. Dazu wurden hochgeladene Glykoltropfen in der Paulfalle levitiert und das an den Tropfen elastisch gestreute Licht bei verschiedenen Temperaturen, Frequenzen und Amplituden des Paulfallen-Wechselfeldes aufgenommen. Unter Anwendung des Äquatormodells gelang es, die periodischen Änderungen des Streulichts direkt in Änderungen des äquatorialen Radius und damit in Änderungen der Tropfenform zu übersetzen.

Für den Vergleich mit der Theorie wurden die vorhandenen theoretischen Studien analytischer und numerischer Art zu linearen und nicht-linearen Tropfenschwingungen zusammengetragen und auf falleninduzierte Oberflächenschwingungen übertragen. Dies soll in den folgenden Abschnitten zuerst dargelegt werden. Daran anschließend folgen Erläuterungen zur Durchführung des Experiments, die Ergebnisse der nicht-linearen Schwingungsanalyse und der Vergleich mit der Theorie.

7.2 Stabilität geladener Tropfen

Auf die Frage, warum ein Flüssigkeitstropfen in der Schwerelosigkeit eine sphärische Form annimmt, lässt sich antworten: Die Oberflächenspannung versucht die Grenzfläche der Flüssigkeit zur umgebenden Luft zu verringern. Bei einem festen Volumen des Tropfens wird die Grenzflächenspannung also eine Minimierung der Oberfläche anstreben, was die Form einer Kugel ergibt. Was passiert nun, wenn außer der Oberflächenspannung noch zusätzliche Kräfte auf den Tropfen wirken? Fallende Regentropfen spüren zum Beispiel die Stokes'sche Reibungskraft der sie umströmenden Luft und verändern dadurch ihre Gestalt. Wie verhält sich aber die Form eines elektrisch geladenen Tropfens unter dem Einfluss der eigenen Coulomb-Kräfte? Die Ladungen,

positiv oder negativ geladene Flüssigkeitsmoleküle, befinden sich aufgrund der gegenseitigen Abstoßung gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt. Die Symmetrie der Kugelform wird damit nicht gestört und die Tropfenform auf den ersten Blick durch die zusätzlichen Coulomb-Kräfte nicht verändert. Der Tropfen erscheint stabil.

Es zeigt sich, dass die Ladung des Tropfens nicht beliebig groß sein kann, sondern dass es bei fester Tropfengröße eine obere Grenze für die Tropfenladung gibt. An dieser Grenze befinden sich Coulombkraft und Oberflächenspannung im Gleichgewicht. Übersteigen die elektrischen Kräfte die Oberflächenspannung, so ist der Tropfen instabil und es reicht bereits eine infinitesimale Störung des Systems aus, den Tropfen zu einer heftigen Reaktion zu bewegen. Dabei werden vom Tropfen kleine geladene Tröpfchen in einer Explosion herausgeschleudert. Nach dieser Explosion ist die Gesamtladung auf Mutter- und Tochtertropfen verteilt. Gleichzeitig hat sich die Oberfläche, auf der die Ladungen verteilt sind, durch die Aufspaltung in mehrere Tropfen vergrößert. Nach einer Coulomb-Instabilität hat sich so das Verhältnis von Oberflächenenergie und Coulombenergie vergrößert. Das System befindet sich wieder in einem stabilen Zustand.

Abbildung 7.2 zeigt Ladung und Radius eines verdampfenden Tropfens in einer Paulfalle. Durch kontinuierliches Verdampfen erreicht der Tropfen mehrfach die Grenze der Stabilität, erkennbar durch massive Stufen in der Tropfenladung. Dieses Phänomen der ladungsbedingten

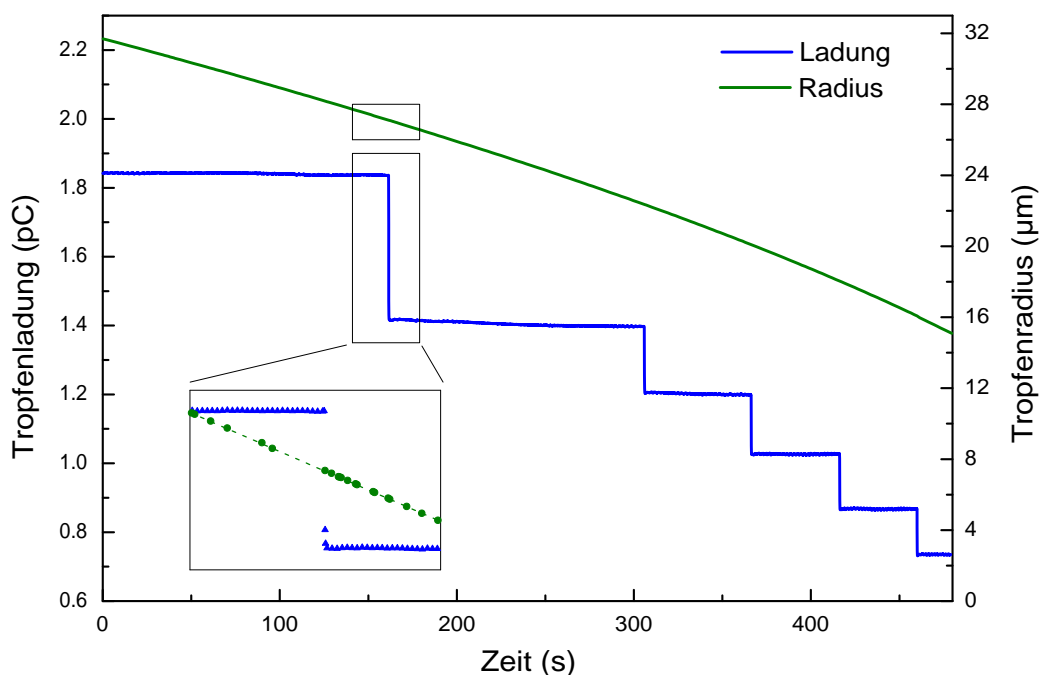


Abbildung 7.2: Ladung und Radius eines verdampfenden Glykol-Tropfens in einer Paulfalle. Bei Erreichen des Rayleigh-Limits erfolgt der Ausstoß von Ladung, erkennbar an den sukzessive auftretenden Stufen im Graphen der Tropfenladung. Der durchschnittliche relative Ladungsverlust bei einer Coulomb-Instabilität beträgt in diesem Fall ca. 25 %. Der Masseverlust war mit der hier gewählten Methode zur Größenbestimmung innerhalb der Messgenauigkeit ($\Delta m < 0.5\%$) (siehe vergrößerter Ausschnitt).

Instabilität wird auch in anderen physikalischen Systemen beobachtet. Dazu gehören die spontane radioaktive Spaltung von Atomkernen und der Zerfall von hochgeladenen Atomclustern. Von

Bedeutung ist auch der Einfluss der Ladung auf Partikel in der Atmosphäre der Erde und die dort ablaufenden chemischen und physikalischen Prozesse.

Der Prozess des Auseinanderbrechens ist dabei noch nicht ausreichend verstanden. Erste theoretische Betrachtungen zur Coulomb-Instabilität wurden bereits Ende des vorigen Jahrhunderts von Lord Rayleigh (1882) durchgeführt. Er untersuchte die Schwingungen eines geladenen Tropfens mit Hilfe einer Stabilitätsanalyse, die im folgenden Abschnitt skizziert dargestellt werden soll.

7.2.1 Das Rayleigh-Kriterium

Betrachten wir die in einem sphärischen Tropfen für die Stabilität entscheidende Energie, so stellen wir fest, dass sie sich aus Oberflächenenergie und Coulombenergie zusammensetzt:

$$E = E_{\text{Oberfl.}} + E_{\text{Coulomb}} = 4\pi a_0^2 \sigma - \frac{Q^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \quad (7.1)$$

Die Stabilität ist damit von der Oberflächenspannung σ sowie von der Ladung Q und dem Radius a_0 des Tropfens abhängig. Bei einer leichten rotationssymmetrischen Deformation kann die Oberfläche $R(\vartheta, \varphi)$ des Tropfens durch eine Entwicklung in Oberflächenmoden F_l beschrieben werden:

$$R(\vartheta, \varphi) = R_0 \left[1 + \sum F_l(\vartheta, \varphi) \right] \quad (7.2)$$

$$F_l(\vartheta, \varphi) = \beta_l Y_{l0}(\vartheta, \varphi) \quad (7.3)$$

β_l ist dabei die Amplitude der Kugelflächenfunktion Y_{l0} der l -ten Mode in 0-ter Ordnung. Für die Energien eines in dieser Weise deformierten Tropfens gilt dann:

$$E_{\text{Oberfl.}} = 4\pi a_0^2 \sigma \sum_l (l-1)(l+2) \int_S F_l^2 dS \quad (7.4)$$

$$E_{\text{Coulomb}} = \frac{Q^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \sum_l (l-1) \int_S F_l^2 dS \quad (7.5)$$

Die Amplitude β_l der Oberflächenmoden F_l gibt Auskunft über die Stabilität des Tropfens. Unter der Annahme einer harmonischen Anregung der Moden $F_l \propto \cos(\omega_l t + \varphi_l)$ kann die Frequenz der Schwingungen angegeben werden. Die Frequenz ω_l der l -ten Mode berechnet sich zu:

$$\omega_l^2 = \frac{4\pi}{\rho a_0^3} l(l-1) \left\{ (l+2) \sigma - \frac{Q^2}{16\pi^2 \epsilon_0 a_0^3} \right\} \quad (7.6)$$

Eine Mode kann als stabil angenommen werden, solange die Frequenz der Mode reell, also solange der Term in der geschweiften Klammer positiv bleibt. Bekommt die Frequenz einen imaginär - Teil, so ergibt sich eine exponentiell ansteigende Amplitude der Mode. Die Mode ist dann instabil. Aus Gleichung 7.6 ist ersichtlich, dass die Frequenz imaginär wird, sobald der Term in der geschweiften Klammer negativ ist. Damit ein Tropfen stabil bleibt, muss also folgende Bedingung gelten:

$$(l+2) \sigma > \frac{Q^2}{16\pi^2 \epsilon_0 a_0^3} \quad (7.7)$$

Die erste Mode, die nach Gleichung 7.6 und 7.7 instabil werden kann, ist die Mode mit dem kleinstmöglichen l . In diesem Fall handelt es sich um die Quadrupolmode mit $l = 2$. Die Grenze für die Stabilität des Tropfens ist dann durch folgende, unter dem Namen Rayleigh-Kriterium bzw. Rayleigh-Limit bekannten Bedingung für die kritische Oberflächenladung gegeben:

$$Q_R \leq \sqrt{64\pi^2 \epsilon_0 \sigma a_0^3} \quad (7.8)$$

Ist die Ladung eines Tropfens kleiner als diese kritische Ladung, so bleibt der Tropfen nach der Theorie stabil. Ist die Ladung gleich groß, oder sogar größer, so befindet er sich im instabilen Bereich und es reicht schon eine infinitesimale Störung aus, um den Tropfen zu einer Coulomb-Instabilität zu verleiten.

Ein Maß für die Stabilität stellt die Fissilität X dar, welche sich aus dem Verhältnis der auf der Oberfläche wirkenden Energien ergibt:

$$X = \frac{Q^2}{64\pi^2 \sigma \epsilon_0 a_0^3} = \frac{E_{Coulomb}}{2 \cdot E_{Oberfl.}} \quad (7.9)$$

Für einen Wert von $X = 1$ entspricht diese Gleichung dem Rayleigh-Kriterium. Nach Gleichung 7.8 kann die Fissilität X den Wert 1 nicht überschreiten.

Zur Untersuchung der Coulomb-Instabilität wurden in unseren Experimenten die geladenen Tropfen in einer elektrodynamischen Ionenfalle gespeichert. Dabei wird der geladene Tropfen im Pseudopotential eines elektrischen Wechselfeldes eingefangen (siehe Abschnitt 3.1.1). Dieses elektrische Wechselfeld kann dabei die Oberfläche des Tropfens in Quadrupol-Schwingungen versetzen, die nach Gleichung 7.6 die Instabilität einleiten. Im folgenden Abschnitt soll untersucht werden, wie groß die Amplitude derartiger Schwingungen wird und inwiefern das äußere Wechselfeld Einfluss auf die Stabilität des Tropfens ausübt.

Ziel der Ausführungen wird es sein, eine Bewegungsgleichung für die Amplituden β_l der Schwingungsmoden herzuleiten. Die Herleitung folgt dabei im Wesentlichen der Arbeit von Hasse (1975).

7.2.2 Oberflächenschwingungen im Multipolfeld

Der Ansatz für die Berechnung der Dynamik der Oberfläche eines Tropfens im äußeren Feld gestaltet sich analog zu jenem, der schon von Lord Rayleigh (1882) eingeführt wurde. Betrachten wir den Tropfen vorerst ohne das äußere Feld, so kann eine rotationssymmetrische Deformationen der Tropfenoberfläche in Kugelflächenfunktionen entwickelt werden:

$$R(\vartheta, \varphi) = R_0 \left[1 + \sum \beta_l Y_l(\vartheta, \varphi) \right] \quad (7.10)$$

Es kann gezeigt werden, dass in dieser Darstellung das Volumen und die Gesamtladung des Tropfens bis zur quadratischen Ordnung in den Deformationsparametern β_l erhalten bleiben. Ziel der Herleitung wird es sein, die Lagrange'sche Bewegungsgleichung

$$\left(\frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial \dot{\beta}_l} - \frac{\partial}{\partial \beta_l} \right) (T - V) - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \dot{\beta}_l} \dot{W} = 0 \quad (7.11)$$

für die Amplituden β_l der Oberflächenschwingungen zu lösen. T bezeichnet dabei die kinetische und V die potentielle Energie des Tropfens. \dot{W} steht für die Rayleigh'sche Dissipationsfunktion und gibt die Rate an, mit der Bewegungsenergie in Energie interner Freiheitsgrade, zum Beispiel Wärme, umgewandelt wird:

$$\dot{W} = - \sum_l Z_l |\dot{\beta}_l|^2 \quad (7.12)$$

Mit dem Reibungskoeffizienten

$$Z_l = 2\eta R_0^3 \frac{(2l+1)(l-1)}{l} \quad (7.13)$$

wird so die Reibung im Innern des Tropfens bei der Bewegung berücksichtigt. η stellt dabei die Viskosität der Flüssigkeit dar. Die kinetische Energie nimmt für die Schwingungen folgende Form an:

$$T = \frac{1}{2} \sum_l M_l |\dot{\beta}_l|^2 \quad (7.14)$$

Die effektive Masse M_l ist dabei definiert über:

$$M_l = \frac{\rho_m R_0^5}{l} \quad (7.15)$$

mit der Massendichte ρ_m der Flüssigkeit. Die potentielle Energie des Tropfens lässt sich in einer ähnlich einfachen Form darstellen:

$$V = \frac{1}{2} \sum_l C_l |\beta_l|^2 \quad (7.16)$$

wobei die Koeffizienten C_l den Rückstellkräften zu den Deformationen β_l entsprechen:

$$C_l = \left[\sigma R_0^2 (l+2) - \frac{Q^2}{16\pi^2 \epsilon_0 R_0} \right] (l-1) \quad (7.17)$$

Damit sind alle Variablen der Lagrange'schen Gleichung 7.11 bekannt. Eingesetzt in diese ergibt sich die Bewegungsgleichung für die Amplituden:

$$M_l \ddot{\beta}_l + Z_l \dot{\beta}_l + C_l \beta_l = 0 \quad (7.18)$$

Dies ist die Differentialgleichung eines gedämpften harmonischen Oszillators deren Lösungen exponentiell abnehmende Schwingungen darstellen. Unter dem Einfluss des elektrischen Feldes im Multipolpotential der Paulfalle ϕ ergibt sich ein zusätzlicher Kraftterm, der in der Bewegungsgleichung berücksichtigt werden muss:

$$M_l \ddot{\beta}_l + Z_l \dot{\beta}_l + C_l \beta_l = C_l \beta_l^0 \cos(\omega t) \quad (7.19)$$

β_l^0 ist dabei die Gleichgewichtsdeformation des Tropfens, die durch das äußere Feld hervorgerufen wird:

$$\beta_l^0 = \frac{Q^2 (l+1) V_l(R_0)}{4\pi\sigma R_0^2 (l-1)(l+2-4X)} \quad (7.20)$$

Für die Berechnung der Gleichgewichtsdeformation muss beachtet werden, dass sich durch das äußere Feld auch die Ladungsdichte auf der Oberfläche verschiebt. Es wird dabei angenom-

men, dass die Relaxationszeit der Ladungen auf der Oberfläche sehr viel kleiner als die typische Schwingungsdauer des Tropfens ist. Damit kann zu einer gegebenen momentanen Feldverteilung und Tropfendeformation eine quasi-statische Oberflächenladungsverteilung berechnet werden. Die dazugehörige Berechnung kann im Anhang einer früheren Arbeit nachgeschlagen werden (Duft, 1999).

Gleichung 7.19 soll nun in eine dimensionslose Form gebracht werden. Mit den Transformationen:

$$\begin{aligned} 2\gamma &= Z_I/M_I \\ \omega_0^2 &= C_I/M_I \\ F_0/m &= C_I/M_I \cdot \beta_I^0 \end{aligned} \quad (7.21)$$

ergibt sich die Differentialgleichung des getriebenen harmonischen Oszillators:

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = F_0/m \cos(\omega t) \quad (7.22)$$

Mit dem Ansatz $x(t) = A \cdot \cos(\omega t + \phi)$ für die stationäre Lösung erhält man folgende Gleichung für die Amplitude der getriebenen Schwingung (Magnus und Popp, 1997):

$$A = \frac{F_0/m}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (2\gamma\omega)^2}} \quad (7.23)$$

In unserem Fall nimmt die Amplitude der Oberflächenschwingung die folgende Form an:

$$A = \frac{\frac{C_I}{M_I} \cdot \beta_I^0}{\sqrt{\left(\frac{C_I}{M_I} - \omega^2\right)^2 + \left(\frac{Z_I}{M_I} \omega\right)^2}} \quad (7.24)$$

Ebenso ergibt sich für den Phasenunterschied ϕ zwischen treibender Kraft und Oberflächenoszillation

$$\tan \phi = \frac{-2\gamma\omega}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (7.25)$$

mit den Transformationen (7.21) folgende Gleichung:

$$\tan \phi = \frac{-Z_I/M_I \cdot \omega}{C_I/M_I - \omega^2} \quad (7.26)$$

Mit Hilfe der Gleichungen 7.24 und 7.26 ist es möglich, die Amplitude der getriebenen Schwingungen als Funktion der Fissilität X des Tropfens, der Frequenz und der Stärke des äußeren Feldes zu berechnen. Wie schon im Kapitel 3 gezeigt wurde, handelt es sich bei dem elektrischen Feld der Ionenfalle um ein Quadrupolfeld, das die Anregung von Quadrupol-Schwingungen des Tropfens begünstigt.

In Abbildung 7.3 ist die nach Gleichung 7.24 berechnete Amplitude der $l = 2$ Quadrupolmode als Funktion des Radius und der Fissilität für einen verdampfenden Tropfen dargestellt (grüne

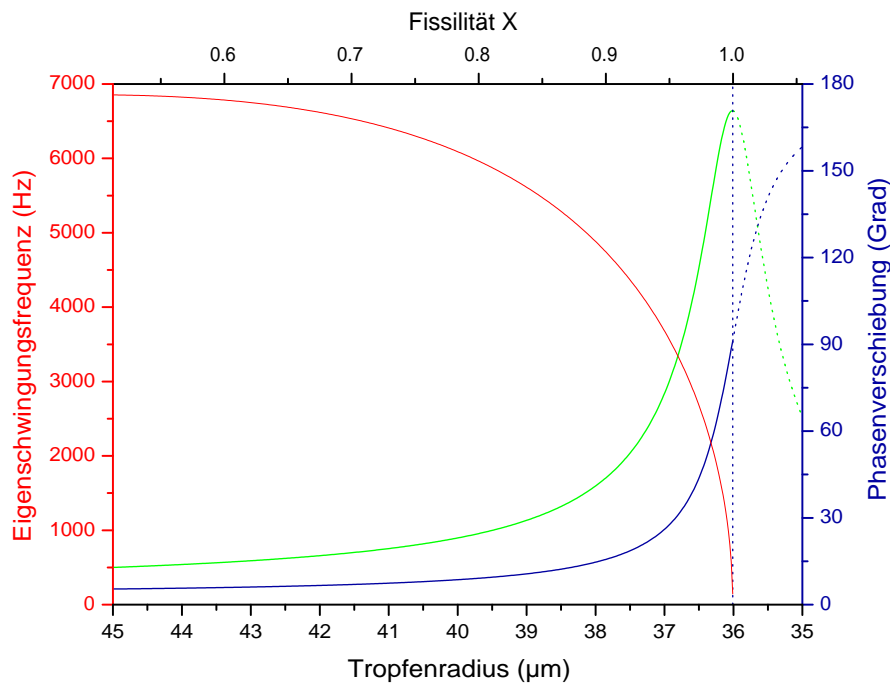


Abbildung 7.3: Berechnete Amplitude (grün), Phasenverschiebung (blau) zur antreibenden Kraft und Eigenfrequenz (rot) der quadrupolaren Oberflächenschwingung eines verdampfenden Glykoltropfens ($Q = 3.54 \text{ pC}$) als Funktion des Tropfenradius. Bei einem Tropfenradius von $36 \text{ }\mu\text{m}$ erreicht der Tropfen eine Fissilität von $X = 1$. Die Berechnungen erfolgten auf Grundlage des Modells von Hasse (1975).

Kurve)¹. Zusätzlich ist die Phasenverschiebung zwischen der Tropfenoszillation und der Phase des elektrischen Wechselfeldes aufgetragen (blaue Kurve, rechte Achse). Es zeigt sich, dass Amplitude und Phasenverschiebung für Werte von $X < 0.9$ nur gering von der Fissilität abhängig sind. Nähert sich die Fissilität des Tropfens durch Verdampfen allerdings dem Rayleigh-Limit ($X = 1$), so kann man ein starkes Anwachsen der Amplitude beobachten. Die Phasenverschiebung erreicht an dieser Stelle den Wert $\phi = 90^\circ$. Die Graphen beider Größen zeigen damit die für Resonanzkurven einer angetriebenen und gedämpften harmonischen Schwingung typische Form. Das resonanzhafte Verhalten wird sofort verständlich wenn man Antriebs- und Eigenfrequenz miteinander vergleicht. Die Eigenfrequenz des Tropfens nimmt mit Annäherung an $X = 1$ stark ab (Abb. 7.3, rote Kurve). Die Antriebsfrequenz entspricht der Frequenz der Paulfallen-Wechselspannung und ist konstant bei 300 Hz ². Resonanz tritt bei einem verdampfenden Tropfen in der Paulfalle also nur für nahe bei $X = 1$ liegende Werte der Fissilität auf, wobei sich in diesem Fall nicht die Anregungsfrequenz ω ändert, sondern die Resonanzfrequenz ω_0 des geladenen Tropfens.

¹ Für kleine Änderungen des Radius $\delta = \Delta R/R_0 \ll 1$ gilt mit Gleichung 7.9 für die Fissilität X :

$$X(R_0 + \Delta R)/X(R_0) = X(R_0(1 + \delta))/X(R_0) = 1 - 3\delta + 6\delta^2 - \dots \simeq (1 - 3\delta)$$

Für hinreichend kleine δ skaliert die Fissilität X annähernd linear mit der Tropfengröße. Der funktionelle Verlauf kann dementsprechend für einen qualitativen Vergleich im gleichen Diagramm dargestellt werden.

² typischer Frequenz-Bereich der Wechselspannung der Paul-Falle: $100 \dots 700 \text{ Hz}$.

Das hier beschriebene Modell der linearen Oberflächenschwingungen kann damit den Anstieg von Amplitude und die Phasenverschiebung zum anregenden Wechselfeld als Resonanzeffekt erklären, nicht aber die in Abbildung 7.7 erkennbare Asymmetrie der Schwingung kurz vor Erreichen der Coulomb-Instabilität. Die Asymmetrie deutet auf einen nichtlinearen Effekt hin, welcher im folgenden Abschnitt näher betrachtet werden soll.

7.2.3 Nichtlineare Oberflächenschwingungen

Die Rayleigh'sche Stabilitätsanalyse und die im vorigen Abschnitt vorgestellten Berechnungen zu angetriebenen Oberflächenschwingungen sind in ihrem Gültigkeitsbereich auf kleine Schwingungsamplituden beschränkt, d.h. es soll gelten $|\beta_l| \ll 1$. Um die in der Einleitung benannten asymmetrischen Schwingungen beschreiben zu können ist eine nicht-lineare Behandlung der Problematik erforderlich, wie sie für viskose ungeladene Tropfen (z.B. Basaran, 1992; Becker u.a., 1994) und für viskose geladene Tropfen (Belonozhko und Grigor'ev, 2000; Kang, 1993) durchgeführt wurde. Als günstig für die Berechnung der angeregten Oberflächenschwingungen in einer Quadrupolfalle erwies sich die Arbeit von Tsamopoulos u.a. (1985), die im Folgenden auf einen in der Paulfalle levitierten Tropfen angewendet werden soll. Für einen freien, nicht-viskosen und geladenen Tropfen konnten sie die Bewegungsgleichung der Auslenkung der Quadrupoldeformation der Tropfenoberfläche aufstellen:

$$\frac{d^2 A}{dT^2} = -kA + \frac{24}{7} A^2 \quad (7.27)$$

Mit der dimensionslosen Zeitvariablen $T = t/(\rho R_0^3/\sigma)^{1/2}$ und der Auslenkung der Bewegung $A(t) P_2 = \beta_2(t) Y_2$ bzw. $A = \sqrt{5/4\pi} \beta_2$. Gleichung 7.27 lässt sich leicht integrieren und es ergibt sich:

$$\frac{1}{2} (dA/dT)^2 + \frac{1}{2} kA^2 - \frac{8}{7} A^3 = C \quad (7.28)$$

mit C als Integrationskonstante. Betrachtet man A als Auslenkung eines Teilchens mit der relativen Masse 1, so beschreibt 7.28 die Bewegung dieses Teilchens in folgendem konservativen Potential $V(A)$:

$$V(A) = \frac{1}{2} kA^2 - \frac{8}{7} A^3 \quad (7.29)$$

Befindet sich das Teilchen anfangs in Ruhe, kann die Integrationskonstante aus der potentiellen Energie zum Anfangszeitpunkt berechnet werden: $C = V(A(0))$. In Abbildung 7.4 ist das Potential nach Gleichung 7.29 (blaue Kurve) als Funktion der Auslenkung A dargestellt. Es lassen sich daran einige interessante Eigenschaften ablesen. Bemerkenswert ist die einseitige Potentialbarriere für positive Auslenkungen A, die für einen Tropfen einer prolaten Deformation entsprechen. Dies bedeutet, dass stabile periodische Bewegungen um den Nullpunkt nur bis zu Auslenkungen von $A < 7k/24$ möglich sind. Für einen geladenen Tropfen bedeutet dies, dass eine Coulomb-Instabilität auch für Tropfenladungen unterhalb des Rayleigh-Limits ($k = 0$) stattfinden kann, vorausgesetzt der Tropfen wird zu Schwingungen angeregt oder anderweitig deformiert. Zusätzlich zur Potentialkurve ist in Abbildung 7.4 auch die numerisch mit Hilfe der Runge-Kutta-Methode berechnete Phasenraumkurve $A'(A)$ (rot) für einen Wert von $k = 4.2$ und einer Anfangsauslenkung von $A(0) = 1$ aufgetragen. Deutlich erkennbar ist die asymmetrische maximale Auslenkung

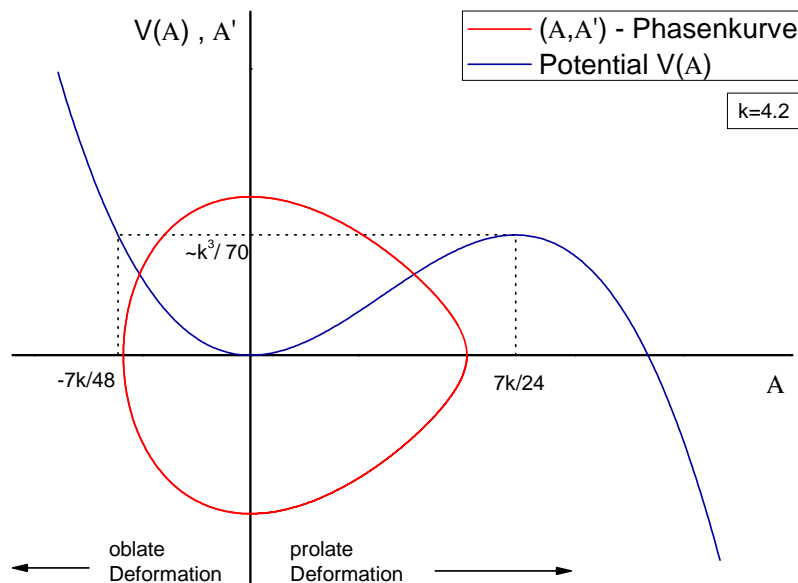


Abbildung 7.4: Potential $V(A)$ (blaue Kurve) nach Gleichung 7.29 als Funktion des Deformationsparameters A sowie die Phasenraumkurve einer simulierten Oszillation (A, A') (rot) für $k = 4.2$ und einer Anfangsamplitude von $A(0) = 1$. V und A' sind beide auf der Ordinate aufgetragen.

von prolater und oblater Deformation.

Abbildung 7.5 zeigt die stabilen Oszillationen der Auslenkung $A(T)$ für drei verschiedene Werte von k , jeweils für eine Anfangsauslenkung von $A(0) = 1$. Bei einem verdampfenden geladenen Tropfen verringert sich der Wert von k und nähert sich dem klassischen Rayleigh-Limit ($k = 0$). In der Abbildung ist zu erkennen, wie dabei die Periode der Schwingung zunimmt, bzw. sich die Eigenschwingungsfrequenz des Tropfens verringert, wie es auch nach dem linearen Modell zu erwarten ist. Gleichzeitig ist die Zeitspanne prolater Tropfendeformation länger verglichen mit der Zeitspanne oblater Deformation. Diese Asymmetrie wird größer, je mehr sich der Parameter k des verdampfenden Tropfens dem kritischen Wert von $k_c = 24/7 = 3.4286$ annähert, der bei einer Anfangsauslenkung von $A(0) = 1$ die untere Grenze von k für stabile periodische Oszillationen der Tropfenoberfläche markiert.

Diese Ergebnisse gilt es nun auf einen realen Tropfen in der elektrodynamischen Paulfalle zu übertragen, d.h. die Viskosität des Tropfens muss berücksichtigt werden und ebenso auch die Kopplung der Oberflächenoszillationen mit dem elektrischen Feld der Paulfalle. Dazu wird die Bewegungsgleichung 7.27 zuerst in eine analoge Form zur linearen Bewegungsgleichung 7.19 gebracht.

Gleichung 7.27 lässt sich in die schon im vorigen Abschnitt verwendeten Variablen transformieren. Dabei wird zugunsten der Übersichtlichkeit im Folgenden der Index $l = 2$ für alle

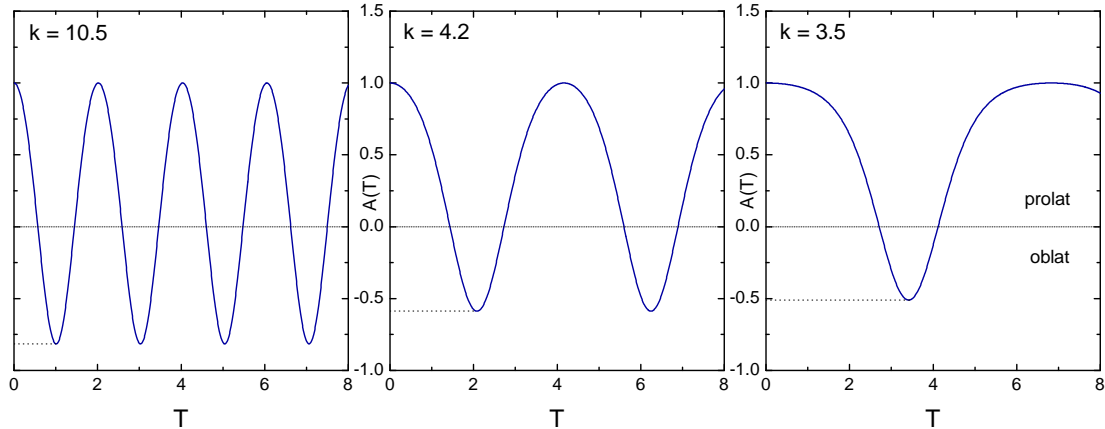


Abbildung 7.5: Zeitliche Entwicklung der Auslenkung $A(T)$ bei einer stabilen Oszillation der Tropfenoberfläche als Funktion der Zeit T für drei verschiedene Werte des Parameters k (Glg. 7.27) nach Tsamopoulos u.a. (1985).

Variablen unterdrückt. Es ergibt sich:

$$\frac{d^2\beta}{dt^2} = \left(\frac{\rho R_0^3}{\sigma}\right)^{-1} \left(-k\sqrt{\frac{4\pi}{5}}\beta + \frac{24}{7}\beta^2\right) \quad (7.30)$$

Für sehr kleine Schwingungsamplituden ($\beta \rightarrow 0$) muss diese Gleichung in die Lösung aus dem vorigen Abschnitt übergehen. Mit dieser Bedingung kann der Parameter k bestimmt werden zu:

$$k = \left(\frac{\rho R_0^3}{\sigma}\right) \cdot \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \cdot \frac{C}{M} \quad (7.31)$$

Durch Einführung der Konstanten $K = \frac{12}{7}\sigma R_0^2$ kann Gleichung 7.30 wie folgt geschrieben werden:

$$M\ddot{\beta} + C\beta - K\beta^2 = 0 \quad (7.32)$$

Im Vergleich mit der Schwingungsgleichung 7.18 tritt neben dem hier unberücksichtigten viskosen Reibungsterm zusätzlich ein in der Auslenkung β quadratischer Term auf. Die Bewegung der Oberfläche nach Gleichung 7.32 entspricht der Bewegung eines Massenpunktes der Masse 1 in einem konservativen Potential der Form:

$$V_{\text{pot}}(\beta) = \frac{C}{2M}\beta^2 - \frac{K}{3M}\beta^3 \quad (7.33)$$

Auslenkungen kleiner als ein kritischer Wert $\beta_{\text{krit}} = C/K$ führen zu stabilen Schwingungen. Wird die kritische Auslenkung überschritten, kommt es zu einem steten Anwachsen der Auslenkung und damit zu einer Coulomb-Instabilität des Tropfens, wobei die Instabilität immer in Richtung prolater Deformationen und nie in Richtung oblater Deformationen erfolgt. Diese Aussage kann auch als neue Stabilitätsgrenze interpretiert werden. Demnach wird die maximale Oberflächenladung eines Tropfens zusätzlich durch eine Deformation begrenzt. Mathematisch lässt sich das

so formulieren, dass zu einer gegebenen Auslenkung β die Fissilität des Tropfens den Wert

$$X < 1 - \frac{3}{7}\beta \quad (7.34)$$

nicht überschreiten kann. Für die Oberflächenladung gilt dann ein modifiziertes Rayleigh-Limit:

$$Q < Q_R \cdot \sqrt{1 - \frac{3}{7}\beta} \quad (7.35)$$

Diese Aussage ist eine Verallgemeinerung der Stabilitätsbedingung von Rayleigh auf einen achsensymmetrisch deformierten, geladenen Tropfen.

Unter Berücksichtigung der Viskosität und des äußeren Antriebs durch das Wechselfeld der Paulfalle kann die Bewegungsgleichung 7.32 vervollständigt werden:

$$M\ddot{\beta} + Z\dot{\beta} + C\beta - K\beta^2 = C\beta^0 \cos(\omega t) \quad (7.36)$$

Diese Differentialgleichung beschreibt die zeitliche Entwicklung der Auslenkung β der Quadrupol-Oberflächenmode eines viskosen, geladenen Tropfens im elektrischen Wechselfeld einer hyperbolisch geformten Paulfalle. Sie wurde numerisch mithilfe eines LabView-Programmes unter Ver-

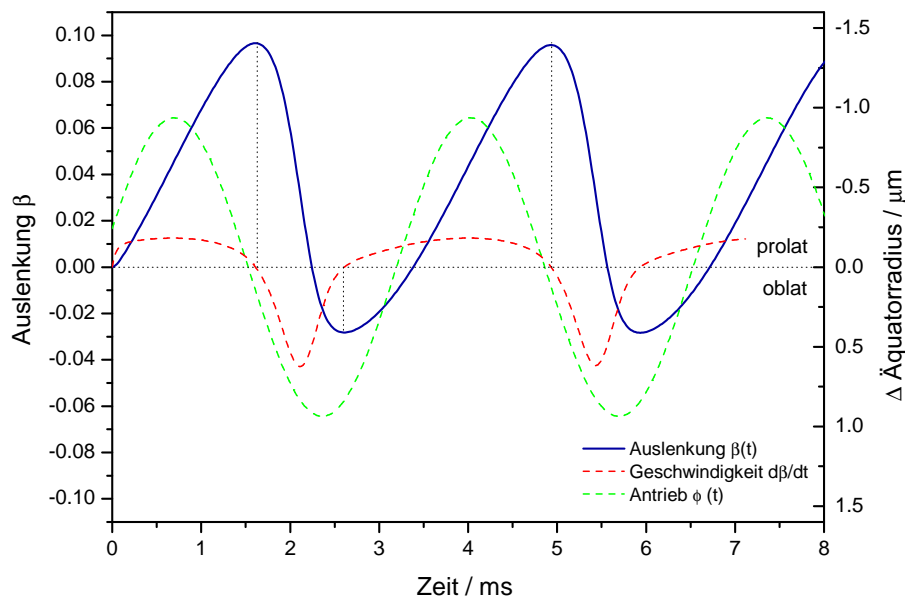


Abbildung 7.6: Auslenkung β (blau) und Geschwindigkeit $d\beta/dt$ (rot, unskaliert) der quadrupolaren Oberflächenmode einer durch das äußere elektrische Feld der Paulfalle angeregten Tropfenschwingung (Glg. 7.36 numerisch gelöst). Tropfenparameter: $R = 45.95 \mu\text{m}$; $Q = 5.0 \text{ pC}$; $X = 0.96$; Viskosität und Oberflächenspannung eines Glykoltropfens bei einer Temperatur von $T = 50 \text{ C}$. Fallenparameter: Fallenradius $r_0 = 5 \text{ mm}$; $U = 2000 \text{ V}$; $f = 300 \text{ Hz}$; Zusätzlich aufgetragen ist die Phase des äußeren Feldes (grün, unskaliert).

wendung der Runge-Kutta-Methode vierter Ordnung für einen bis an die Grenze des Stabilitätsbereiches aufgeladenen Glykoltropfen gelöst ($\eta = 7.2 \text{ mPas}$; $\sigma = 48 \text{ mN/m}$; $\rho = 1.11 \text{ g/cm}^3$; $R = 45.95 \mu\text{m}$; $Q = 5.0 \text{ pC}$; $X = 0.96$). Die berechnete Auslenkung β und ihre zeitliche Ableitung $d\beta/dt$ sind in Abbildung 7.6 als Funktion der Zeit aufgetragen. Zur Anschauung ist zusätzlich die

Phase des äußeren elektrischen Wechselfeldes dargestellt. Im Vergleich mit der Schwingung im freien, nicht-viskosen Fall (siehe Abb. 7.5 $k=3.5$) werden einige Unterschiede deutlich. Während einer Schwingungsperiode ist der Tropfen nahezu 66% der Zeit prolater deformiert, und nur 35% der Zeit oblat. Beide Umkehrpunkte der Schwingung zeigen eine unterschiedliche Phasenverschiebung zu den entsprechenden Umkehrpunkten des äußeren Wechselfeldes. Der Übergang von maximal prolater Auslenkung zu maximal oblater Auslenkung erfolgt innerhalb von 0.96 ms und damit 2.4 mal schneller, als der umgekehrte Übergang von oblat nach prolater.

7.3 Durchführung des Experiments

Für das Experiment zur Untersuchung der Coulomb-Instabilität flüssiger Tropfen wurde eine hyperbolische Falle des Achteck-Typs verwendet. Der Vorteil dieser Falle für dieses Experiment liegt zum einen in der höheren Symmetrie der Fallenelektroden und zum anderen in der Verfügbarkeit eines optischen Ports im Bereich des 90° Streuwinkels. Das Streulicht in diesem Winkelbereich hat einen geringeren Offset bei gleichzeitig hoher Amplitudenmodulation im Vergleich zu anderen Streuwinkeln.

Im Ablauf eines typischen Experiments wurde erst ein Tropfen auf herkömmliche Weise in der Falle eingefangen, und nach Aktivierung der automatischen Höhenkontrolle in das Zentrum der Falle gebracht. Das vom Tropfen gestreute Licht im Bereich von ca. 79 bis 101 Grad wurde über eine Linse auf eine Photodiode mit einer typischen Anstiegszeit von $50 \mu\text{s}$ abgebildet (siehe Abb. 4.5). Das Signal der Photodiode wurde mit einem Digital-Oszilloskop (Lecroy 9361) aufgezeichnet, wobei die Erfassung der Messwerte synchron zur Wechselspannung der Paulfalle erfolgte. Der erfasste Zeitbereich wurde immer so gewählt, dass mindestens anderthalb bis maximal zwei Perioden der Wechselspannung aufgenommen wurden. Die erhaltenen Zeitreihen wurden dann vom Digital-Oszilloskop über GPIB-Interface-Bus auf den Computer übertragen. Die recht geringe Übertragungsrate des GPIB-Interface begrenzte die maximale Aufnahme Frequenz bei dieser Methode auf ca. 0.8 Hz.

Die Abbildungen 7.7 b) bis k) zeigen exemplarisch die im Experiment gemessene Intensität des gestreuten Lichts eines langsam verdampfenden Glykoltropfens im Vergleich zur Phase der Wechselspannung der Paulfalle (Abb. 7.7 a) zu verschiedenen Zeitpunkten vor einer Coulomb-Instabilität. Bei genauerer Betrachtung ist zu erkennen, dass das Tropfenstreulicht mit der Frequenz der Wechselspannung der Paulfalle und mit einer zweiten, höheren Frequenz moduliert ist. Die Modulation des Streulichts mit der Frequenz der Wechselspannung lässt sich dadurch erklären, dass das zeitlich periodische Wechselfeld der Paulfalle den geladenen Tropfen zu Oberflächenschwingungen anregt, wobei eine periodische Änderung der Tropfenform sich in einer periodischen Änderung des Tropfenstreulichts äußert. Da flüssige, mikrometergroße Tropfen Resonatoren hoher Güte darstellen, können auch Schwingungsamplituden, die nur Bruchteile der Wellenlänge des Laserlichts betragen, im Streulicht des Tropfens detektiert werden. Bei geringen Schwingungsamplituden können die Umkehrpunkte der Schwingung anhand der Spiegelsymmetrie des Streulichtsignals, die bei den Umkehrpunkten auftreten muss, identifiziert werden.

Bei fortschreitendem Verdampfen des Tropfens nähert sich dieser der Stabilitätsgrenze und durchläuft schliesslich eine Coulomb-Instabilität. Letztere ist in diesen Momentaufnahmen der

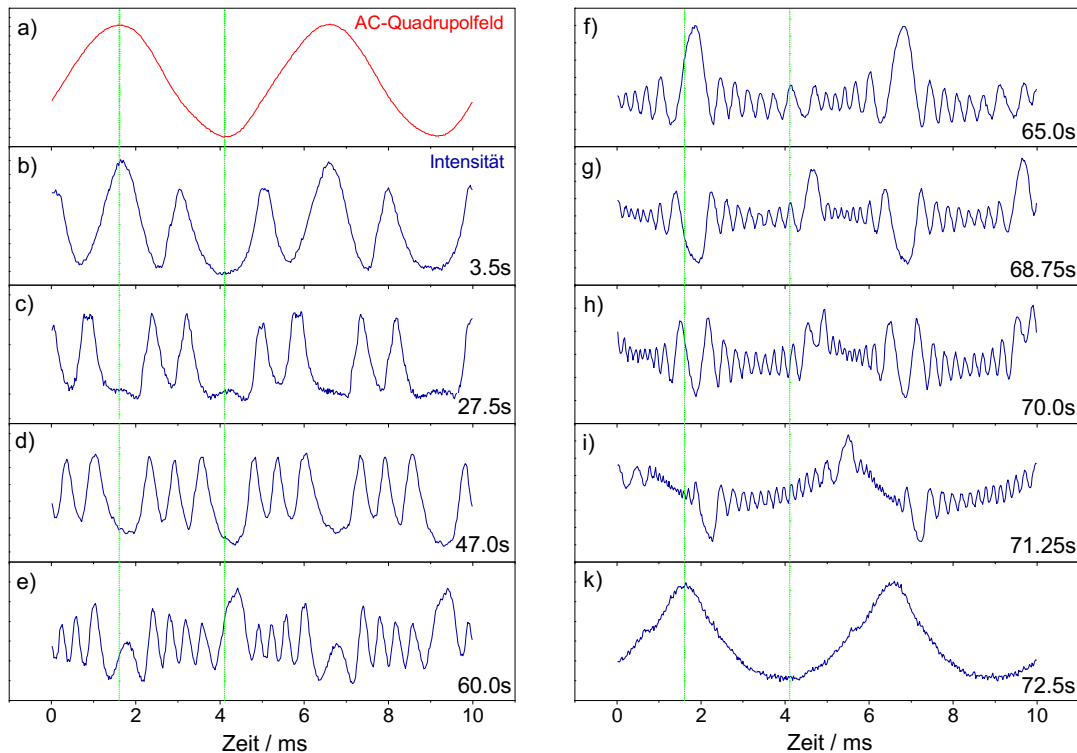


Abbildung 7.7: Relative Intensität des gestreuten Lichtes eines verdampfenden Glykoltropfens bei Annäherung an eine Coulomb-Instabilität (b-i). Zum Vergleich sind ebenfalls die Intensität des gestreuten Lichtes nach der Coulomb-Instabilität (k) und die Phase der Paulfallen-Wechselspannung (a) dargestellt.

Streulichtintensität nicht aufgelöst und erfolgte ca. 72 Sekunden nach Beginn der Messung. In Abbildung 7.7 i) ist gut zu erkennen, dass die Oberflächenschwingung stark asymmetrisch wird, wenn der Tropfen die Stabilitätsgrenze erreicht. Diese Asymmetrie deutet auf eine nicht-lineare Schwingung der Tropfenoberfläche hin. Nach der Coulomb-Instabilität verringern sich Schwingungsamplitude und Phasenverschiebung zum äußeren Wechselfeld der Paulfalle dramatisch, was darauf hindeutet, dass sich die Eigenschwingungsfrequenz der Oberflächenschwingungen nicht mehr in Resonanz mit dem Wechselfeld der Falle befindet.

Gleichzeitig zur Streulichtintensität als Funktion der Zeit wurde auch ein einzelnes Winkelspektrum für die Größenbestimmung aufgenommen. Dies geschah immer kurz nach der Coulomb-Instabilität, da die Tropfenoberfläche kurz vor der Instabilität zu Schwingungen angeregt ist und damit die Information in dem für die Größenbestimmung notwendigen Winkelspektrum durch Mittelung zerstört wird. Dies kann verhindert werden, indem der Detektor, der das Winkelspektrum aufnimmt, mit wesentlich höherer Frequenz als der Frequenz des Paulfallenwechselfeldes ausgelesen wird. Direkt nach der Coulomb-Instabilität ist die Amplitude der Tropfenschwingung allerdings wieder so gering, dass die Mittelung durch die relativ lange Auslesezeit des CCD-Detektors das Winkelspektrum nicht zerstört. Gleichzeitig verliert der Tropfen durch die Instabilität nur einen verschwindend kleinen Teil seiner Masse ($\delta m < 0.5\%$), so dass der systematische Fehler durch Aufnahme des Winkelspektrums direkt nach der Coulomb-Instabilität als vernachlässigbar ange-

nommen werden kann.

Für den Vergleich der Streulichtmessungen mit der Theorie ist es nun notwendig, die gemessenen Änderungen im Streulicht in Änderungen der Tropfenform zu übertragen.

7.3.1 Berechnung der Schwingungsamplitude aus Lichtstremessungen

Mit Hilfe des bereits vorgestellten Modells der optisch-äquivalenten Kugel (siehe Abschnitt 3.3) kann einer Änderung im Streulicht eines schwingenden Tropfens eine Änderung im äquatorialen Radius des Tropfens zugeordnet werden. Zur Bestimmung der tatsächlichen Schwingungsamplitude muss dazu vorerst die Änderung des Tropfenstreulichts in geeigneter Form parametrisiert werden. Dazu wird die Zeitreihe $I(t)$ eines Tropfens berechnet, dessen Äquator-Radius anharmonisch mit dem Wechselfeld oszilliert¹:

$$R_{\text{Äqu.}}(t) = R_0 [a_1 \cos(\omega t + \phi_1) + a_2 \cos(2\omega t + \phi_2)] \quad (7.37)$$

Durch Variation der Amplituden a_1 und a_2 , sowie der Phasen ϕ_1 und ϕ_2 kann die über den zeitabhängigen Äquatorradius berechnete Intensität an die gemessene Streuintensität angepasst werden.

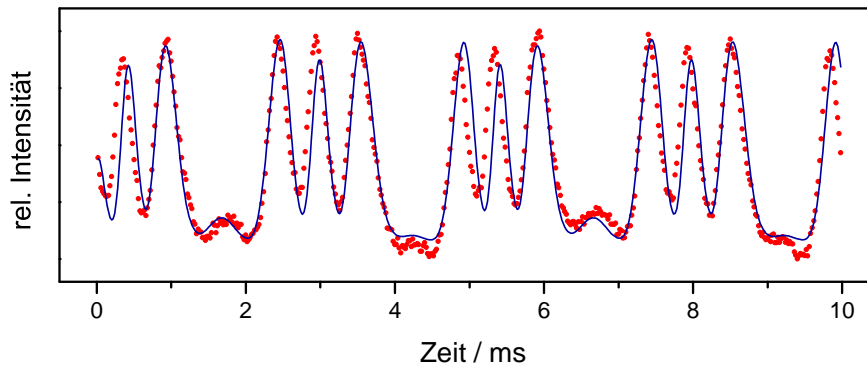


Abbildung 7.8: Modulierte Streuintensität durch periodische Oszillation des äquatorialen Radius. Messwerte (Kreise) und Simulation (Linie).

Das Resultat ist beispielhaft in Abbildung 7.8 für einen mit geringer Amplitude schwingenden Tropfen gezeigt (Vergleich Abb. 7.7d). Aufgetragen sind gemessene (Kreise) und berechnete (Linie) Streuintensität für zwei Perioden der Paulfallen-Wechselspannung. Aus den optimalen Amplituden (a_1 , a_2) und Phasen (ϕ_1 , ϕ_2) kann die Schwingungsweite und die Phasenverschiebungen von prolatem und oblatem Umkehrpunkt des Tropfens berechnet werden. Der Äquatorradius und die Auslenkung in Einheiten der Kugelflächenfunktion sind dabei über folgende Beziehung miteinander verknüpft:

$$R_{\text{Äqu.}} = R_0 \left[1 - \beta \sqrt{5/16\pi} \right] \quad (7.38)$$

¹ Als Zeitreihe eines Tropfens wird die winkelintegrierte Intensität des Tropfenstreulichts als Funktion der Zeit bezeichnet. In den meisten experimentellen Situationen verändert sich das Tropfenstreulicht dabei durch Änderungen der Tropfengröße, z.B. durch Verdampfen des Tropfens (siehe auch Abb. 3.5). In der hier beschriebenen Situation wird die Änderung des Streulichts durch die periodische Tropfendehnung hervorgerufen.

Der interessanteste Bereich für die Analyse der Nichtlinearität der Tropfenschwingung liegt direkt vor dem Erreichen des Rayleigh-Limits. Um die zeitliche Auflösung der Photodiode und des Digital-Oszilloskops optimal auszunutzen und möglichst viele Details des Streulichts vor der Coulomb-Instabilität des Tropfens aufzunehmen, wurde das Oszilloskop im Einzel-Trigger-Modus bei höchster Sample-Rate betrieben und auf die Instabilität des Tropfens getriggert. Dabei kam der Umstand zugute, dass die Intensität des Streulichts einen ausgeprägten Anstieg bei einer Coulomb-Instabilität zeigt. Der gesamte aufgenommene Zeitbereich vor der Instabilität wurde dabei entweder mit 500 ms oder mit 1 s gewählt.

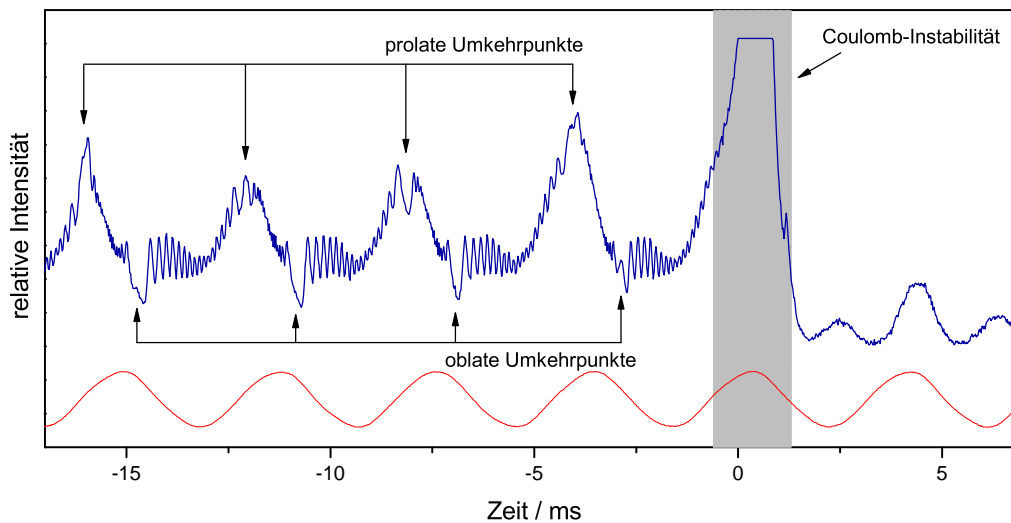


Abbildung 7.9: Intensität des gestreuten Lichtes eines Tropfens und Phase der Wechselspannung bei Durchlaufen einer Coulomb-Instabilität (Letzte 25 ms von insgesamt 500 ms).

Abbildung 7.9 zeigt einen Ausschnitt des aufgenommenen Streulichts (blau) bei Erreichen der Coulomb-Instabilität. Die Dauer der gesamten Aufnahme betrug 500 ms, im Diagramm dargestellt sind der Übersichtlichkeit halber nur 25 ms. Zum Vergleich ist gleichzeitig auch die Phase des Paulfallenwechselfeldes aufgetragen (rot). Der grau schattierte Bereich markiert den Zeitbereich von 2 ms in welchem die Coulomb-Instabilität stattfand. Die Streulichtintensität wurde wie im vorigen Abschnitt beschrieben ausgewertet und die erhaltenen Schwingungsweiten und Phasenverschiebungen analysiert.

7.4 Auswertung und Ergebnisse

Abbildung 7.10 zeigt Schwingungsweite und Phasenverschiebung für vier verschiedene verdampfende Tropfen bei Annäherung an eine Coulomb-Instabilität, wobei der Zeitpunkt für letztere jeweils durch eine senkrechte gepunktete Linie angedeutet ist. Die waagerechten gepunkteten Linien zeigen die über numerische Lösung von Gleichung 7.36 berechneten maximalen Schwingungsweiten und Phasenverschiebungen an. Um eine Vorstellung für die Stärke der Dämpfung der Tropfenoszillation zu erhalten kann ausgehend von der linearen, gedämpften Schwingungs-

gleichung 7.18 das Dämpfungsmaß D berechnet werden¹.

Tropfen A

Betrachtet man zunächst Tropfen A, so fällt sofort die stark ansteigende Schwingungsweite (linke Seite, rote Dreiecke) kurz vor Erreichen der Instabilität auf. Aufgrund der großen Schwingungsweite und der begrenzten Zeitauflösung der Fotodiode konnten in den letzten Schwingungsperioden vor der Instabilität keine Schwingungsweiten mehr bestimmt werden. Um die Entwicklung der Messpunkte bis zur Instabilität zu verdeutlichen wurde eine doppelt-exponentielle Kurve in die Datenpunkte angepasst (durchgezogene rote Linie). Aus dieser Kurve kann die Schwingungsweite direkt vor Erreichen der Instabilität abgeschätzt werden. Die Phasenverschiebung des prolaten Umkehrpunktes (rechte Seite, blaue Quadrate) steigt kurz vor der Instabilität rasant an, wogegen sich die Phase des oblaten Umkehrpunktes (rechte Seite, grüne Quadrate) nur unwesentlich ändert, was einer deutlich asymmetrischen Schwingung entspricht.

Tropfen B

Noch deutlicher wird dies bei Tropfen B. Die von 2.4 kV auf 5.0 kV erhöhte Amplitude der Wechselspannung und durch die im Vergleich zu Tropfen A geringere Umgebungstemperatur bedingte höhere Viskosität ergeben zusammen eine um ca. 1.5 erhöhte Schwingungsweite. Die niedrigere Temperatur von 53°C führt zusätzlich zu einer geringeren Verdampfungsgeschwindigkeit und damit zur Aufnahme eines verkürzten Ausschnittes der Resonanzkurve bei gleichem Zeitfenster. Aus diesem Grund setzt die Schwingungsweite zur Zeit $t = 0$ ms bereits bei einem Wert von ca. 0.55 μm ein. Die Phasenverschiebungen für Tropfen B können auf gleiche Weise interpretiert werden: Aufgrund der verlangsamtten Verdampfungsrates ist der Tropfen bei $t = 0$ ms näher an der Instabilität. Der prolate Umkehrpunkt erreicht dabei eine Phasenverschiebung von 112°. Durch die effektiv höhere zeitliche Auflösung im Bereich vor der Instabilität kann man jetzt auch ein deutliches Ansteigen der Phasenverschiebung des oblaten Umkehrpunktes erkennen.

Tropfen C

Tropfen C wurde bei einer Temperatur von 48°C gemessen, wobei allerdings andere Parameter, wie Amplitude der Wechselspannung und Tropfengröße annähernd konstant blieben, so dass die Schwingungsweite der Oszillation kurz vor der Instabilität wieder annähernd gleich ist. Das resonanzhafte Verhalten der Tropfenschwingungen ist durch die niedrigere Temperatur und die damit weiter ansteigende Überdämpfung nicht mehr in der Schwingungsweite erkennbar. Im Diagramm der Phasenverschiebungen ist dagegen jetzt auch sehr gut das Ansteigen der Phasenverschiebung des oblaten Umkehrpunktes zu beobachten. Sie erreicht einen Wert von ca. 71°.

Tropfen D

Die Messung bei der niedrigsten Temperatur (37°C) erfolgte an einem Tropfen mit einem wesentlich kleineren Radius von 29 μm . Aufgrund der geringen Verdampfungsgeschwindigkeit wurde die Messung auch über den doppelten Zeitbereich von 1 s durchgeführt. Die

¹ Das Dämpfungsmaß nimmt folgende Form an: $D = Z_l/2\sqrt{C_l M_l}$. Für die Schwingung können drei Fälle unterschieden werden (Magnus und Popp, 1997): $0 < D < 1$ gedämpfte Schwingung; $D = 1$ aperiodischer Grenzfall; $D > 1$ Kriechfall

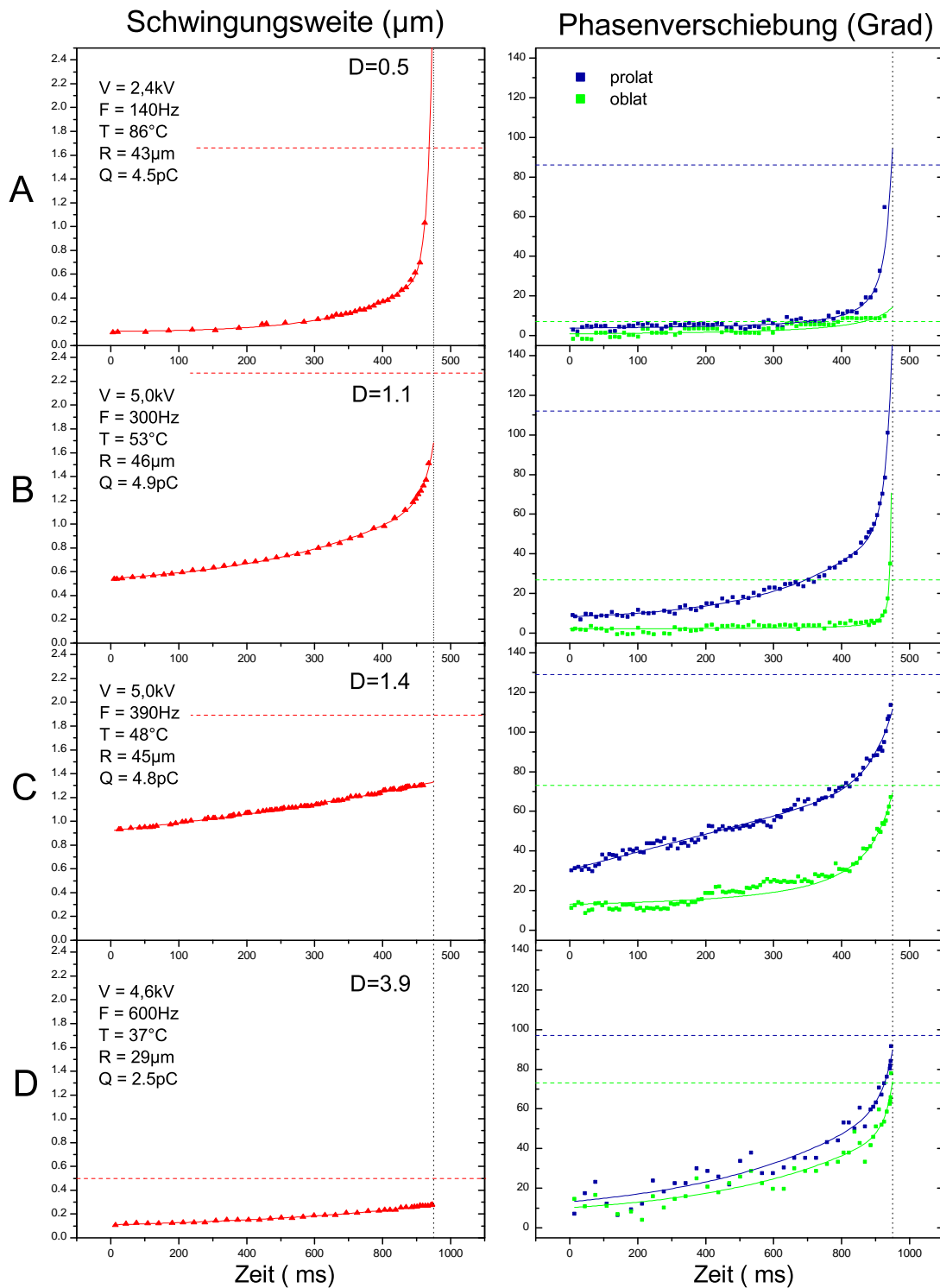


Abbildung 7.10: Gemessene Schwingungswerten (Dreiecke) und Phasenverschiebungen (Quadrate) als Funktion der Zeit für vier verschiedene Tropfen (A-D). Senkrechte Linien: Zeitpunkt der Coulomb-Instabilität. Waagerechte Linien: Maximale Werte berechnet durch numerische Lösung der Differentialgleichung 7.36. Weitere Erläuterungen im Text.

Schwingungsweite vor der Instabilität ist mit $0.28 \mu\text{m}$ geringer als bei den Tropfen A bis C. Auch hier ist wieder kein Resonanzverhalten in der Schwingungsweite zu erkennen. Die Kurven für die Phasenverschiebung beider Umkehrpunkte steigen annähernd gleichzeitig bis zu Werten zwischen 70° und 90° an.

7.4.1 Diskussion der Ergebnisse

Wie zu erwarten tritt für kleine Schwingungsweiten keine Asymmetrie in den Oszillationen der Tropfen auf. Dies zeigt sich bei Tropfen A (bis 400 ms) und bei Tropfen D (über die ganze Messung). Damit kann eine obere Grenze für die Gültigkeit einer Bewegungsgleichung auf Basis einer linearisierten Navier-Stokes-Gleichung angegeben werden. Diese Grenze liegt bei einer Schwingungsamplitude von ca. 1% des Tropfenradius.

Nähert sich die Schwingungsweite, bzw. überschreitet sie diese Grenze, so steigt die Phasenverschiebung des prolaten Umkehrpunktes stark an. Sie ist damit ein Ausdruck der Nicht-Linearität der Oberflächenschwingung. Die Phasenverschiebung des oblaten Umkehrpunktes ist im Gegensatz dazu ein Ausdruck für die Resonanz von Eigenschwingungsfrequenz des Tropfens und der Frequenz des Paulfallen-Wechselfeldes.

Die durch numerische Lösung der Bewegungsgleichung 7.36 erhaltenen maximalen Schwingungsweiten sind in Abbildung 7.10 als waagerechte Linien eingetragen und ihre Zahlenwerte in Tabelle 7.1 ersichtlich. Sie liegen nahe bei den gemessenen Schwingungsweiten, überschätzen diese aber in drei von vier Fällen. Die Phasenverschiebungen werden dagegen sehr gut durch die numerisch berechneten wiedergegeben.

Tropfen	D	Fissilität		Schwingungsweite		Phasenverschiebung			
		Num.	X_β	Num.	Mess.	prolat		oblat	
						Num.	Mess.	Num.	Mess.
A	0.5	.965	.937	$1.67 \mu\text{m}$	$2.00 \mu\text{m}$	86°	92°	7°	11°
B	1.1	.955	.944	$2.27 \mu\text{m}$	$1.90 \mu\text{m}$	112°	123°	27°	39°
C	1.4	.962	.960	$1.89 \mu\text{m}$	$1.32 \mu\text{m}$	129°	118°	73°	69°
D	3.9	.984	.987	$0.50 \mu\text{m}$	$0.28 \mu\text{m}$	97°	88°	81°	74°

Tabelle 7.1: Vergleich der maximalen Werte von Schwingungsweite und Phasenverschiebung des numerischen Modells (Num.) mit den im Experiment gemessenen Werten (Mess.). Desweiteren ist für jeden Tropfen das Dämpfungsmaß (D) für den Bereich linearer Schwingungen, sowie die Fissilität im Moment der Coulomb-Instabilität im Vergleich zur maximal möglichen Fissilität X_β nach Gleichung 7.35 dargestellt.

Die numerisch erhaltenen Fissilitäten im Moment der Coulomb-Instabilität sind ebenfalls in Tabelle 7.1 aufgelistet. Parallel dazu wurden die Werte des auslenkungsbegrenzten Stabilitätsgrenze X_β (Glg. 7.35) berechnet. Bis auf Tropfen A stimmen beide Fissilitätsgrenzen sehr gut überein.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit dem Aufbau eines Systems zur Untersuchung einzelner atmosphärischer Partikel in einer Paulfalle. Dazu wurden zwei elektrodynamische Levitatoren mit hyperbolisch geformten Elektroden und eine dazugehörige Vakuumkammer zur thermischen Isolierung entworfen und aufgebaut. In Kombination mit der Vakuumkammer konnte die Temperatur der Fallen und damit die Umgebungstemperatur der levitierten Partikel in einem Temperaturbereich von -107°C bis $+90^{\circ}\text{C}$ gewählt werden. Über einen separaten Gaseinlass können Druck und Gaszusammensetzung in der direkten Umgebung des zu untersuchenden Probenpartikels variiert und somit definierte atmosphärische Bedingungen geschaffen werden. Die kompakt konstruierte Vakuumkammer besaß eine maximale Höhe von 4 cm und eignete sich damit für Untersuchungen einzelner levitierter Partikel im Fokus eines Mikroskops (Müller, 2003; Rzesanke, 2005). Zusätzlich zur Achteck-Falle wurde ein zweiter Typ einer hyperbolisch geformten Falle entwickelt, der eine direkte Beobachtung von Winkelspektren levitierter Partikel im Winkelbereich von ca. 90 bis 160 Grad ermöglicht. Im Vergleich zu den bisher in der Arbeitsgruppe genutzten elektrodynamischen Doppelringfallen konnten durch Verwendung der Paulfallen mit hyperbolischem Elektrodendesign die Einfangeigenschaften und die thermische Homogenität in der Umgebung des Tropfens verbessert werden.

Mit dem aufgebauten System wurden im Zuge dieser Arbeit Experimente zu drei verschiedenen Fragestellungen durchgeführt:

Brechungsindex superkritischer Lösungen

Unter Verwendung des elektrodynamischen Levitators des Regenbogentyps gelang es, eine neue Methode zur Bestimmung des Brechungsindex von flüssigen, elektrisch geladenen Partikeln zu entwickeln. Die Methode basiert auf der Messung des Winkelabstandes der Maxima von Regenbogen erster und zweiter Ordnung. Unter Ausnutzung der besonderen Eigenschaft der berührungslosen Speicherung geladener Partikel in einer Paulfalle wurde der Brechungsindex von stark unterkühlten Wassertropfen bestimmt. Dabei wurde der Brechungsindex von Wasser erstmals im Temperaturbereich von -16°C bis -36.5°C gemessen. Die Messwerte bei höheren Temperaturen konnten mit Werten aus der Literatur verglichen werden wobei eine sehr gute Übereinstimmung festgestellt wurde.

Gefrierverhalten unterkühlter Wolkentropfen

Zur Untersuchung des Gefrierhaltens von stark unterkühlten Wassertropfen hinsichtlich einer möglichen Oberflächen-aktivierten Nukleation wurden die Nukleationsraten zweier unterschiedlicher Größenklassen ($r_1 = 19 \mu\text{m}$ und $r_2 = 49 \mu\text{m}$) von Wassertropfen bei einer Temperatur von -36.1°C gemessen. Die Auswertung der erhaltenen Nukleationsraten lieferte im Sinne einer Volumen-proportionalen Nukleationsrate schlüssige Ergebnisse, wobei kein Einfluss der Oberfläche auf das Gefrieren unterkühlter Wassertropfen größer als $1 \mu\text{m}$ im Radius festgestellt werden konnte. Für kleinere Tropfen sollte allerdings eine mögliche Oberflächen-aktivierte Nukleationsrate in Betracht gezogen werden.

Die Messung der Nukleationsrate an einzeln levitierten unterkühlten Wassertropfen in einer Paulfalle ist ein hochpräzises Messverfahren. Im Vergleich mit Wolkenkammerexperimenten ist die Temperatur des levitierten Partikels genauer definiert und unterliegt geringeren Schwankungen. Es liegt deshalb nahe, die Gefriermessungen auch auf kleinere Tropfengrößen zu erweitern und die Präzision der Methode auszunutzen. Wolkentropfen können mit dem vorhandenen System bis zu einem Radius von $1 \mu\text{m}$ in der Paulfalle levitiert und ihr Gefrieren detektiert werden. Problematisch gestaltet sich nur die Erzeugung derart kleiner Wassertropfen. Wie von [Chen und Basaran \(2002\)](#) gezeigt können dazu auch die vorhandenen Injektoren unter Verwendung modifizierter Pulsformen zur Erzeugung kleinster Wassertropfen genutzt werden.

Coulomb-Instabilität hochgeladener flüssiger Tropfen

Im dritten Experiment wurde das nichtlineare falleninduzierte Schwingungsverhalten flüssiger Tropfen bei Erreichen einer ladungsbedingten Instabilität untersucht. Dazu wurden einzelne hochgeladene Tropfen aus Ethylenglykol in der Paulfalle des Achtecktyps levitiert und die zeitabhängige Auslenkung der falleninduzierten Schwingungen der Tropfenoberfläche während des Verdampfens der Tropfen mit Hilfe der elastischen Lichtstreuung gemessen. Die Analyse der nichtlinearen Schwingungen erfolgte mithilfe der numerisch gelösten Schwingungsgleichung und bestätigte die von Lord Rayleigh 1882 postulierte Stabilitätsgrenze ($X = 1$) für sehr kleine Schwingungsamplituden ($\beta \ll 1$). Für den Fall moderater Schwingungen ($\beta \leq 1$) ergab die Analyse eine Modifizierung des Stabilitätslimits. Demnach kann die Fissilität X eines flüssigen, elektrisch geladenen und ellipsoidal verformten Tropfens den Wert $X_\beta = 1 - 3/7\beta$ nicht übersteigen.

Für zukünftige Experimente ergeben sich einige interessante Fragen. Die Coulomb-Instabilität geladener flüssiger Tropfen ist einer der wenigen Prozesse, die die Teilung einer Flüssigkeitsprobe im Mikrometer-Größenbereich ermöglichen. Dies wird bereits beim Elektrospray-Verfahren dazu genutzt, feinste geladene Partikel und Moleküle zu erzeugen. Von Interesse ist dabei, aus welchen Bereichen des ursprünglichen Tropfens die Flüssigkeit der Tochtertropfen entstammt. Diese Frage könnte durch das Studium der Coulomb-Instabilität mehrphasiger Tropfen in der Paulfalle ([Wender, 2007](#)) gelöst werden. Dies könnte unterstützt werden durch die Verwendung von Fluoreszenzfarbstoffen oder durch die Kopplung der Paulfalle mit einem Massenspektrometer. Desweiteren berichteten [Li u.a. \(2005\)](#) kürzlich von relativ hohen Masseverlusten bei Messungen zur Coulomb-Instabilität in ihrem Levitationsapparat. Die gemessenen Masseverluste betragen bei Tropfen aus Diethylphthalat $\Delta m/m_0 = (2.28 \pm 0.45)\%$ und Hexadekan $\Delta m/m_0 = (1.48 \pm 0.37)\%$ und wurden der hohen Viskosität dieser Flüssigkeiten zugeschrieben. Die Autoren vermuteten,

dass für solche Flüssigkeiten zwischen 2 bis 3 Tochtertropfen bei einer Coulomb-Instabilität generiert werden. Die Aufspaltung eines Tropfens in nur wenige Tochtertropfen, sowie die noch ungeklärten Unterschiede im Verhalten positiv und negativ geladener Tropfen ([Österreicher, 2004](#); [Müller, 2010](#)) könnten durch die Verwendung hochviskoser Flüssigkeiten geklärt werden.

Ausblick

Das entwickelte System aus einer elektrodynamischen Paulfalle mit hyperbolischer Elektrodenkonfiguration in einer Vakuumkammer hat sich hervorragend zur Speicherung und Untersuchung geladener atmosphärischer Partikel bewährt. Die Möglichkeiten dieser Technik können allerdings noch erweitert werden. Im Folgenden werden weitere Vorschläge dazu dargelegt:

- Die zwischen den hyperbolischen Elektroden der Paulfalle angebrachten Isolatorscheiben können durch entsprechend geformte Peltierelemente ersetzt werden. Dies würde die Erzeugung eines definierten Temperaturgradienten in der Falle ermöglichen. Bei einem entsprechenden Fluss von Wasserdampf-gesättigter Luft durch die Falle kann durch den Temperaturgradienten in der Falle eine Wasserdampf-Übersättigung erzeugt werden. Dies würde die Untersuchung von Kondensationsprozessen an einzelnen flüssigen oder gefrorenen Wolkenpartikeln ermöglichen.
- Generell eignet sich die Levitationstechnik zur Untersuchung von Phasenübergängen aus überkritischen Zuständen. In das Interesse der Atmosphärenphysik sind kürzlich Aerosole in glasartigen Zuständen gerückt ([Murray u.a., 2010](#)). Die Eigenschaften solcher glasartigen Wolkenpartikeln könnten an einzelnen levitierten Partikeln in der gekühlten Paulfalle studiert werden.
- Die vertikalen Öffnungen in Boden- und Deckelektrode der Paulfalle können für ein vertikales Luftströmungssystem verwendet werden. Dies ermöglicht die Untersuchung einiger Prozesse, die im Experiment bisher nicht zweifelsfrei geklärt werden konnten. Dazu gehört zum Beispiel die Koagulation von Wolkentropfen mit Aerosolpartikeln sowie die Nukleationseffizienz von eis-aktiven Partikeln die durch Koagulation in Kontakt mit flüssigen unterkühlten Wolkenpartikeln gelangen.

Literaturverzeichnis

- Airy, George B. (1838) *On the intensity of light in the neighbourhood of a caustic*, Transactions of the Cambridge Philosophical Society 6, p.379-402
- Andrews, David G. (2000) *An Introduction to Atmospheric Physics*, Cambridge University Press
- Anhalt, Klaus (2001) *Laboruntersuchungen zum Gefrierverhalten unterkühlter, einzeln levitierter Wassertröpfchen*, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin
- Basaran, Osman A. (1992) *Nonlinear oscillation of viscous liquid drops*, Journal of Fluid Mechanics 241, p.169-198
- Becker, E., Hiller, H. J. and Kowalewski, T. A. (1994) *Nonlinear dynamics of viscous droplets*, Journal of Fluid Mechanics 258, p.191-216
- Belonozhko, D. F. and Grigor'ev, A. I. (2000) *Nonlinear Capillary Oscillation of a Charged Drop*, Technical Physics 45, p.1001-1008. Translated from Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki 70, p.45-52 (2000)
- Benz, S., Megahed, K., Möhler, O., Saathoff, H., Wagner, R. and Schurath, U. (2005) *T-dependent rate measurements of homogeneous ice nucleation in cloud droplets using a large atmospheric simulation chamber*, Journal of Photochemistry and Photobiology A 176, p.208-217
- Bohren, C. F. and Huffman, D. R. (1983) *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, John Wiley & Sons, Inc.
- Bronstein, I. N. and Semendjajew, K. A. (1979) *Taschenbuch der Mathematik*, 19. Auflage Teubner Verlagsgesellschaft Leipzig
- Carroll, L. and Henry, M. (2002) *Autocompensating Interferometer for Measuring the Changes in Refractive Index of Supercooled Water as a Function of Temperature at 632.8 nm*, Applied Optics 41, p.1330-1336
- Chen, Alvin U. and Basaran, Osman A. (2002) *A new method for significantly reducing drop radius without reducing nozzle radius in drop-on-demand drop production*, Physics of Fluids 14, L1-L4
- Davis, E. J., Buehler, M. F., Ward, T. L. (1990) *The double-ring electrodynamic balance for micro-particle characterization*, Review of Scientific Instruments 61, p.1281-1288

- Davis, E. J. (1997) *A History of Single Aerosol Particle Levitation*, Aerosol Science and Technology 26, p.212-254
- Davis, E. James and Schweiger, Gustav (2002) *The airborne Microparticle*, Springer-Verlag
- Dawson, P. H. (1976) *Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications*, Elsevier Scientific Publishing Company
- DeMott, P. J. and Rogers, D. C. (1990) *Freezing nucleation rates of dilute solution droplets measured between -30 °C and -40 °C in laboratory simulations of natural clouds*, Journal of Atmospheric Science 47, p.1056-1064
- Djikaev, Y. S., Tabazadeh, A., Hamill, P. and Reiss, H. (2002) *Thermodynamic Conditions for the Surface-Stimulated Crystallization of Atmospheric Droplets*, Journal of Physical Chemistry A 106, p.10247-10253
- Djikaev, Y. S., Tabazadeh, A. and Reiss, H. (2003) *Thermodynamics of crystal nucleation in multi-component droplets: Adsorption, dissociation, und surface-stimulated nucleation*, Journal of Chemical Physics 118, p.6572-6581
- Dobbins, H. M. and Peck, E. R. (1973) *Change of refractive index of water as a function of temperature*, Journal of the Optical Society of America 63, p.318-320
- Duft, Denis (1999) *Coulomb-Instabilität levitierter Mikrotröpfchen*, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin
- Duft, D., Lebius, H., Huber, B. A., Guet, C. and Leisner, T. (2002) *Shape Oscillations and Stability of Charged Microdroplets*, Physical Review Letters 89, p.0845031
- Duft, D., Achtzehn, T., Müller, R. and Leisner, T. (2003) *The Coulomb instability of levitated droplets observed by fast microscopy*, Nature 421, p.128
- Evans, M., Hastings, N., Peacock, J. B. (2000) *Statistical Distributions*, Wiley, New York
- Feng, James Q. and Beard, Kenneth V. (1991) *Resonances of a conducting drop in an alternating electric field*, Journal of Fluid Mechanics 222, p.417-435
- Franklin, Benjamin (1752) *Experiments and Observations in Electricity Made at Philadelphia*
- Frohn, A. and Roth, N. (2000) *Dynamics of Droplets*, Springer-Verlag
- Gast, F. U. and Fiehn, H. (2003) *Profile. The development of integrated microfluidic systems at GeSiM, Lab on a Chip*, 3, 6N-10N
- Hasse, Rainer W. (1975) *Inertia, Friction, and Angular Momentum of an Oscillating Viscous Charged Liquid Drop under Surface tension*, Annals of Physics 93, p.68-87
- Hecht, Eugene (2001) *Optik*, 3. Auflage Oldenbourg Wissenschaftsverlag
- Heymsfield, A. J. and Sabin, R. M. (1989) *Cirrus crystal nucleation by homogeneous freezing of solution droplets*, Journal of Atmospheric Science 46, p.2252-2264

- Heymsfield, A. J. and Miloshevich, L. M. (1993) *Relative humidity and temperature influences on cirrus formation and evolution: Observations from wave clouds and FIRE-II*, Journal of Atmospheric Science 50, p.2335-2353
- IPCC: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K. B., Tignor M. and Miller, H. L. (eds.) (2007) *IPCC, 2007: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA
- Joulenev, Andrej (1994) *Thermisches Leuchten kleiner Metallpartikeln in einer Paul-Falle*, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin
- Kang, I. S. (1993) *Dynamics of a conducting drop in a time-periodic electric field*, Journal of Fluid Mechanics 257, p.229-264
- Kelton, K. F. (1991) *Crystal Nucleation in Liquids and Glasses*, Solid State Physics 25, p.75-177
- Koop, Thomas (2004) *Homogeneous Ice Nucleation in Water and Aqueous Solutions*, Zeitschrift für Physikalische Chemie 218, p.1231-1258
- Krämer, B., Schwell, M., Hübner, O., Vortisch, H., Leisner, T., Rühl, E., Baumgärtel H. and Wöste L. (1996) *Homogeneous Ice Nucleation Observed in Single Levitated Micro Droplets*, Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie 100, p.1911-1914
- Krämer, Benedikt (1998) *Laboruntersuchungen zum Gefrierprozeß in polaren stratosphärischen Wolken*, Dissertation, Freie Universität Berlin
- Krämer, B., Hübner, O., Vortisch, H., Wöste, L., Leisner, T., Schwell, M., Rühl, E. and Baumgärtel, H. (1999) *Homogeneous Nucleation Rates of Supercooled Water Measured in Single Levitated Microdroplets*, Journal of Chemical Physics 111, p.6521-6527
- Lazaryants, A. É. and Grigor'ev, A. I. (1992) *Stability of a charged drop in a stochastic electric field*, Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki 62, p.40-48
- Li, Kuo-Yen, Tu, Haohua and Ray, Asit K. (2005) *Charge Limits on Droplets during Evaporation*, Langmuir 21, p.3786-3794
- Lide, D. R. (Editor) (2001) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd Edition, CRC Press
- Magnus, K. und Popp, K. (1997) *Schwingungen - Eine Einführung in die physikalischen Grundlagen und die theoretische Behandlung von Schwingungsproblemen*, 5. Auflage Teubner Verlag Stuttgart
- Matsumoto, M., Saito, S. and Ohmine, I. (2002) *Molecular dynamics simulation of the ice nucleation and growth process leading to water freezing*, Nature 416, p.409-413
- Mie, Gustav (1908) *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*, Annalen der Physik 4, p.377-455

- Mishchenko, Michael I. and Travis, Larry D. (1998) *Capabilities and limitations of a current fort-ran implementation of the t-matrix method for randomly oriented, rotationally symmetric scatterers*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 60, p.309-324
- Moreels, E., de Greef, C. and Finsy, R. (1984) *Laser Light Refractometer*, Applied Optics 23, p.3010-3013
- Morrison, C. A., Leavitt, R. P. and Wortman, D. E. (1981) *The extended Rayleigh theory of the oscillation of liquid droplets*, Journal of Fluid Mechanics 104, p.295-309
- Müller, René (2003) *Ramanspektroskopische Untersuchungen zu Phasen-Übergängen in levitierten stratosphärischen Wolkenpartikeln*, Diplomarbeit, Technische Universität Ilmenau
- Müller, René (2010) *Stabilität und Zerfalldynamik hochgeladener Flüssigkeitströpfchen*, Dissertation, Technische Universität Ilmenau
- Murray, B. J., Wilson, T. W., Dobbie, S., Cui, Z., Al-Jumur, S. M. R. K., Möhler, O., Schnaiter, M., Wagner, R., Benz, S., Niemand, M., Saathoff, H., Ebert, V., Wagner, S. and Kärcher B. (2010) *Heterogeneous nucleation of ice particles on glassy aerosols under cirrus conditions*, Nature Geoscience 3, p.233-237
- Nachtigaller, Abdul (2001) *Kurze Einführung in die Zahlensysteme Zamonians*, Nachtigaller-Verlag, Finsterberge
- Natarajan, R. and Brown, R. A. (1987) *The role of three-dimensional shapes in the break-up of charged drops*, Proceedings of the Royal Society of London Series A 420, p.209-227
- Nielsen, J. K., Maus, C., Rzesanke, D. and Leisner, T. (2010) *Charge induced stability of water droplets in subsaturated environment*, Journal of Atmospheric Chemistry and Physics (submitted)
- Nussenzveig, H. Moysés (1977) *The Theory of the Rainbow*, Scientific America 236, p.116-127
- Österreicher, Björn (2004) *Aufbau einer linear segmentierten Quadrupolfalle zur Untersuchung levitierter Mikrotropfen*, Diplomarbeit, Technische Universität Ilmenau
- Paul, Wolfgang (1993) *Electromagnetic traps for charged and neutral particles*, aus: *Nobel Lectures, Physics 1981-1990*, World Scientific Publishing Co., Singapore
- Peters, J. M. S. (1980) *Rayleigh's electrified water drops*, European Journal of Physics 1, p.143-146
- Pruppacher, Hans R. and Klett, James D. (1997) *Microphysics of Clouds and Precipitation*, 2nd edition, Kluwer Academic Publishers
- Ravishankara, A. R. and Hanson, D. R. (1996) *Differences in the reactivity of type I polar stratospheric clouds depending on their phase*, Journal of Geophysical Research 101 (D2), p.3885-3890
- Rayleigh, J. W. S. (1882) *On the Equilibrium of Liquid Conducting Masses charged with Electricity*, Philosophical Magazine 14, p.184

- Rayleigh, J. W. S. (1916) *On the Electrical Capacity of Approximate Spheres and Cylinders*, Philosophical Magazine 31, p.177-186
- Richerzhagen, B. (1996) *Interferometer for measuring the absolute refractive index of liquid water as a function of temperature at 1.064 μm* , Applied Optics 35, p.1650-1653
- Roedel, Walter (2000) *Physik unserer Umwelt - Die Atmosphäre*, 3. Auflage, Springer-Verlag
- Rzesanke, Daniel (2005) *Infrarotspektroskopie an levitierten Mikrotropfen*, Diplomarbeit, Technische Universität Ilmenau
- Sassen, K. and Dodd, G. C. (1988) *Homogeneous nucleation rate for highly supercooled cirrus cloud droplets*, Journal of Atmospheric Science 45, p.1357-1369
- Schwartz, S. E. and Slingo, A. (1996) *Enhanced shortwave cloud radiative forcing due to anthropogenic aerosols*, in *Clouds, Chemistry and Climate-Proceedings of NATO Advanced Research Workshop*, P. Crutzen and V. Ramanathan, eds., Springer-Verlag, Heidelberg, p.191-236
- Seinfeld, John. H. and Pandis, Spyros N. (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc.
- Shiryayeva, S. O. and Grigor'ev, A. I. (1992) *Instability of a viscous charged electrically conductive droplet in the periodically varying electric field of a point charge*, Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki 62, p.49-56
- St-Arnaud, J. M. (1991) *An accurate method for refractive index measurements of liquids using two Michelson interferometers*, Review of Scientific Instruments 62, p.1411-1414
- Stöckel, Peter (2001) *Homogene Nukleation in levitierten Tröpfchen aus stark unterkühltem H_2O und D_2O* , Dissertation, Freie Universität Berlin
- Stöckel, P., Vortisch, H., Leisner, T. and Baumgärtel, H. (2002) *Homogeneous nucleation of supercooled liquid water in levitated microdroplets*, Journal of Molecular Liquids 96-97, p.153-175
- Stöckel, P., Weidinger, Inez M., Baumgärtel, H. and Leisner, T. (2005) *Rates of homogeneous ice nucleation in levitated H_2O and D_2O droplets*, Journal of Physical Chemistry A 109, p.2540-2546
- Tabazadeh, A., Djikaev, Yuri S., Hamill, P. and Reiss, H. (2002) *Laboratory Evidence for Surface Nucleation of Solid Polar Stratospheric Cloud Particles*, Journal of Physical Chemistry A 106, p.10238-10246
- Tabazadeh, A., Djikaev, Yuri S. and Reiss, H. (2002) *Surface Crystallization of supercooled water in clouds*, Proc. Natl. Acad. Sci USA 99, p.15873-15878
- Taborek, P. (1985) *Nucleation in emulsified supercooled water*, Physical Review B 32, p.5902-5906

- Taflin, Daniel C., Ward, Timothy L. and Davis, E. James (1989) *Electrified Droplet Fission and the Rayleigh Limit*, *Langmuir* 5, p.376-384
- Tsamopoulos, J. A., Akylas, T. R. and Brown, R. A. (1985) *Dynamics of charged drop break-up*, *Proceedings of the Royal Society of London Series A* 401, p.67-88
- Twomey, S. (1974) *The influence of pollution on the shortwave albedo of clouds*, *Journal of Atmospheric Science* 34, p.1149-1152
- Vali, Gabor (1996) *Ice Nucleation - A Review*, appeared in *Nucleation and Atmospheric Aerosols 1996*, M. Kulmala and P. Wagner, editors, Pergamon Press, p.271-279
- Vortisch, H., Anhalt, K., Hübner, O., Krämer, B. and Leisner, T. (2001) *The freezing of stratospheric clouds studied in single levitated microparticles*, *Journal of Aerosol Science* 32 Supl. 1, p.207
- Wender, Christiane (2007) *Speicherung und gezielte Kollision zweier Partikel in einer elektrodynamischen Falle*, Diplomarbeit, Technische Universität Ilmenau
- Willis, Paul T. (1984) *Functional Fits to Some Observed Drop Size Distributions and Parameterization of Rain*, *Journal of Atmospheric Sciences* 41, p.1648-1661
- Wood, S. E., Baker, M. B. and Swanson, B. D. (2002) *Instrument for studies of homogeneous and heterogeneous ice nucleation in freefalling supercooled water droplets*, *Review of Scientific Instruments* 73, p.3988-3996

Eigene Veröffentlichungen

- Duft, D., Lebius, H., Huber, B. A., Guet, C. and Leisner, T. (2002) *Shape Oscillations and Stability of Charged Microdroplets*, Physical Review Letters 89, p.0845031
- Duft, D., Achtzehn, T., Müller, R. and Leisner, T. (2003) *The Coulomb instability of levitated droplets observed by fast microscopy*, Nature 421, p.128
- Manil, B., Ntamack, G. E., Lebius, H., Huber, B. A., Duft, D., Leisner, T., Chandezon, F. and Guet, C. (2003) *Charge emission and decay dynamics of highly charged clusters and microdroplets*, Nuclear Instruments and Methods B 205, p.684-689
- Lindinger, A., Hagen, J., Socaciou, L., Wöste, L., Duft D. and Leisner T. (2004) *Time resolved explosion dynamics of H₂O droplets induced by femtosecond laser pulses*, Applied Optics 43, p.5263-5269
- Duft, Denis and Leisner, Thomas (2004a) *Laboratory evidence for volume-dominated nucleation of ice in supercooled water microdroplets*, Atmospheric Chemistry and Physics 4, p.1997-2000
- Duft, Denis and Leisner, Thomas (2004b) *The index of refraction of supercooled solutions determined by the analysis of optical rainbow scattering from levitated droplets*, International Journal for Mass Spectrometry 233, p.61-65
- Achtzehn, T., Müller, R., Duft, D. and Leisner, T. (2005) *The Coulomb Instability of Charged Microdroplets: Dynamics and Scaling*, European Physical Journal D 34, p.311-313
- Iavarone, Anthony T., Duft, D. and Parks, Joel H. (2006) *Shedding Light on Biomolecule Conformational Dynamics Using Fluorescence Measurements of Trapped Ions*, Journal of Physical Chemistry A 110, p.12714-12727
- Giglio, E., Gervais, B., Rangama, J., Manil, B., Huber, B. A., Duft, D., Müller, R., Leisner T. and Guet, C. (2008) *Shape deformations of surface-charged microdroplets*, Physical Review E 77, p.036319
- Shi, X., Duft, D. and Parks, Joel H. (2008) *Fluorescence Quenching Induced by Conformational Fluctuations in Unsolvated Polypeptides*, Journal of Physical Chemistry B 112, p.12801-12815

Danke!

Vielen Dank möchte ich an dieser Stellen allen sagen, die mich während der Doktorarbeit unterstützt haben. Vor allem möchte ich Thomas Leisner danken, von dem ich viel gelernt habe, und der mir noch einmal die Gelegenheit gab, diese Arbeit zu einem gelungenen Abschluss zu bringen. Vielen Dank auch an die Tropfengang mit Krüschy, Resi und Stier, die mir so manchen trüben Tag aufgehellt haben. Ein Dankeschön an die Ilmenauer Arbeitsgruppe, das Karlsruher AIDA-Team, an Henriette und Markus für die Hilfe bei der Fertigstellung des Manuskripts und besonders an meine Eltern für ihren Rat und ihre Unterstützung.