

5 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau soll verschiedene Experimente an einzelnen Aerosolpartikeln unter atmosphärischen Bedingungen ermöglichen. Dabei sollen sowohl physikalische wie auch chemische Fragestellungen bearbeitet werden können. Bei Experimenten in Wolkenkammern sind die Beobachtungszeiten durch die Sedimentation der Teilchen begrenzt. Prozesse in kalten Regionen der Atmosphäre wie der Stratosphäre laufen jedoch häufig sehr langsam ab. Um diese Vorgänge beobachten zu können, haben wir im Zentrum unserer Anlage eine Quadrupolfalle konstruiert, die geladene Teilchen über große Zeit zu speichern vermag. Anders als bei den Wolkenkammer - Experimenten untersuchen wir immer nur ein einzelnes Teilchen. Dadurch wird eine sehr genaue Analyse der optischen Eigenschaften möglich (siehe auch Kap. 6 und 7). Ebenfalls brauchen keine Verteilungen von Eigenschaften in einem Ensemble Berücksichtigung zu finden. Eine hohe Statistik für die Bestimmung der Nukleationsrate bei dem Gefrierprozeß wird durch vielfaches Wiederholen eines Experimentes erreicht.

Die Flüssigkeitstropfen werden von einem piezogetriebenen Aerosolgenerator erzeugt, der einzelne Tropfen einer beliebigen Zusammensetzung mit konstanter Größe und Ladungsmenge in die Falle injiziert (siehe Kap. 5.2). Dieser Generator wurde mit einer Heizung und einem Vakuumsystem ausgestattet, so daß er auch bei kalten Temperaturen und niedrigen Drücken funktioniert. Um verschiedene atmosphärische Bedingungen realisieren zu können, ist die Quadrupolfalle in einer temperierbaren Klimakammer untergebracht (siehe Abbildung 8). Die Klimakammer besitzt Durchführungen für Temperaturfühler sowie für die elektrische Versorgung der Falle, Fenster für die Ein- und Auskopplung des Laserlichtes und einen Zugang für die Spritze. Die Kammer kann elektrisch geheizt oder mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Dabei können Temperaturen zwischen 130 und 350 K realisiert werden. Sie ist zudem mit einem Einlaßsystem für Gase ausgestattet. Mit einer Membranpumpe kann die Klimakammer bis auf einen Druck von 10 mbar evakuiert werden. In der äußeren Kammer (Isolierkammer) wird mit einer Turbo - Molekular - Pumpe ein Druck von 10^{-6} mbar erzeugt. In der Klimakammer können damit Temperatur- und Druckverhältnisse von Troposphäre und Stratosphäre simuliert werden. Durch Fenster in beiden Kammern läßt sich das gefangene Teilchen von außen beobachten und spektroskopieren.

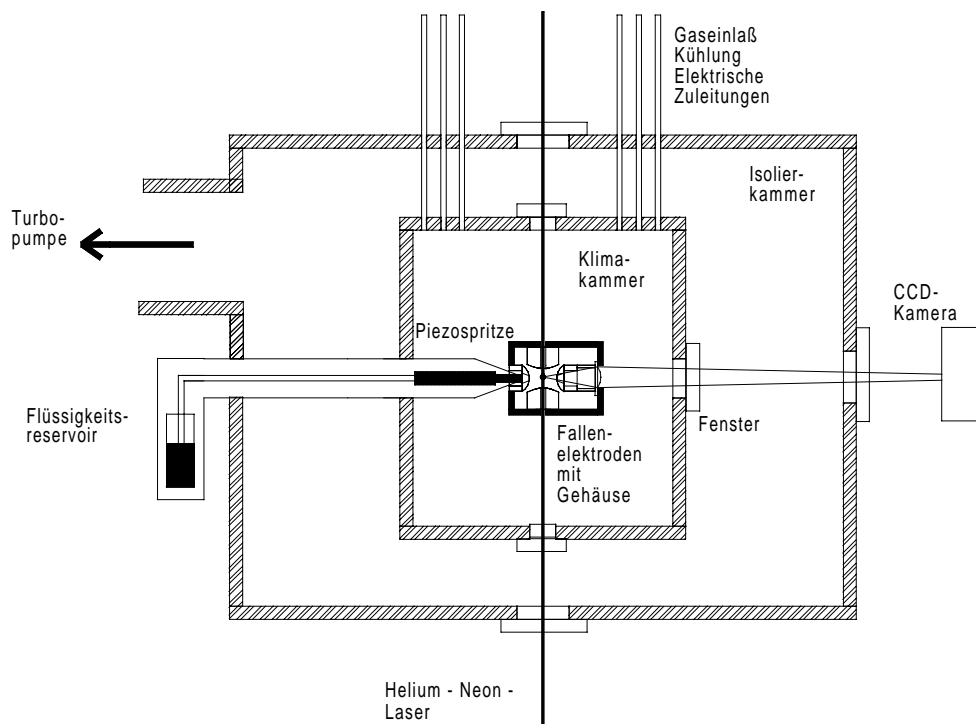


Abbildung 8 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

Mit Hilfe der Auswertung der linearen Mie - Streuung kann sowohl der Brechungsindex der Flüssigkeit als auch die Größe eines flüssigen Tropfens mit hoher Genauigkeit vermessen werden. Ebenfalls kann der physikalische Aggregatzustand durch die Messung der Polarisation des Streulichtes bestimmt werden¹⁴. Mit Hilfe der elektrostatischen Waage der Quadrupolfalle wird die spezifische Ladung¹⁵ des gespeicherten Teilchens gemessen.

Mit diesem Aufbau lassen sich viele physikalische Prozesse an Wolkentropfen, wie sie in der Erdatmosphäre vorkommen, untersuchen. Für das Studium von chemischen Prozessen in den Tropfen ist der Versuchsaufbau erweitert worden. Eine Skizze dieses Experimentes zeigt Abbildung 9. Bei Messungen von chemischen Prozessen wird es wichtig, die Zusammensetzung der Gase in der Klimakammer vermessen zu können. Zu diesem Zweck ist ein Quadrupol - Massenspektrometer (QMS) an die Isolationskammer angebracht. Das Spektrometer wird durch die Turbopumpe der Isolierkammer evakuiert. Durch ein kleines Loch in der Klimakammer (20 μm Durchmesser) gelangen die Gase der Klimakammer in das Massenspektrometer, das ihre Zusammensetzung mißt.

¹⁴ Siehe Kap. 7.

¹⁵ Die spezifische Ladung ist durch das Verhältnis von Ladung zu Masse gegeben.

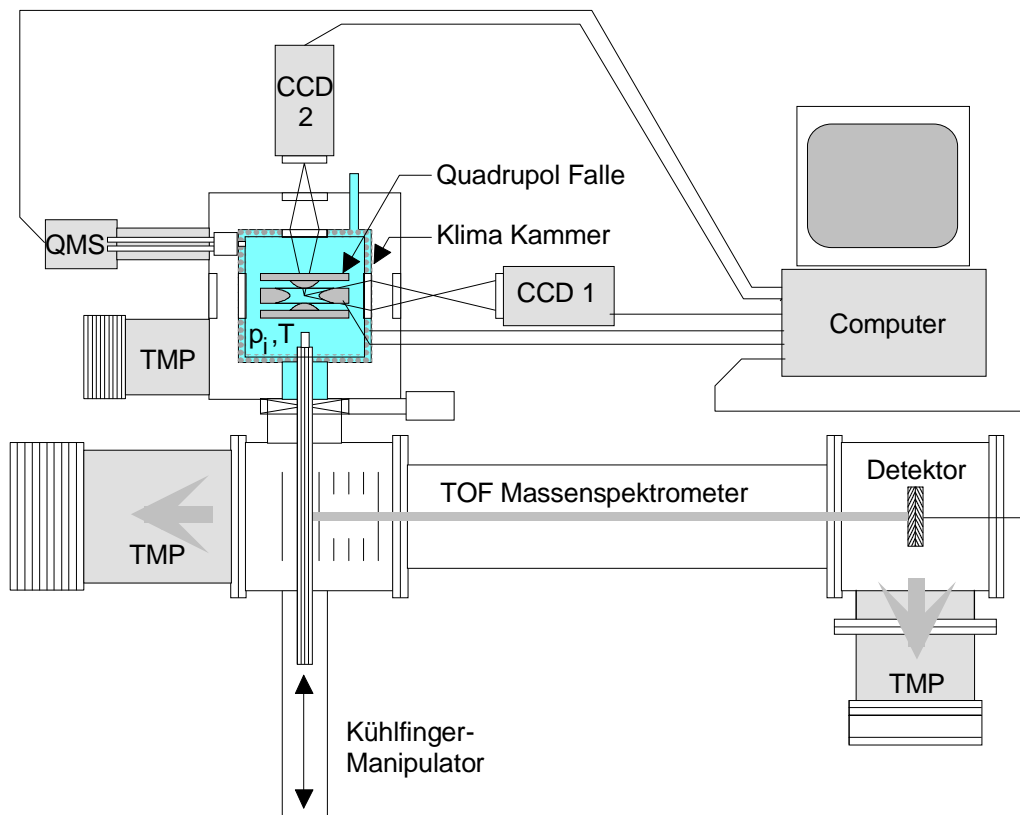


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Messung von chemischen Reaktionen in den Tropfen. Laser und Piezospritze sind nicht gezeichnet.

In dem Tropfen stattfindende chemische Reaktionen können durch eine massenspektroskopische Untersuchung des Tropfens nachgewiesen werden. Dazu ist unterhalb der beiden Kammern ein Flugzeit - Massenspektrometer (TOF) angebracht. Der Tropfen in der Falle wird auf einen Kühlfinger aufgebracht, der ihn über eine Druckschleuse in das Massenspektrometer bringt. Dort wird der Finger aufgeheizt, die Flüssigkeit des Tropfens verdampft. Die Gase werden darauffolgend ionisiert und im Spektrometer nachgewiesen. Mit dieser experimentellen Ausstattung lassen sich viele chemische Prozesse, die zwischen den Gasen in der Atmosphäre und den Wolkentropfen stattfinden, nachvollziehen. Die Ergebnisse zu diesen Arbeiten finden sich in der Doktorarbeit meines Kollegen Martin Schwell¹⁶. Die nächsten Kapitel befassen sich mit einer genauen Beschreibung der einzelnen Geräte, die in dem Experiment integriert sind.

¹⁶ Schwell (1998)

5.1 Ionenfalle

Der zentrale Teil des Experiments ist die Quadrupolfalle (siehe Abbildung 10). Die Falle ist ein Dreischalen - Rotationshyperboloid, dessen Funktionsweise im 3. Kapitel beschrieben ist. Sie besteht aus drei Elektroden. Die ringförmige Mittelelektrode hat einen hyperbolischen Querschnitt. Ihr freier Innendurchmesser beträgt 10 mm. Boden- und Deckelektrode sind hyperbolisch geformt und haben einen vertikalen Abstand von 7.07 mm. In der Mittelelektrode sind jeweils durch die Seitenwände vier Bohrungen angebracht. Durch eine dieser Bohrungen wird der Tropfen in die Falle injiziert. Von der gegenüberliegenden Seite wird das Laserlicht eingestrahlt. Die senkrecht dazu stehenden Bohrungen dienen der Beobachtung des gestreuten Lichtes zur Messung der Mie - Streuung (siehe Kap. 4) und zur Höhenkontrolle (siehe Kap. 6.1).

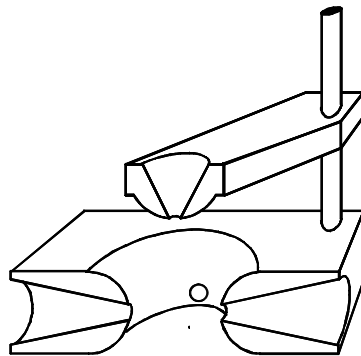


Abbildung 10: Schnitt durch Mittel- und Deckelektrode der Ionenfalle. Die Deckelektrode ist ein Stück nach oben versetzt dargestellt. Zu erkennen sind die Durchführungen durch die Elektroden.

Die ersten Linsen zur Detektion des Streulichtes sind bereits auf der Mittelelektrode montiert. Die Boden- und Deckelektrode besitzen jeweils in der Mitte eine Bohrung. Dadurch kann mit einer Kamera beobachtet werden, ob der Tropfen sich in der Fallenmitte der horizontalen Ebene befindet. Ist das nicht der Fall, heißt das, daß die Richtung der Gravitationskraft gegen die vertikale Symmetrieachse der Falle geneigt ist. Zum Ausgleich kann die Lage der Apparatur mit zwei Stellschrauben an der Bodenplatte justiert werden. Durch die längliche Konstruktion der Deckelektrode wird ein Einblick schräg von oben in des Zentrum der Falle möglich. Entsprechende Fenster sind an den umgebenden Kammern angebracht, um das Innere der Falle von außen gut beobachten zu können. Die Elektroden sind vergoldet, um von den Säuren in den Tropfen und aggressiven Gasen nicht beschädigt zu werden. An den zentralen Stellen sind sie mit Graphit geschwärzt, um störendes Streulicht zu vermindern. Ebenso sind alle Bohrungen geschwärzt, um Lichtreflexe zu vermeiden.

5.2 Piezospritze

Bei der Erzeugung der Tropfen ist es notwendig, verschiedene Flüssigkeiten, unter anderem auch hoch konzentrierte Säuren, unter den in der Klimakammer herrschenden Bedingungen in die Ionenfalle einbringen zu können. Die Tropfen müssen eine geeignete Größe haben und sollten vor allem auch einzeln in die Falle injiziert werden können. Zuviel Flüssigkeit würde nicht nur die Falle verschmutzen, sondern auch einen Einfluß auf den Partialdruck des Stoffes in der Fallenatmosphäre und somit auf die Verdampfungsgeschwindigkeit des Tropfens ausüben. Für diese Zwecke ist eine Spritze (siehe Abbildung 5.11), die nach dem Funktionsprinzip einer Pipette arbeitet, gut geeignet.

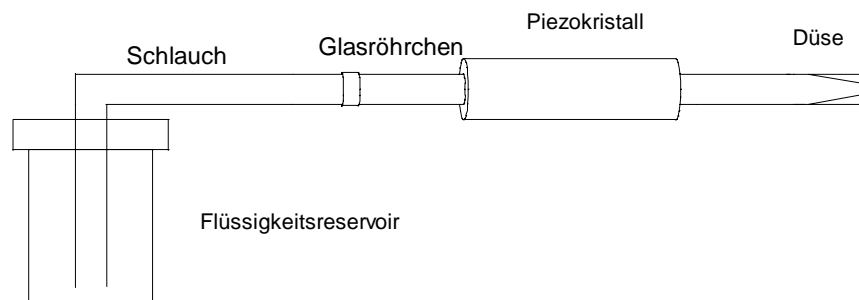


Abbildung 5.11: Die Piezospritze.

Dabei befindet sich die zu untersuchende Flüssigkeit in einem Flüssigkeitsreservoir. Von dort gelangt sie über einen Teflonschlauch in eine Glaskapillare, die sich am Ende zu einer Düse verjüngt. Durch die Oberflächenspannung an der Austrittsöffnung der Düse bleibt die Flüssigkeitssäule im Schlauch und Glasröhrchen erhalten, ohne zurück- oder auszulaufen. Auf die Glaskapillare ist ein zylindrischer Piezokristall geklebt. Durch einen Spannungspuls mit einer Dauer von etwa $50 \mu\text{s}$ und einer Höhe von 60 bis 300 Volt zieht sich der Piezokristall kurzzeitig zusammen. Dieser Druckimpuls überträgt sich durch das Glas auf die Flüssigkeit. Dabei wird in der Flüssigkeit eine Druckwelle erzeugt, durch die sich an der Düse ein Tropfen löst. Der Durchmesser des so erzeugten Tropfens entsprechen in etwa dem Durchmesser der Austrittsöffnung der Düse. Die Höhe des Spannungspulses beeinflusst die Austrittsgeschwindigkeit des Tropfens. Sie liegt bei einigen Metern pro Sekunde.

In den Experimenten fanden zum Teil Spritzen der Firma *Microdrop*¹⁷ Verwendung. Sie haben wahlweise Düsendurchmesser für Tropfengrößen von entweder 50 µm oder 70 µm im Durchmesser. Die Microdrop - Spritzen haben zwei Nachteile: Sie können Tropfen nur in einem schmalen Größenbereich produzieren und sind schlecht zu reinigen, da sich die Düse nicht abnehmen läßt. Daher haben wir Spritzen entwickelt, bei denen diese Probleme nicht auftreten. Bei ihnen läßt sich die Düse leicht wechseln, so daß die Spritze zum Wechseln der Flüssigkeit leicht gereinigt werden kann. Zudem können Düsen mit verschiedenen Austrittsöffnungen verwendet werden. Je nach Düse können so mit einer Spritze Tropfen von 40 µm bis 300 µm erzeugt werden. Die Tropfengröße kann dabei von Tropfen zu Tropfen um 5% schwanken. Die Messungen der ladungsbegrenzten Verdampfung und Coulombexplosionen (siehe Kap. 8.1) wurden mit dieser Spritze durchgeführt, da bei diesen Experimenten große Tropfen (etwa 200 µm im Durchmesser) benötigt werden. Denn erst nach langem Verdampfen erreichen die Tropfen Ladungsdichten, bei denen die Verdampfung beeinflußt wird und Coulombexplosionen auftreten (siehe Kapitel 8.5).

Die Spritze wird durch eine Bohrung in der Mittelelektrode der Falle geführt, bis die Düse einen Abstand von etwa 5 mm von der Fallenmitte hat. Die Injektion der Tropfen erfolgt kollinear mit dem Laserstrahl und kann durch die schräg angebrachten Sichtfenster gut beobachtet werden. Die Spritze kann leicht gewechselt werden, da sie von außen mit Hilfe einer Durchführung in die innere Kammer (Klimakammer) hineingebracht wird. Sie ist in einem vakuumdichten System von gummigedichteten Rohrstücken montiert (siehe Abbildung 12). Schon beim Einbringen der Spritze in die Klimakammer schließt dieses System dicht mit der Durchführung ab. Die Piezospritze arbeitet bis zu einem Druck von 50 mbar. Die Durchführung wirkt auch als thermische Schleuse, so daß die Spritze auch bei einer kalten Klimakammer gewechselt werden kann. Die Klimakammer kann daher während des Experimentierens immer kalt bleiben, auch wenn verschiedene Flüssigkeiten vermessen werden sollen. Für die Messungen bei tiefen Temperaturen ist die Spritze noch zusätzlich mit drei Heizwicklungen ausgestattet. Zur Messung der Temperatur an der Düse dient ein PT 100 - Meßfühler, an dem Spritzenkörper ist ein Thermoelement angebracht.

¹⁷ Microdrop GmbH, Mühlenweg 143, 22844 Norderstedt.

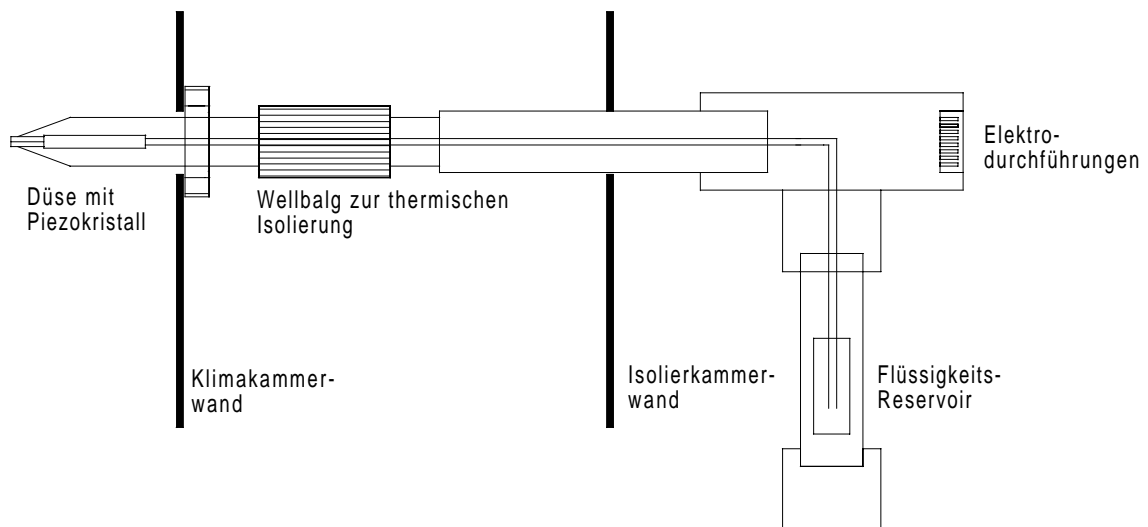


Abbildung 12: Piezospritze mit Vakuumdurchführung.

Die Heizleistung beträgt bei einer Temperatur in der Klimakammer von -40°C etwa $8,5\text{ W}$. Zwei Temperaturregler regeln die elektrischen Heizungen. Mit dieser Vorrichtung können Tropfen bei Temperaturen bis zu 160 K und einem Unterdruck von 50 mbar in die Falle injiziert werden. Tropfen können damit bei klimatischen Bedingungen, wie sie in der Stratosphäre herrschen, vermessen werden.

5.3 Die Aufladung der Tropfen

Die Vorrichtung zur Ladung der Tropfen hat zum Ziel, daß jeder Tropfen, der in die Falle injiziert wird, dort gefangen wird. Dadurch wird erreicht, daß die Falle nicht vorzeitig verschmutzt. Ebenso soll die Ladungsstärke der Tropfen wählbar sein. Bei niedrigem Druck in der Klimakammer ist die Wechselspannung an der Falle begrenzt, da es sonst zu Überschlägen kommt. Daher muß der Tropfen eine Mindestladung besitzen, damit er gefangen wird. Zu hohe Ladungsdichten führen zu einer Veränderung der Verdampfungsgeschwindigkeit des Tropfens und zu Coulombexplosionen (siehe Kap. 8). Wie alle Anforderungen mit Hilfe der Aufladung durch Influenz¹⁸ erfüllt werden, wird im folgenden gezeigt (siehe Abbildung 13):

¹⁸ Die Veröffentlichung von *Reischl et al. (1977)* enthält eine detaillierte Untersuchung über den Prozeß der Aufladung durch Influenz.

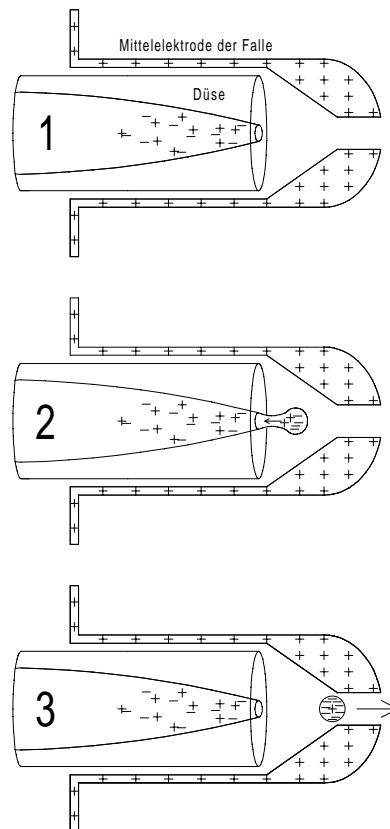


Abbildung 13: Aufladung durch Influenz eines Tropfens aus einer Piezospritze. Nur die Düse der Spritze ist zusammen mit einem Teil der Mittelelektrode gezeichnet.

Ein Teil der Moleküle in der Flüssigkeit ist dissoziiert. Bei Wasser liegen sie demnach als H_3O^+ und OH^- Ionen vor. Sie wirken als Ladungsträger, um das Teilchen zu laden. Im ungeladenen Zustand (erste Zeichnung in Abbildung 13) sind die positiven und negativen Ionen zu gleicher Anzahl in der Flüssigkeit vorhanden. Bei einem Spannungspuls an dem Piezokristall wird ein Teil der Flüssigkeit zur Düsenöffnung herausgedrückt. Diese Flüssigkeit ist dem (in diesem Fall) positiven elektrischen Feld ausgesetzt, das durch die Ringelektrode der Falle erzeugt wird (zweite Zeichnung in Abbildung 13). Das Feld übt eine Kraft auf die frei beweglichen Ladungsträger in der Flüssigkeit, die die positiven Ionen in die Düsenöffnung zurücktreibt. Wenn der Tropfen (wie in der letzten Zeichnung in Abbildung 13 zu sehen) abreißt, finden sich in ihm mehr negative als positive Ladungsträger: Der Tropfen ist negativ geladen. Die Stärke des elektrischen Feldes an der Mittelelektrode bestimmt die Ladungsmenge im Tropfen.

An der Mittelelektrode der Falle liegt eine Wechselspannung an. Um dennoch bei jeder Injektion eine konstante Ladung des Tropfens zu erzielen, haben wir den Einschub der Tropfen zeitlich mit der Wechselspannung korreliert. Dadurch wird erreicht, daß bei jedem Einschubvorgang die gleiche Spannung an der Elektrode

anliegt¹⁹. Die Größe der Ionisation ist begrenzt durch die Amplitude der Wechselspannung, die zwischen 500 Volt und 5 kV liegt. Durch diese Anordnung kann ein Ladungsüberschuß von null bis maximal 10^7 Elementarladungen (negativ wie positiv) in einem Tropfen erzielt werden. Es gelingt damit, jeden injizierten Tropfen zu fangen, wenn die Fallenparameter auf die spezifische Ladung des erzeugten Tropfens eingestellt sind.

5.4 Klimakammer

Die folgende Abbildung zeigt die Klimakammer zusammen mit der Isolierkammer (Abbildung 14).

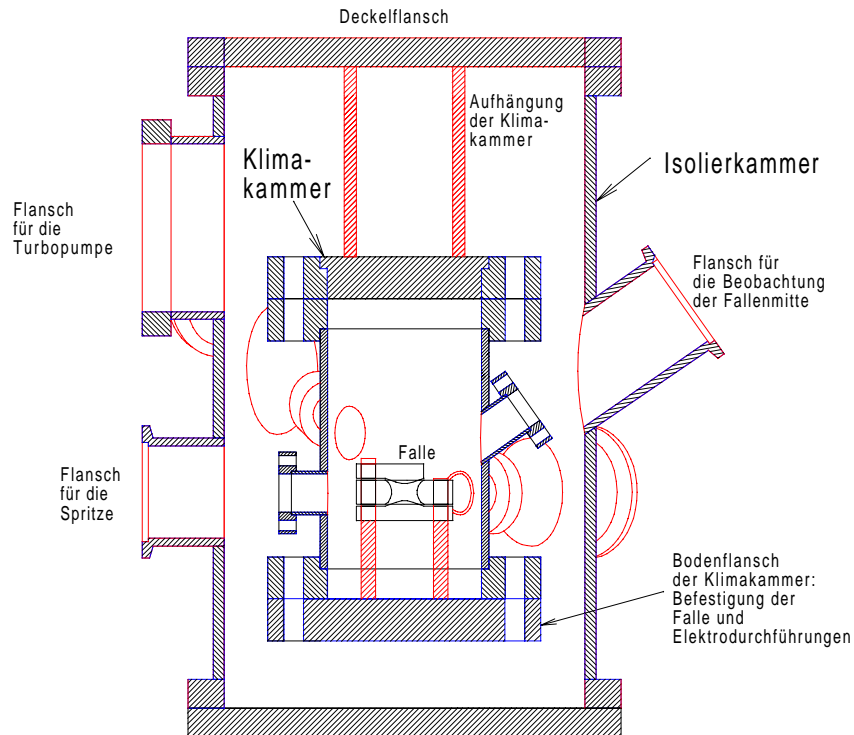


Abbildung 14: Schematische Zeichnung von Klimakammer und Isolierkammer mit der Quadrupolfalle.

Beide Kammern sind aus Stahl gefertigt. Die Isolierkammer wird durch eine Turbo-Molekular-Pumpe mit einer Saugleistung von 53 l/s gepumpt und ist mit Viton gedichtet. Der innere Durchmesser der Klimakammer beträgt 64 mm. Alle Flansche sind kupfergedichtet, damit die Kammer auch bei tiefen Temperaturen ihre Dichtigkeit behält. Sie ist in der Isolierkammer hängend angebracht. Zur Aufhängung wurden

¹⁹ Siehe auch Holler et al. (1995)

lange Stahlrohre benutzt, um die Wärmeleitung von außen zu verringern. Aus diesem Grund sind auch alle Zuleitungen zwischen innerer und äußerer Kammer möglichst lang. Dazu zählen drei Wellbälge mit einem Durchmesser von 6 mm, die zum Einlaß und Auslaß von Gas dienen. Mit ihnen wird auch die Druckmessung in der Klimakammer durchgeführt. Ein 12 mm - Wellbalg dient zum Evakuieren der Klimakammer und kann mit einer Membranpumpe oder mit der Turbo- Molekular-Pumpe verbunden werden. Alle optischen und elektronischen Elemente zur Messung der Lichtstreuung an den Tropfen in der Falle sind außen an der Isolierkammer befestigt. Dadurch kann die Kammer in ihrer vertikalen Achse parallel zu der Gravitationskraft justiert werden, ohne daß der Strahlengang korrigiert werden muß. Die Falle mit allen Kabeldurchführungen ist auf dem unteren Flansch der Klimakammer montiert. Sie ist daher leicht von unten zugänglich und auch im ausgebauten Zustand zum Test voll funktionstüchtig. Um die Klimakammer ist ein Kupferrohr gelegt, durch das flüssiger Stickstoff geleitet wird, um die Kammer zu kühlen. Der Stickstoff wird aus einem 500 ℓ Behälter bezogen, der die Kammer fünf Tage lang auf einer Temperatur von 200 K kühlen kann. Zum Aufheizen ist sie mit einer elektrischen Heizung versehen. Während der Experimente ragt die Piezospritze in die Mittelelektrode der Falle. Sie wird auf 10°C gehalten, damit die Flüssigkeit in der Spritze nicht zu viskos wird oder gefriert. Die Falle wird jedoch stark abgekühlt, wodurch sich ein großer Temperaturgradient ausbildet. Daher ist die Quadrupolfalle mit einem Gehäuse aus 2 mm starkem Kupfer umgeben, das guten thermischen Kontakt zu den Elektroden der Quadrupolfalle hat. Durch dieses Gehäuse wird die Temperaturverteilung innerhalb der Falle equilibriert, da es die Elektroden thermisch miteinander verbindet. Außerdem minimiert das Gehäuse Temperaturschwankungen durch seine große Wärmekapazität. Zudem wird das Innere der Falle gegen Luftströmungen, die in der Klimakammer auftreten, abgeschirmt. Schon leichte Strömungen führen zu einer Bewegung des in der Falle gespeicherten Tropfens. Diese Bewegung macht eine Auswertung der Lichtstreuung zur Bestimmung von Größe und Brechungsindex unmöglich. Daher ist dieses Isolationsgehäuse für das Experiment von großer Wichtigkeit. Der gespeicherte Tropfen zeigt damit auch bei sehr niedrigen Temperaturen keine erkennbaren Bewegungen. Versuche ohne dieses Gehäuse zeigen völlig falsche Ergebnisse bei den Messungen der Gefrierzeiten unterkühlter Tropfen. Schnelle Temperaturänderungen werden von den Meßfühlern nicht registriert, wirken sich aber auf die Tropfen aus. Aufgrund ihrer geringen Wärmekapazität nehmen sie schnell die Temperatur der Umgebung an. Kurzzeitige Temperaturschwankungen können schon zu einem Gefrieren des Tropfens führen und somit das Meßergebnis verfälschen.

5.5 Temperatur- Messung und Regelung

Ein Platin - Widerstand mit 100 W (PT 100) und drei Thermoelemente messen die Temperatur an verschiedenen Stellen der Apparatur. Der PT 100 und ein Thermoelement befinden sich in nächster Nähe zu der Fallenmitte, zwei weitere sind jeweils an dem Gehäuse der Falle und an der Klimakammer angebracht. Die Meßfühler sind gegen einen geeichten PT 100 - Widerstand im Temperaturbereich von 100 K bis 300 K kalibriert. Zur Kontrolle der Eichung werden regelmäßig Messungen der Schmelztemperatur von Wassereis und Trockeneis (CO_2) durchgeführt. Die Sublimationstemperatur von Trockeneis (194,7 K) liegt bei Umgebungsdruck in der Nähe der stratosphärischen Temperaturen und ist deshalb für die vorgestellten Messungen besonders gut zur Eichung geeignet. Die Temperatur kann damit mit einer Genauigkeit von ± 0.2 K (PT 100) und ± 0.5 K (Thermoelemente) bestimmt werden. Temperaturdifferenzen lassen sich mit dem PT 100 - Meßfühler noch mit einer Genauigkeit von ± 0.05 K auflösen. Diese Auflösung ist notwendig, da bei Wasser schon eine geringe Änderung in der Temperatur einen großen Einfluß auf die Gefrierrate ausübt.

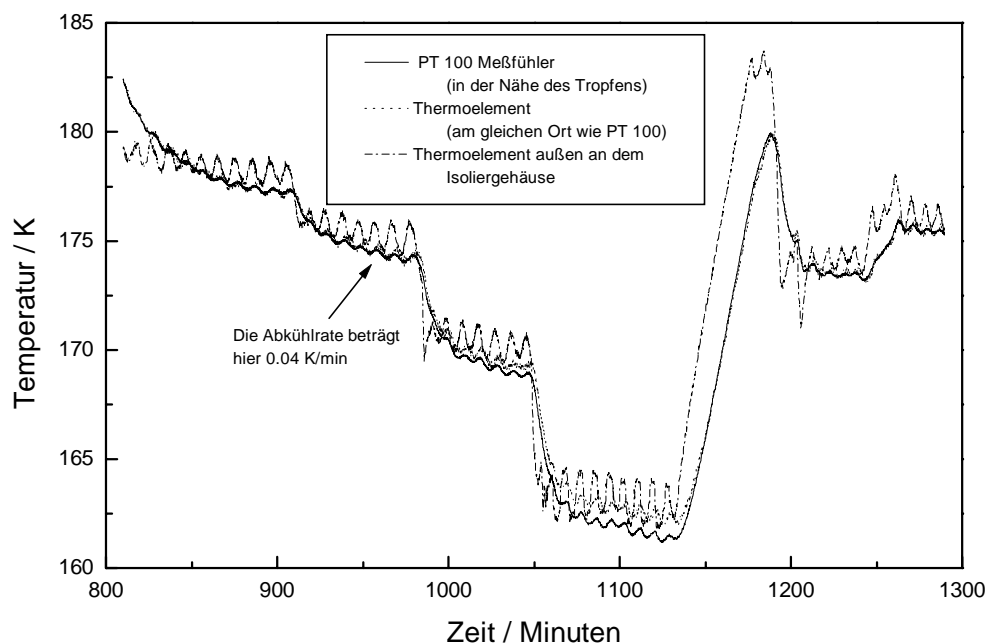


Abbildung 15: Typischer Temperaturverlauf bei einer Messung, hier an 50 wt.% H_2SO_4 - Tropfen.

Die gemessenen Temperaturen werden mit dem Meßcomputer aufgezeichnet und geben den Meßwert eines Meßfühlers an einen Temperaturregler weiter. Dieser regelt

die Zufuhr von flüssigem Stickstoff und die Heizung der Klimakammer, um die Temperatur konstant zu halten. Zur Regelung des Flusses an flüssigem Stickstoff ist an das Ende der Kühlschlange ein Magnetventil angebracht. Mit diesem Verfahren läßt sich eine Abweichung vom Sollwert von ± 0.5 K pro Stunde erzielen. Die Schwankungen sind durch die Regelung bedingt und langsam. Die Abbildung 15 zeigt einen typischen Temperaturverlauf während einer Messung (hier die Messung der Nukleationszeiten und Kristallisationszeiten bei 50 wt.% Schwefelsäure, siehe auch Kapitel 14.8). Deutlich sind die Regelschwankungen bei dem Temperaturverlauf zu erkennen, der außen am Isoliergehäuse mit einem Thermoelement aufgezeichnet wurde. In der Falle selbst sind die Schwankungen deutlich geringer: Die Dauer einer Periode beträgt 12 Minuten bei einem Maximalhub von 0,6 K (PT 100). Zu jeder Messung wird der Temperaturverlauf aufgezeichnet, so daß jedem Gefrierereignis an einem Tropfen die aktuelle Temperatur zugeordnet werden kann.