

11 Der Gefrierprozeß: Erfassung im Experiment

Um homogene Nukleationsraten im Experiment ermitteln zu können, muß das Gefrieren von vielen unterkühlten Tropfen beobachtet werden. Nur dann kann eine ausreichende Statistik erzielt werden, die eine genaue Bestimmung der Nukleationsrate ermöglicht. Eine weitere Voraussetzung ist eine möglichst lange Beobachtungszeit, da der Gefrierprozeß bei tiefen Temperaturen sehr langsam von statten geht. Zudem muß das Gefrieren der Tropfen detektierbar sein und die Größe der Tropfen ermittelt werden. Dieses Ziel wurde mit dem beschriebenen Aufbau erreicht. Das nächste Kapitel beschreibt den Ablauf einer Messung.

11.1 Ablauf einer Messung

Das Experiment beginnt mit der Auswahl der Flüssigkeit, die vermessen werden soll. Es wurden binäre und ternäre Gemische aus Wasser, Salpetersäure (p. a. 65% HNO_3) und Schwefelsäure (Suprapur 96% H_2SO_4) verwendet. Das verwendete Wasser wurde dreifach destilliert. Alle Substanzen wurden mit einem Mikroporenfilter (Nalge Nuc, PTFE, Porendurchmesser $0,2 \mu\text{m}$) gereinigt und auf einer elektronischen Feinwaage angesetzt. Die fertige Lösung wurde durch einen weiteren Filter in ein gereinigtes frisches Vorratsgefäß gepreßt, das als Reservoir für die Spritze dient. Das Schlauchsystem der Spritze wird nach jeder Messung mit destilliertem und gefiltertem Wasser gesäubert. Damit die gemischte Flüssigkeit auch bis an die Düsenöffnung der Spritze gelangt, wird erst die Hälfte des Reservoirs durch die Spritze entleert. Dann wird die Ansteuerspannung für die Spritze so eingestellt, daß ein optimaler Betrieb bei dem Einschub der Tropfen gewährleistet ist. Gleichzeitig dazu wird die Klimakammer auf die Temperatur gekühlt, bei der erwartet wird, daß die Nukleation in den Tropfen einsetzt. Während der Meßreihen bleibt die Kammer über Wochen kalt, so daß die gewünschte Temperatur schnell erreicht ist. Die maximale Abkühl- bzw. Aufwärmrate der Klimakammer beträgt 2 K pro Minute . Hat sich die gewünschte Temperatur stabilisiert, wird die Spritze in die Klimakammer eingeführt. Davor wird die Temperaturreglung der Spritze eingeschaltet. Die Düsentemperatur wird in der Regel auf etwas über 0°C gehalten, damit weder die Flüssigkeit einfriert, noch ihre Viskosität zu hoch wird. Die sich auf dem Spritzenkörper befindliche Feuchtigkeit dampft nun ab

und erzeugt vor der Düse einen feinen Nebel aus gefrorenen Eiskristallen. Diese Wolke kann dazu benutzt werden, in die noch warmen und flüssigen Tropfen während des Injektionsprozesses feine Eiskristalle einzubringen, die eine heterogene Nukleation einleiten können. Es können vor der Düse auch andere Substanzen verdampft werden, um die heterogene Nukleation mit anderen festen Keimen zu untersuchen. Nach dem Einbringen der Spritze wird zwischen 20 und 45 Minuten gewartet. In dieser Zeit hat sich der Eisnebel vollständig auf die kalten Wände niedergeschlagen, die Klimakammer mit dem Isolationsgehäuse um die Falle stabilisiert sich auf eine konstante Temperatur. Dabei muß die Kühlung die an der Spritze anfallende Wärmeleistung von ca. 8 W zusätzlich aufbringen. Dann wird ein Tropfen in die Falle injiziert und gewartet, ob er gefriert. Wenn dies nach einer Zeit von zehn Minuten nicht geschieht, wird die Temperatur in kleinen Schritten langsam gesenkt, bis die Tropfen in diesem Zeitintervall anfangen zu gefrieren. Dann kann mit der Messung der Nukleationsraten begonnen werden. Dazu wird bei jedem Tropfen gewartet, bis er völlig durchgefroren ist. Dies erkennt man daran, daß sich das Streubild bis auf eine eventuelle Rotation des Tropfens in der Falle nicht mehr ändert. Mit einem hohen Spannungspuls an Boden- und Deckelektroden kann der Tropfen durch ein Loch in der Bodenelektrode aus der Falle entfernt werden. Durch diesen Mechanismus wird vermieden, daß sich die vermessenen Tropfen in der Falle ansammeln und das elektrische Feld stören. Dieser Vorgang wird dann so oft wiederholt, bis genügend Tropfen vermessen sind. In der Regel werden bei einer Temperatur zwischen 20 und 200 Tropfen beobachtet. Dann wird die Temperatur etwas erhöht bzw. erniedrigt und eine weitere Messung begonnen, um die Temperaturabhängigkeit der Nukleationsrate zu bestimmen. Da jede Messung in sich wieder ein eigenes Experiment darstellt, wird die Zuverlässigkeit der Ergebnisse vielfach überprüft.

Vermessung von Säurelösungen mit hohem Wasseranteil

Lösungen mit einem hohen Wasseranteil stellen an die Messung besondere Anforderungen. Es muß verhindert werden, daß sich die Flüssigkeit, die während der Messung bis an die (warme) Düsenöffnung steht, dort durch Verdampfen des Wassers aufkonzentriert. Dazu wurde ein spezieller Mechanismus entwickelt. In dieser Betriebsart erzeugt die Spritze jede Sekunde einen Tropfen, dessen Austrittsgeschwindigkeit aus der Düse jedoch so gewählt ist, daß die Falle nicht erreicht wird. Dadurch wird der Bereich der Flüssigkeit, der sich aufkonzentriert hat, immer wieder erneuert. Soll ein Tropfen injiziert werden, wird die Spannung an der Spritze kurzzeitig erhöht, so daß ein Tropfen in die Falle gelangt. Die Steuerung für Einschub und Auswurf mit einem Umschalter für die verschiedenen Betriebsarten ist auf einer kleinen Fernbedienung untergebracht, so daß der Einschub der Tropfen bequem durch

die Sichtfenster beobachtet werden kann. Ebenso führt das Verdampfen des Wasseranteiles im Tropfen zu einer Aufkonzentration der Lösung, wenn der Tropfen sich in der Falle befindet. Bei der Messung der Nukleationsraten werden daher nur Temperaturen eingestellt, bei denen die Nukleationszeit ausreichend kurz ist (unter einer Sekunde). In dieser Zeit ändert sich der Durchmesser des Tropfens durch Verdampfen weniger als 5%, so daß die Messung im Rahmen der Fehler nicht verfälscht wird. Bei einer Schwefelsäure - Konzentration zwischen 15 wt.% und 25 wt.% kann durch diese Effekte nur ein Bereich der Nukleationsraten von $J \cong 10^8 \text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ vermessen werden.

Während der gesamten Messung werden die Streubilder der Tropfen mit einem Videorecorder aufgezeichnet. Die Temperaturen aller Meßfühler, die Spannungen an der Falle und der Kammerdruck werden für die spätere Auswertung mit dem Meßcomputer, der auch die Überwachung dieser Größen übernimmt, protokolliert. Da bei einer solchen Messung viele Daten anfallen (im Laufe der Meßreihen wurden über 10000 Gefrierereignisse untersucht), deren Auswertung mit der Hand Monate in Anspruch nehmen würde, muß nach geeigneten Verfahren gesucht werden, die Auswertung zu automatisieren. Die zu diesem Zweck entwickelten Techniken werden im nächsten Kapitel beschrieben.

11.2 Auswertungsverfahren

Die Auswertung hat zum Ziel, zu jedem Gefrierereignis eines Tropfens alle wichtigen Meßgrößen bereitzustellen. Dazu gehören die chemische Zusammensetzung des Tropfens, sein Durchmesser, die Zeit bis zum Beginn der Phasenumwandlung und deren Dauer, die Mittelwerte und Standardabweichungen der erfaßten Temperaturen über diesen Zeitraum, der mittlere Depolarisationsgrad und der Druck in der Klimakammer. Die Programme zur Datenerfassung und Auswertung wurden in Labview (National Instruments) geschrieben⁹⁵.

Alle experimentellen Parameter werden von dem Programm zur Meßdatenerfassung aufgezeichnet. Da die Größenauswertung für jeden einzelnen Tropfen zu aufwendig wäre, wird der Durchmesser mit der Methode des Streifenzählens (siehe Kapitel 7.6) ermittelt und in das Datenerfassungsprogramm eingegeben. Da die Tropfengröße, die die Spritze erzeugt, von Tropfen zu Tropfen relativ konstant bleibt (sie kann um 5% schwanken), reicht auch oft die Größenbestimmung für einen Tropfen eines

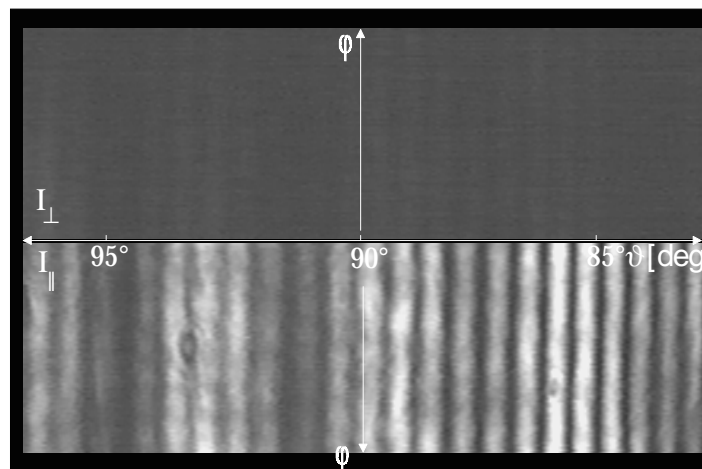
⁹⁵ Diese Programme sind von Hermann Vortisch entwickelt und geschrieben worden. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in seiner Diplomarbeit. (FU - Berlin, 1998).

Meßensembles. Bleibt die Erfassung der Nukleationszeit (bzw. der Zeit, bis eine erste Störung aufgrund des entstehenden Kristalls sichtbar wird) und der Kristallisationszeit, bis der Tropfen vollständig durchgefroren ist. Für die Ermittlung dieser Zeiten wird der Depolarisationsgrad des gestreuten Lichtes bestimmt.

11.3 Der Depolarisationsgrad: Detektion des Gefrierprozesses

Die Erhaltung der Polarisationsrichtung der einfallenden Welle in dem gestreuten Licht ist für nichtsphärische Partikel im allgemeinen nicht mehr gültig. Diese Tatsache machen wir uns zunutze, um den Gefrierprozeß der untersuchten Tropfen zu erfassen. Dazu strahlen wir parallel polarisiertes Laserlicht ein und nehmen mit der Kamera beide Polarisierungen des gestreuten Lichtes auf. Ein typisches Streubild für ein flüssiges Wassertröpfchen zeigt die Abbildung 36 (a). In der parallelen Polarisationsrichtung ist das Streifenmuster der Mie - Streuung des noch sphärischen Tropfens zu erkennen, das Streubild in der senkrechten Polarisationsrichtung bleibt dagegen dunkel.

a.)



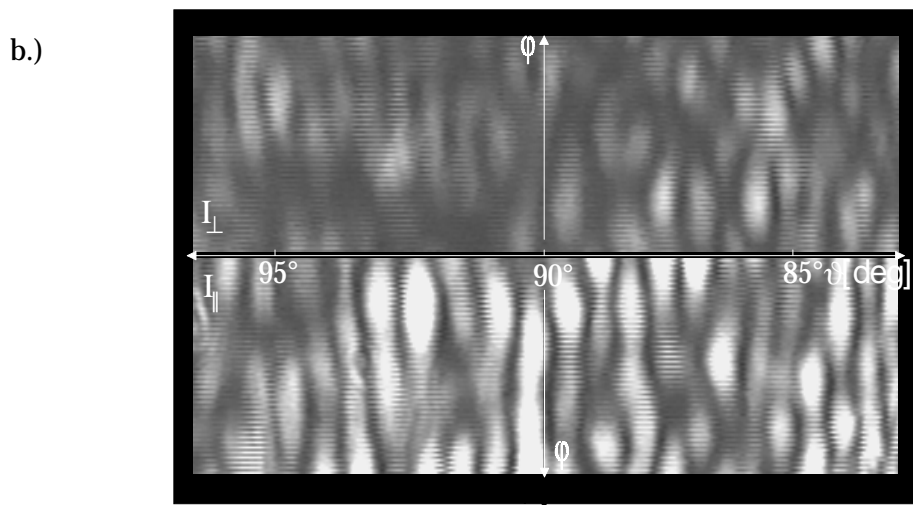


Abbildung 36: Streubild eines flüssigen (a.) und gefrorenen Wassertropfens (b.). Die senkrechte Polarisation wird im oberen Streifen abgebildet, die parallele Polarisation im unteren Bereich.

In der unteren Abbildung (b.) ist dagegen das Streubild dargestellt, das sich nach Gefrieren des Tropfens zeigt. Das Streifenmuster ist noch zu erkennen, doch zeigt sich eine starke Modulation der Intensität in φ -Richtung. In der senkrechten Polarisationsrichtung entwickelt sich ein ähnliches Muster, das gestreute Licht ist depolarisiert. Als Meßgröße der Depolarisation eignet sich das Verhältnis der Gesamtintensitäten der senkrechten zu der parallelen Polarisationsrichtung:

$$\delta = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} \quad \text{Gl. 11.76}$$

Der Depolarisationsgrad δ ist damit auch eine Meßgröße für den Phasenübergang in dem Tropfen. Die nächste Abbildung zeigt typische Gesamtstreuintensitäten bei einer Messung der Gefrierdauern von Wassertropfen.

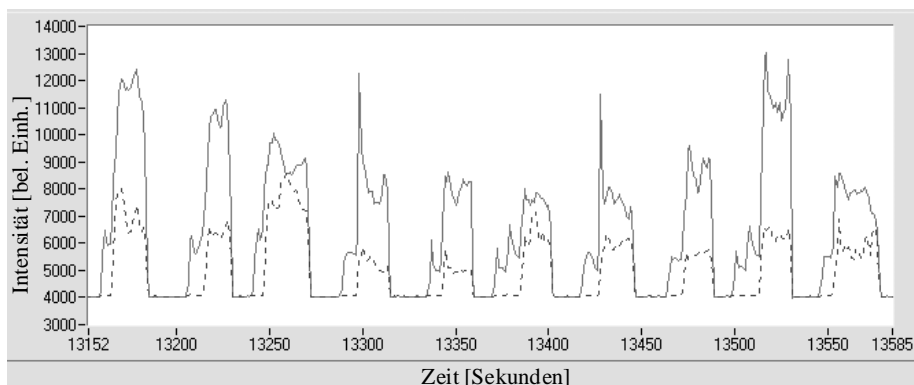


Abbildung 37: Verlauf der Streuintensitäten während einer Messung der Nukleationsraten von Wassertropfen. Eingezeichnet ist der Intensitätsverlauf der parallelen (—) und senkrechten Polarisationsrichtung (- - -).

Der Einschub des Tropfens ist an dem Anstieg der Intensität in der parallelen Polarisationsrichtung zu erkennen. Die Intensität in der senkrechten Polarisation bleibt zunächst nach dem Einschub des Tropfens gering. Beide Intensitäten steigen bei dem Gefrieren des Tropfens stark an. Der Depolarisationsgrad erhöht sich von $\delta \approx 0$ im Mittel auf $\delta = 0,39$ (Wassertropfen). Er wird berechnet, indem die Streuintensitäten in beiden Polarisationsrichtungen über die erfaßte Zeit vom Zeitpunkt des Gefrierens bis zum Auswurf des Tropfens gemittelt werden. Die Zeit bis zum Erkennen des Gefrierprozesses wird die Nukleationszeit t_1 genannt. Bei Wasser steigt der Depolarisationsgrad im Vergleich mit der zeitlichen Auflösung unserer Messung instantan an. Der Tropfen ist von einem Videobild auf das nächste durchgefroren (vergleiche auch Abbildung 38 oben). Die unterschiedlichen Intensitäten in beiden Polarisationskanälen werden genutzt, um die Nukleationszeiten mit Hilfe eines Computerprogrammes automatisch zu erfassen. Bei tiefen Temperaturen und konzentrierten Mischungen von Säuren mit Wasser läßt sich auch der Gefrierprozeß selbst durch die langsame Steigerung des Depolarisationsgrades beobachten. Die Kristallisationszeit t_2 ist das Zeitintervall, das von der ersten erkennbaren Störung des Streubildes bis zu dem Zeitpunkt verstreicht, an dem der Tropfen vollständig durchgefroren ist. Sie steigt bei tiefen Temperaturen stark an. In der nächsten Abbildung sind diese Prozesse für Wasser und Schwefelsäuretropfen exemplarisch dargestellt.

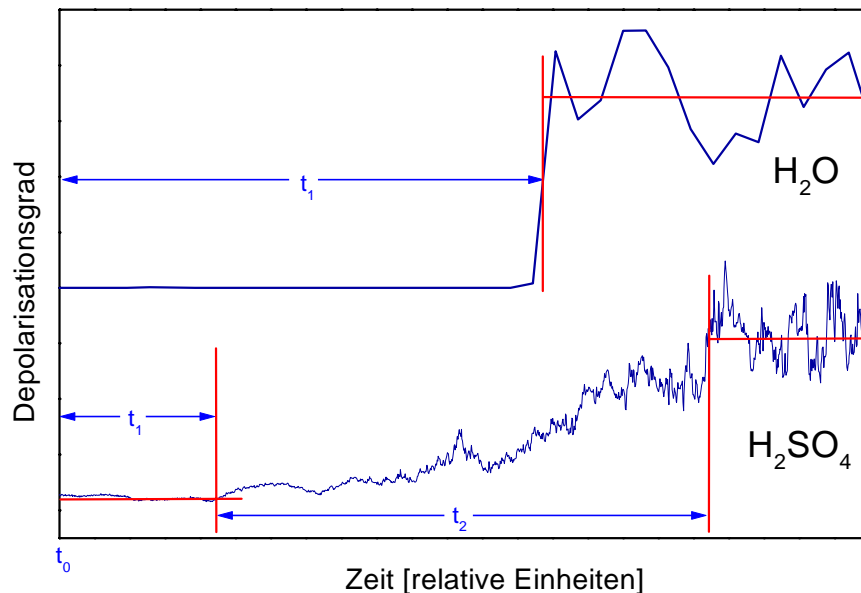


Abbildung 38: Erfassung der **Nukleationszeit** t_1 und der **Kristallisationszeit** t_2 . Der Zeitpunkt t_0 markiert den Einschub des Tropfens in die Falle.

Drei Faktoren lassen die Depolarisation auch bei einem vollständig durchgefrorenen Tropfen schwanken. Am stärksten macht sich eine Rotation des Tropfens bemerkbar, da er keine sphärische Gestalt mehr aufweist. Zusätzlich kann der Tropfen verdampfen und dadurch seine äußere Form ändern, was ebenfalls Einfluß auf den Depolarisationsgrad hat. Schließlich kann der Tropfen langsam seine Kristallstruktur ändern, wenn während des Gefrierprozesses keine Zeit war, die energetisch günstigste Kristallstruktur aufzubauen. Diese Schwankungen in der Depolarisation machen es schwer, das Ende des Kristallisationsprozesses genau zu bestimmen. Ebenso mit einem Fehler behaftet ist die Bestimmung der Nukleationszeit t_1 , wenn die Depolarisation langsam einsetzt. Die Gefrierereignisse mit großen Kristallisationszeiten müssen deswegen manuell ausgewertet werden. Die Messungen der Kristallisationszeiten lassen aber Rückschlüsse auf die Dynamik des Gefrierprozesses zu. Aus der Temperaturabhängigkeit der Kristallisationszeit t_2 läßt sich die Diffusions - Aktivierungsenergie ermitteln, die in der Nukleationstheorie bestimmend ist für die Dynamik des Kristallwachstums. Durch Resonanzen der Mie- Streuung, die während des Keimwachstums auftreten, kann auf den zeitlichen Verlauf des Wachstums und auf die Art des entstehenden Kristalls geschlossen werden (siehe Kap. 14.9). Der Zeitpunkt t_1 markiert im wesentlichen die Zeit, die der unterkühlte Tropfen benötigt, bis sich ein Keim kritischer Größe gebildet hat und soweit angewachsen ist, daß wir ihn durch die Änderung des Streumusters erkennen können. Um die im Experiment ermittelten Nukleationszeiten mit der Theorie vergleichen zu können, muß die Zeitspanne zwischen dem Entstehen des Keimes und der Detektion des wachsenden Kristalls mit Hilfe der Lichtstreuung bekannt sein. Daher ist es wichtig, die Größe des Kristalls zum Zeitpunkt seiner Detektion zu kennen und seine Wachstumsgeschwindigkeit. Zwei unabhängige Methoden erlauben, Aussagen zu diesen Größen zu machen, wie in Kapitel 11.7 gezeigt wird. Die gemessene Nukleationszeit t_1 läßt sich dann um diese zeitliche Differenz korrigieren, um die tatsächliche Zeitspanne bis zum Entstehen eines Keimes zu ermitteln. Eine solche Korrektur wurde für alle Auswertungen von t_1 vorgenommen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Kristallisationszeit läßt sich die Aktivierungsenergie berechnen. Ist sie bekannt, kann mit Hilfe der gemessenen Nukleationsrate die Keimbildungsenergie ermittelt werden. Damit sind die wichtigsten Parameter experimentell bekannt, die in die klassische Theorie des Gefrierens eingehen. Dadurch kann ein Vergleich und eine Überprüfung der Theorie erfolgen.

11.4 Automatische Auswertung der Nukleationszeiten

Die Auswertung der Nukleationsraten wird beispielhaft an einer Messung an Wassertropfen gezeigt. Bei einer Messung wird ein Tropfen bei einer zum Gefrieren ausreichend niedrigen Temperatur eingeschossen. Das nächste Bild zeigt die aufsummierten Intensitäten beider Polarisationsrichtungen während einer Gefriermessung an Wassertropfen. Der Laser ist parallel polarisiert, die durchgezogene Kurve zeigt diese Polarisationsrichtung an. Zum Zeitpunkt (a) wird der Tropfen in die Falle eingeschossen. Die Intensität in der parallelen Polarisationsrichtung steigt an. Dieser Anstieg wird zur Detektion des Zeitnullpunktes für die Messung gewählt und mit einem kleinem schwarzen Viereck markiert.

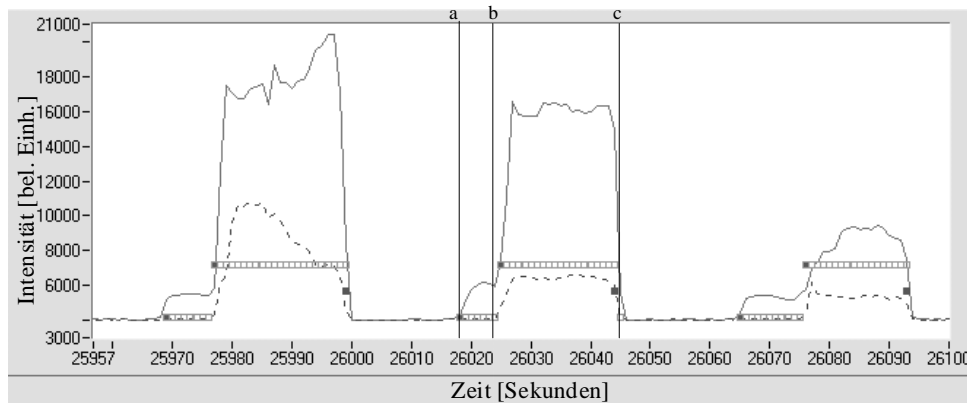


Abbildung 39: Intensitätsverlauf der parallelen (—) und senkrechten (- - -) Polarisationsrichtung. Die Markierungen zur Bestimmung der Nukleationszeit sind ebenfalls gezeigt.

Nach einigen Sekunden gefriert der Tropfen, die senkrechte (und ebenfalls auch die parallele) Polarisationsrichtung gewinnt an Intensität hinzu (b). Aus diesem Anstieg wird der Gefrierzeitpunkt bestimmt. Wenn zum Zeitpunkt (c) der Tropfen aus der Falle entfernt wird, sinken beide Intensitäten wieder ab. Die Messung an dem Tropfen ist abgeschlossen. Die Zeitspanne zwischen (a) und (b) wird als Nukleationszeit abgespeichert. Aus den Temperaturmessungen des PT 100 Meßfühlers (siehe Kap. 5.5) wird für diesen Zeitabschnitt die mittlere Temperatur und die Standardabweichung berechnet, damit Ereignisse, bei denen die Temperatur nicht stabil war, erkannt werden können. So wird für jeden Tropfen verfahren, bis die komplette Messung verarbeitet ist. Dann werden die Nukleationszeiten über ihre Temperaturen aufgetragen, wie im nächsten Bild zu sehen ist:

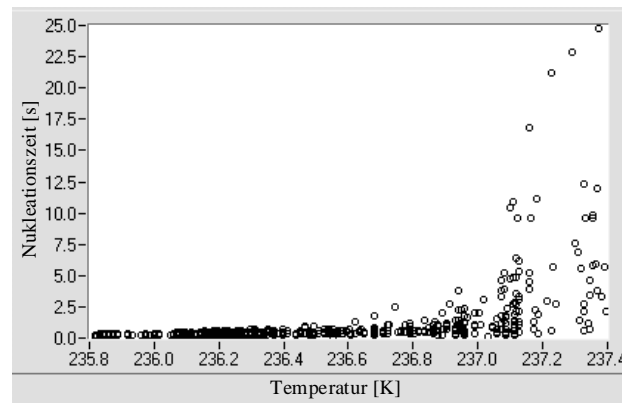


Abbildung 40: Auftragung der Nukleationszeiten t_1 über die Temperatur.

Jeder Punkt entspricht einer Messung. Die Nukleationszeiten nehmen mit sinkender Temperatur stark ab. Deutlich ist zu erkennen, daß es sich bei der Keimbildung um einen statistischen Prozeß handelt. Wie aus den ermittelten Nukleationszeiten Nukleationsraten berechnet werden, schildert das Kapitel 11.9.

11.5 Statistik zum Depolarisationsgrad

Der Depolarisationsgrad der Lichtstreuung an Wolkentropfen ist auch bei der Fernerkundung (z.B. LIDAR) von atmosphärischen Wolken von großer Bedeutung, da bei gefrorenen Tropfen die Mie - Theorie nicht mehr angewendet werden kann. Dadurch geht viel Information, etwa über den Brechungsindex der Flüssigkeit in den Wolkentropfen oder die Größenverteilung, verloren. Mit dem Depolarisationsgrad läßt sich bisher nur unterscheiden, ob die Tropfen flüssig oder fest sind. Da die Berechnung der Streuintensitäten bei gefrorenen Tropfen wegen ihrer komplizierten Geometrie schwierig ist, können auch hier Laborexperimente helfen, die Messungen mit Verfahren der Fernerkundung besser zu verstehen. Daher wird bei den Messungen auch eine Statistik zu der Depolarisation der Tropfen erstellt. Das an den Tropfen gestreute Licht wird jedoch nicht unter Rückstreuung (eine solche Anordnung befindet sich im Aufbau) sondern unter 90° analysiert. Bei der Bildung des Verhältnisses der Intensitäten in beiden Polarisationsrichtungen muß beachtet werden, daß die Polarisationsfolien nur zu 90% die Polarisation trennen. Daher wird zur Normierung von den zeitlich gemittelten Intensitäten der Streuung am gefrorenen Tropfen der Streuanteil des am flüssigen Tropfen gestreuten senkrecht polarisierten Lichtes abgezogen (siehe auch die nachfolgende Abbildung):

$$\delta = \frac{\bar{I}_{\perp 2} - \bar{I}_{\perp 1}}{\bar{I}_{\parallel 2} - \bar{I}_{\perp 1}} \quad \text{Gl. 11.77}$$

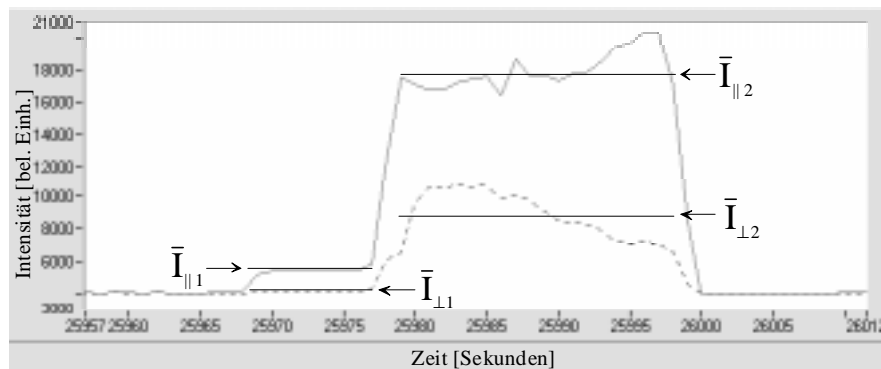


Abbildung 41: Zur Bestimmung des Depolarisationsgrades δ .

Aus den gemessenen Intensitäten wird ein Histogramm erstellt, das anzeigt, wie häufig eine bestimmte Depolarisation auftritt. Neben der Depolarisation ist außerdem der sog. Verstärkungsfaktor interessant, der wiedergibt, um wieviel die Streuung in der parallelen Polarisationsrichtung zugenommen hat. Er ist gegeben durch:

$$vf = \frac{\bar{I}_{\parallel 2} - \bar{I}_{\perp 1}}{\bar{I}_{\parallel 1} - \bar{I}_{\perp 1}} \quad \text{Gl. 11.78}$$

Sowohl der mittlere Depolarisationsgrad als auch der mittlere Verstärkungsfaktor unterscheiden sich stark von Substanz zu Substanz und sollten dazu dienen können, mit Hilfe der optischen Fernerkundung auch Angaben über die Zusammensetzung der gefrorenen Wolkentropfen machen zu können (vergl. auch Kap. 14.4).

11.6 Manuelle Bestimmung der Nukleations- und Kristallisationszeit

Bei langen Kristallisationszeiten kann die automatische Bestimmung der Nukleationszeiten nicht mehr angewendet werden. Dann wird die Winkelverteilung der Mie-Streuung für jedes einzelne Tropfen auf dem Videorecorder betrachtet, wobei der Einschubzeitpunkt notiert wird. Das Einsetzen des Gefrierens wird durch kleine Störungen in dem Streubild erkannt. Diese setzen ein, bevor sich eine Depolarisation bemerkbar macht. Ändert sich das Streubild bis auf eine Rotation des Tropfens, die gut am Monitor zu erkennen ist, nicht mehr, ist der Kristallisationsvorgang abgeschlossen. Die Ermittlung der Nukleationszeiten und Kristallisationszeiten ist mit einem Fehler versehen, da diese Zeiten manchmal zu lang oder zu kurz angesetzt werden, je nachdem, wann die Nukleation und das Ende der Kristallisation erkannt werden. Die Vermessung von vielen Ereignissen grenzt diesen Fehler allerdings wieder ein. Die gemessenen Zeiten werden in ein Programm eingegeben, das ähnlich der

automatischen Auswertungen die Temperaturmittelwerte den Ereignissen zuordnet. Am Ende werden zwei Grafiken wie in Abbildung 40 erzeugt, die Nukleationszeit in der einen und die Kristallisationszeit in der anderen, aufgetragen über der Temperatur.

11.7 Korrektur der Nukleationszeit t_1 bei großen Kristallisationsdauern

Bei großen Kristallisationszeiten muß die Nukleationszeit t_1 korrigiert werden, da der kritische Keim nicht sofort bei seiner Entstehung detektiert wird. Vielmehr muß er um eine Mindestgröße anwachsen, damit er durch die Störung im Streubild und die wachsende Depolarisation erkannt werden kann. Je langsamer das Kristallwachstum ist, desto größer wird diese zeitliche Differenz werden. Um diesen Zusammenhang zu quantifizieren, haben wir alle gemessenen Nukleationszeiten t_1 über die Gesamtzeit der Messung aufgetragen, die sich aus der Summe der Nukleationszeit und der Kristallisationszeit t_2 ergibt.

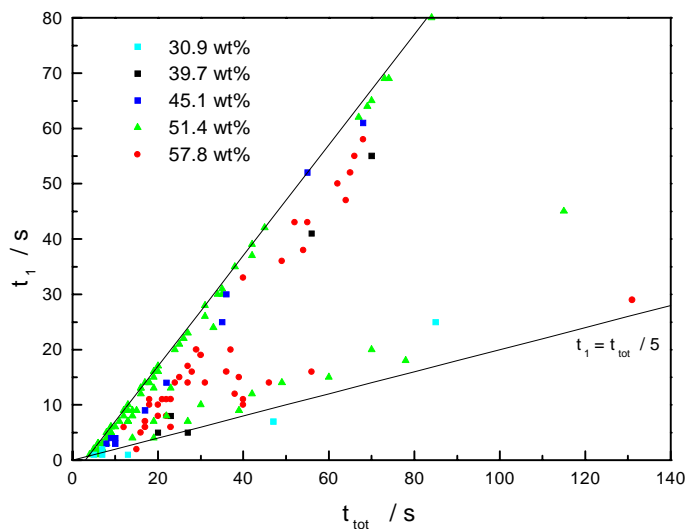


Abbildung 42: Verhältnis von Nukleationszeit t_1 verschiedener Messungen zur gesamten Gefrierdauer $t_{\text{tot}} = t_1 + t_2$

An dieser Auftragung läßt sich erkennen, daß es fast keine Ereignisse gibt, bei denen die Zeitdauer bis zum Auftreten des Keimes kleiner ist als eine fünftel der Gesamtgefrierdauer t_{tot} (unter der Geraden mit $t_1 = 1/5(t_1 + t_2)$ liegen fast keine Ereignisse). Dies kommt dadurch zustande, daß bei langen Kristallisationszeiten keine kurzen Nukleationszeiten gemessen werden, weil der wachsende Keim zu spät

erkannt wird. Dieser Fehler kann behoben werden, indem von den Nukleationszeiten ein fünftel der Gesamtgefrierdauer abgezogen wird: $t'_1 = t_1 - 1/5(t_1 + t_2)$. Geht man von einem zeitlich linearen Wachstum des Keimradius aus, dann bedeutet das, daß der Keim bei der Detektion einen Durchmesser von ungefähr 10 μm bis 20 μm besitzt (bei einer Tropfengröße zwischen 60 μm und 70 μm). Ein Durchmesser von 7 μm ist mit einem anderen Verfahren ermittelt worden (siehe Kap. 14.9). Eine Grenze der Anwendbarkeit läßt sich bei den Messungen an 50 wt.% H_2SO_4 erkennen. Hier zeigt sich, daß die Berechnung der Nukleationsrate nur dann möglich ist, solange die Nukleationszeit größer ist als die Kristallisationszeit (siehe Kap. 14.8). Daher wird die Nukleationsrate nur aus Ereignissen berechnet, die diese Bedingung erfüllen. Mit dieser Meßmethode können daher bei tiefen Temperaturen und hohen Säuregehalten nur kleine Nukleationsraten gemessen werden, die großen Nukleationszeiten entsprechen.

11.8 Bestimmung der Nukleationsraten

Im Experiment wird das Gefrieren von Tropfen beobachtet, die Nukleationstheorie macht jedoch Aussagen über die Keimbildungsrate. Sie läßt sich aus den Messungen gewinnen, wenn wir annehmen, daß ein Keim im Tropfen ausreicht, um den Tropfen zum Gefrieren zu bringen. Durch die Freisetzung von Wärme beim Wachstum des Keimes wird das Entstehen weiterer Keime unwahrscheinlich. Eine zweite Einschränkung erfährt das Experiment, wenn bei hohem Säureanteil in der Lösung die Kristallisationszeiten groß werden. Mit Hilfe des Streubildes läßt sich ein Keim erst erkennen, wenn er auf eine Größe von 5 μm bis 15 μm im Durchmesser angewachsen ist. Die Zeit, die er für das Anwachsen benötigt, ist also in dem Zeitintervall t_1 enthalten. Bei der Auswertung der Nukleationszeiten t_1 haben wir diesen Fehler bestmöglich korrigiert. Wie lassen sich jetzt mit unserem Experiment Nukleationsraten bestimmen? Im Experiment werden die Nukleationszeiten t_1 und das Volumen V_d für die Tropfen ermittelt. Bei einer Temperatur T seien N_0 Tropfen vermessen. Sind eine Anzahl $N_u(t)$ Tropfen nach einer Zeit t (jeweils nach dem Einschub der Tropfen gerechnet) noch nicht gefroren, dann sind $N_g(t) = N_0 - N_u(t)$ Tropfen zu diesem Zeitpunkt gefroren. In einem Zeitintervall dt kann der Zuwachs an gefrorenen Tropfen durch folgende Formel beschrieben werden⁹⁶:

$$N_g(t + dt) - N_g(t) = N_u(t) J(T) V_d dt \quad \text{Gl. 11.79}$$

⁹⁶ Pruppacher und Klett (1978)

Das bedeutet, daß die Anzahl von Tropfen, die in einem Zeitintervall dt gefrieren, proportional zu dem Gesamtvolumen der verbleibenden ungefrorenen Tropfen ist. Je größer das Volumen ist, desto wahrscheinlicher ist eine Keimbildung durch Dichte- und Temperaturfluktuationen. Der Proportionalitätsfaktor ist durch die Nukleationsrate J gegeben. Die linke Seite der Gleichung läßt sich mit der Zunahme der gefrorenen Tropfen, die der Abnahme $-dN_u$ an flüssigen Tropfen entspricht, identifizieren. Daraus resultiert:

$$dN_u = -N_u V_d J(T)dt \quad \text{Gl. 11.80}$$

Ist eine große Anzahl von Tropfen vermessen, kann die Gleichung integriert werden:

$$\ln \frac{N_u(t)}{N_0} = -V_d J(T) t \quad \text{Gl. 11.81}$$

Durch eine Auftragung von $\ln N_0/N_u(t)$ über t läßt sich aus den gemessenen Nukleationszeiten und der Größenbestimmung die Nukleationsrate bestimmen. Diese Gleichung zeigt zudem, daß der Gefrierprozeß nach der Poisson - Statistik verläuft⁹⁷.

11.9 Die Berechnung der Nukleationsraten im Experiment

Sind die Gefrierexperimente mit einer automatischen Auswertung (Kap. 11.4) oder mit der Hand (Kap. 11.5) bearbeitet worden, kann die Nukleationsrate nach Korrektur der Nukleationszeiten (Kap. 11.7) berechnet werden. Das Volumen der Tropfen wird durch die Bestimmung des Durchmessers mit der Methode des Streifenzählens berechnet. Da nicht alle Tropfen vermessen werden können, werden zur Kontrolle einzelne Ereignisse herausgegriffen, um sicherzustellen, daß Abweichungen in der Tropfengröße erkannt werden. In der nächsten Abbildung ist die Auftragung von $\ln N_u(t)/N_0$ über t dargestellt. Es zeigt sich, daß die Gefrierereignisse tatsächlich der Statistik unterliegen, die die Nukleationstheorie beschreibt.

⁹⁷ Vergl. Gleichung (5) bei Koop et al. (1997a) Seite 1118.

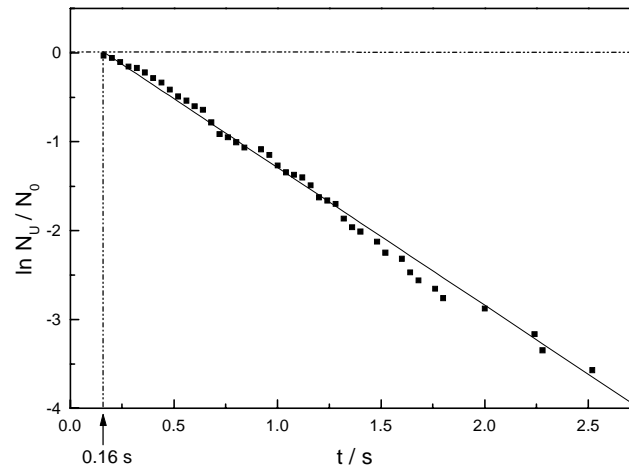


Abbildung 43: Dargestellt ist $\ln(N_u/N_0)$ über der Zeit am Beispiel einer Messung an Wassertropfen bei einer Temperatur von 236,5 K. Die Steigung der Regressionsgerade ist das Produkt aus Nukleationsrate und dem Volumen eines Tropfens.

Die an die Ereignisse angepasste Gerade geht nicht durch den Ursprung, sondern schneidet die Nulllinie zu einer Zeit $t_1 \approx 0,16$ s. Ein solches Verhalten tritt bei allen Auswertungen auf und läßt sich damit begründen, daß die Tropfen nach der Erzeugung eine gewisse Zeit benötigen, um auf die Temperatur der Falle abzukühlen. Nach einer einfachen Abschätzung braucht ein Tropfen Wasser ca. 60 ms, sich um eine Temperaturdifferenz von 40°C abzukühlen. Zur Berechnung der Nukleationsrate wird daher immer eine lineare Regression durchgeführt, die auch den Achsenabschnitt mit bestimmt. Führt man diese Art der Auswertung für alle Temperaturintervalle durch, erhält man die Nukleationsrate in Abhängigkeit von der Temperatur:

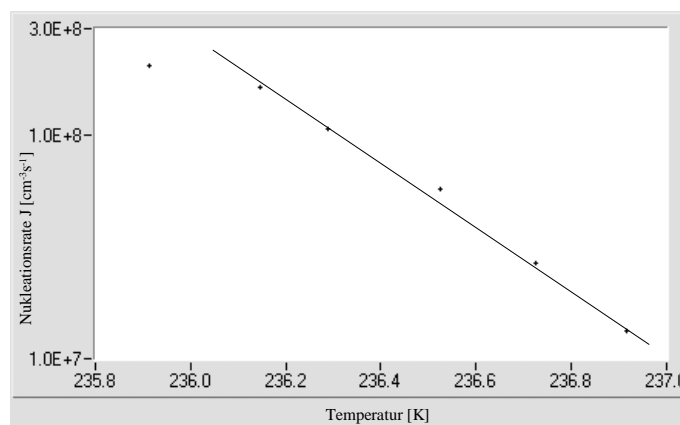


Abbildung 44: Nukleationsrate in Abhängigkeit von der Temperatur (reines Wasser).

Die Nukleationsrate zeigt einen etwa exponentiellen Anstieg mit fallender Temperatur, wie nach der Nukleationstheorie zu erwarten ist (vergl. Abbildung 35).

11.10 Experimentell zugänglicher Bereich von Nukleationsraten

Wird eine exponentielle Abhängigkeit vorausgesetzt, zeigt die höchste ermittelte Nukleationsrate in Abbildung 44 einen zu tiefen Wert, wie die Gerade in der Abbildung zeigt. Dieser Umstand läßt sich erklären, da bei dieser Temperatur Nukleationszeiten auftreten, die kleiner sind als die Zeit, die der Tropfen für Abkühlen benötigt. Die größte Nukleationsrate J_{\max} , die mit unserem Experiment für Tropfen mit einem Durchmesser von $60\ \mu\text{m}$ gemessen werden kann, ist dadurch auf $J_{\max} = 2 \cdot 10^8\ \text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ begrenzt. Kleinere Nukleationsraten können nur gemessen werden, wenn kleinere Tropfen im Experiment vermessen werden. Mit der neuentwickelten Spritze lassen sich zwar Tropfen bis zu einem Durchmesser von $30\ \mu\text{m}$ erzielen, jedoch ist eine solche Düse schwer zu reinigen und hat sich daher im Experiment nicht bewährt. Eine weitere Begrenzung der höchsten meßbaren Nukleationsrate ist bei großen Kristallisationszeiten gegeben. Diese Grenze wurde in Kapitel 11.7 erörtert. Nach unten hin ist die Messung von Nukleationsraten durch die Verdampfung des Tropfens und damit der maximal meßbaren Nukleationszeit beschränkt. Bei den Messungen an Wasser wurde die Verdampfung mit Hilfe der Mie - Streuung gemessen und in die Berechnung des Volumens mit einbezogen. Die kleinste damit gemessene Nukleationsrate J_{\min} beträgt $J_{\min} = 1,3 \cdot 10^7\ \text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$. Wenn während der Messung von Lösungen mit niedrigem Säuregehalt Wasser verdampft, konzentriert sich die Lösung auf. Daher konnten für die 10 und 15 wt.% Schwefelsäurelösung nur Nukleationsraten von etwa $J \approx 8 \cdot 10^8\ \text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ bestimmt werden. Bei niedrigeren Temperaturen und höheren Konzentrationen nimmt der Dampfdruck von Wasser in den Tropfen stark ab. Dann können auch Nukleationsraten bis zu $J \approx 1 \cdot 10^4\ \text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ vermessen werden. Begrenzender Faktor ist dann nur die Geduld des Experimentators. Mit der von uns entwickelten Spritze können Tropfen mit einem Durchmesser von bis zu $300\ \mu\text{m}$ erzeugt werden. Im Vergleich zu Tropfen mit einem Durchmesser von $60\ \mu\text{m}$ läßt sich damit die untere Meßgrenze der Nukleationsrate für alle oben angeführten Fälle um zwei Größenordnungen heruntersetzen.

Diese Nukleationsraten lassen sich auf das Gefrierverhalten von troposphärischen und stratosphärischen Wolken übertragen, wie im nächsten Kapitel gezeigt wird.

11.11 Übertragung der gemessenen Raten auf stratosphärische Wolken

Um die im Experiment gewonnenen Nukleationsraten auf das Gefrierverhalten von stratosphärischen Wolken anwenden zu können, werden solche Zusammensetzungen von Tropfen untersucht, die unter gewissen Bedingungen in der Stratosphäre entstehen können. Ein wichtiges Kriterium ist die Höhe der Wolken, ein anderes die Temperatur. Beide wirken sich auf den Partialdruck verschiedener Gase aus, die zu ausreichenden Übersättigungen führen, um Wolken entstehen zu lassen (siehe Kapitel 9.5). Notwendig für den Vergleich ist die Kenntnis der Größenverteilung der Wolkentropfen oder zumindest der mittlere Durchmesser r der Tropfen. Dann läßt sich aus den im Labor gemessenen Nukleationsraten in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Temperatur direkt herleiten, mit welcher Wahrscheinlichkeit $P(r)$ ein Wolkentropfen mit Radius r dieser Zusammensetzung und Temperatur nach einer Zeit t gefriert:

$$P(r,t) = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi}{3} r^3 J(T) t\right) \quad \text{Gl. 11.82}$$

Aus dieser Gleichung kann leicht eine Abschätzung der Dauer gewonnen werden, bis die Hälfte einer Wolke mit einem mittleren Tropfenradius \bar{r} gefriert.

$$t[\text{s}] \approx \frac{0.17}{\bar{r}^3 [\text{cm}^3] J(T)} \quad \text{Gl. 11.83}$$

Ist die Größenverteilung $f(r)$ der Wolkentropfen bekannt, kann berechnet werden, welcher Bruchteil $P(t)$ der Wolke friert.

$$P(t) = \int_0^{\infty} f(r) P(r,t) dr \quad \text{Gl. 11.84}$$

Oft wird angenommen, daß die Größenverteilung der Wolkentropfen durch eine Lognormalverteilung beschrieben werden kann. Die mittleren Größen der stratosphärischen Wolkentropfen erreichen Radien von $0,1 \mu\text{m}$ bis $1 \mu\text{m}$. Im Vergleich mit den in unseren Experimenten vermessenen Tropfen besitzen sie damit im Mittel ca. 100 mal kleinere Radien. Übertragen auf die Gefrierzeiten bedeutet das nach Gl. 11.83, daß die homogenen Tropfen im Labor durchschnittlich eine Million mal schneller gefrieren. Daher können schon nach relativ kurzer Beobachtungszeit Zeiträume von Monaten - auf die Stratosphäre übertragen - beschrieben werden. Oft stellt sich jedoch die Frage, bei welcher Temperatur stratosphärische Wolken nach

einer bestimmten Zeit gefrieren. Nehmen wir beispielsweise eine Wolke bestehend aus Tropfen mit einem mittleren Durchmesser von $0,2 \mu\text{m}$ (vergl. auch Abbildung 55). Diese Wolke befindet sich einen Tag bei einer Temperatur T . Gefrieren die Tropfen mit einer Nukleationsrate $J(T)$ von $J(T) = 2,5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, dann sind (gemäß Gl. 11.83) nach dieser Zeit die Hälfte der Wolkentropfen durchgefroren. Nukleationsraten von etwa $J(T) \approx 10^8 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ führen bei typischen Wolkentropfen in der polaren Stratosphäre zum Gefrieren. Bei hohen Säurekonzentrationen und tiefen Temperaturen können solche hohen Nukleationsraten mit unserem Experiment nicht vermessen werden. Allerdings läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Nukleationsrate bestimmen. Dann kann zu höheren Raten extrapoliert werden, um die Temperatur zu bestimmen, bei der eine typische stratosphärische Wolke mit Tropfen aus der vermessenen Zusammensetzung gefrieren würde.

11.12 Ableitung der Aktivierungsenergie

Da zu diesem Zeitpunkt kein Modell existiert, mit dem die Aktivierungsenergie entweder aus makroskopischen Größen oder durch quantenmechanische Berechnungen ermittelt werden kann, muß eine Methode gefunden werden, diese Größe im Experiment zu bestimmen. Dazu kann die Beobachtung des Wachstumsprozesses des gefrorenen Keimes im Tropfen dienen, der sich bei starken Unterkühlungen detektieren läßt. Disselkamp et al. (1996) haben ein Verfahren entwickelt, das die Temperaturabhängigkeit der Kristallisationszeit t_2 benutzt, um die Aktivierungsenergie ΔF_{act} zu ermitteln. Die Abhängigkeit der Zeit t_2 von ΔF_{act} und der Temperatur T ist dabei durch folgende Formel gegeben:

$$\frac{1}{t_2} \propto \exp\left(-\frac{\Delta F_{\text{act}}}{RT}\right) \quad \text{Gl. 11.85}$$

oder:

$$\ln t_2(T) = \frac{\Delta F_{\text{act}}}{RT} + c \quad \text{Gl. 11.86}$$

Aus dieser Geradengleichung läßt sich die Aktivierungsenergie berechnen, wenn die Temperaturabhängigkeit der Kristallisationszeit t_2 vermessen ist. Der Achsenabschnitt bestimmt die Proportionalitätskonstante c . Dieses Verfahren setzt voraus, daß die Aktivierungsenergie in dem Temperaturbereich, bei dem das Experiment durchgeführt wird, eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit zeigt. Dies bewirkt eine Einschränkung für die Gültigkeit dieser Ableitung. Die Temperaturabhängigkeit von ΔF_{act} kann mit der Nukleationstheorie zusammen mit anderen Messungen abgeschätzt

werden. Verschiedene Methoden zeigen aber unterschiedliche Ergebnisse. Daher ist der Fehler, der mit dieser Ableitung gemacht wird, nicht einfach zu quantifizieren.

11.13 Ableitung der Keimbildungsenergie

Sind sowohl die Nukleationsraten bekannt als auch die Aktivierungsenergie bestimmt, kann die Keimbildungsenergie mit der Gleichung zu Bestimmung der Nukleationsraten (Gl. 10.75) berechnet werden. Dazu wird nach ΔF_g aufgelöst:

$$\Delta F_g = kT \cdot \ln \frac{N_1 kT}{J h} - \Delta F_{\text{act}} \quad \text{Gl. 11.87}$$

Nach dieser Gleichung sind die Keimbildungsenergien aus den Messungen ermittelt.