

12 Ergebnisse der Gefriermessungen von Wasser

Die homogene Nukleation an reinen Wassertropfen wurde in unseren Experimenten eingehend untersucht. Auf diesem Gebiet liegen schon viele experimentelle Ergebnisse und eine gut ausgearbeitete Theorie vor⁹⁸. Ein Vergleich mit diesen Messungen kann als Test für die Anwendbarkeit unserer Methode gewertet werden, Nukleationsraten von homogenen Flüssigkeiten zu vermessen. Da Wassertropfen sehr schnell durchfrieren, konnten wir über 2000 Einzelereignisse beobachten. Anhand dieser Messungen läßt sich auch die Temperaturkonstanz in der Falle sowie die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse überprüfen. Alle Untersuchungen wurden bei Raumdruck in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

12.1 Abhängigkeit der Nukleationsraten von der Ladung der Tropfen

In der Quadrupolfalle tragen die Tropfen immer Ladung, um gespeichert werden zu können. Deswegen muß überprüft werden, ob die Ladung auf den Tropfen einen Einfluß auf die Nukleation ausübt. Wir haben daher die Abhängigkeit der Ladung auf die gemessenen Nukleationsraten untersucht. Es wurden verschieden stark positiv oder negativ geladene Tropfen in die Quadrupolfalle injiziert. Der Bereich der Ladung lag zwischen $-0,36$ pC und $0,37$ pC. Die folgende Abbildung zeigt die ermittelten Nukleationsraten bei den verschiedenen Ladungsmengen, aufgetragen über der Temperatur.

⁹⁸ Siehe Pruppacher (1995). Dort finden sich zusammengefaßt die Ergebnisse von vielen Untersuchungen über die homogene Nukleation in Wassertropfen und die Anpassung seiner Theorie an diese Ergebnisse.

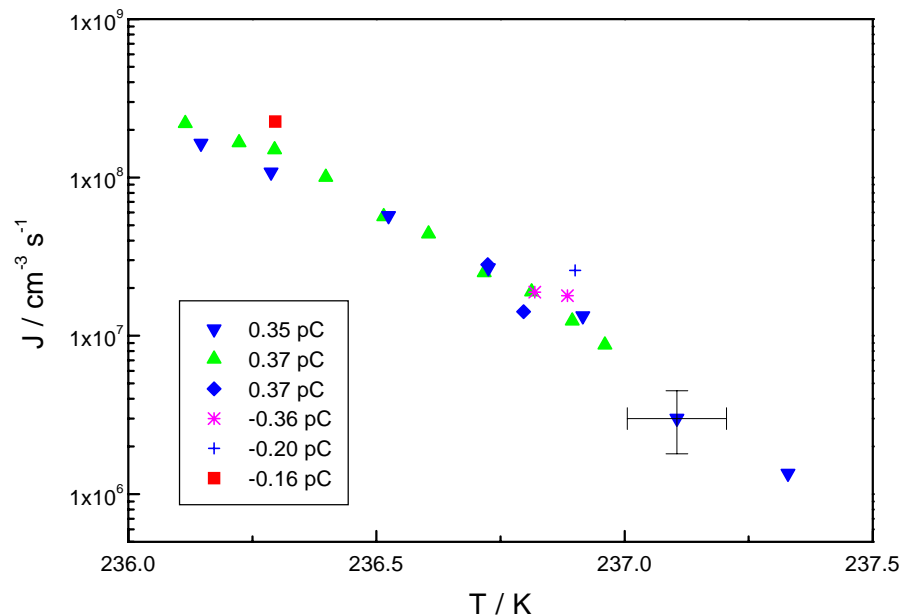


Abbildung 45: Homogene Nukleation in Wasser bei verschieden stark positiv oder negativ geladenen Tropfen. Die Ladung der Tropfen ist in pC angegeben, der Fehler liegt bei 5%. Zu jedem Punkt in der Grafik tragen etwa 200 Einzelmessungen bei.

Der Fehlerbalken ist nur bei einem Meßpunkt aufgetragen. Im Rahmen der Fehler läßt sich keine Abhängigkeit der Nukleationsrate von den Ladungen feststellen. Bei allen Messungen lag die Ladungsmenge auch weit unterhalb der Schwelle, bei der Änderungen der Verdampfungsgeschwindigkeit bei Tropfen aus Glykol auftraten (vergleiche auch Kap. 8.4). Eine Beeinflussung des Gefrierverhaltens durch die Ladung ist auch deshalb nicht zu erwarten, da der Gefrierprozeß im Volumen des Tropfens stattfindet⁹⁹, die Ladung sich aber auf der Oberfläche befindet. Überdies zeigt dieses Experiment, daß sich die Messungen im Rahmen der Fehler gut reproduzieren lassen. Die gute Übereinstimmung der gemessenen Nukleationsraten mit anderen Experimenten, die an ungeladenen Tropfen durchgeführt wurden, bekräftigen unser Ergebnis, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Beeinflussung durch die Ladung auf die gemessenen Nukleationsraten zu erwarten ist. Das nächste Kapitel zeigt unsere Ergebnisse im Vergleich mit Experimenten und der Theorie von Pruppacher (1995).

⁹⁹ Daß die Keimbildung kein Oberflächeneffekt ist, zeigt sich darin, daß die Nukleationsrate auf das Tropfenvolumen bezogen ist.

12.2 Messung von Nukleationsraten von Tropfen aus reinem Wasser

Die nächste Abbildung zeigt die Nukleationsraten von Tropfen mit einer Ladung von 0,37 pC. Zum Vergleich sind das Ergebnis der Nukleationstheorie von Pruppacher (1995) und Messungen von DeMott und Rogers (1990) eingezeichnet, die in einer Wolkenkammer durchgeführt wurden sowie Wood und Walton (1970), die in Öl suspendierte Tropfen untersucht hatten.

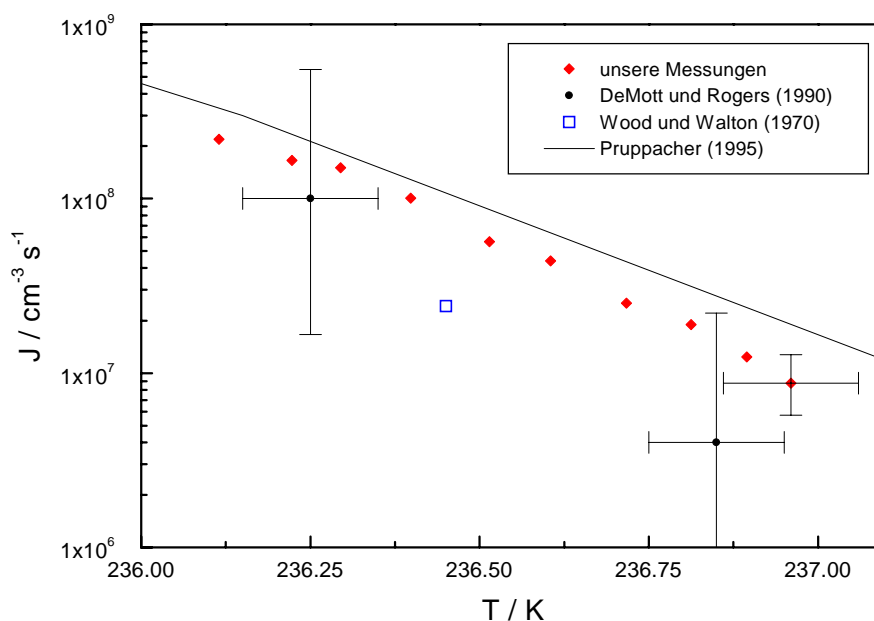


Abbildung 46: Nukleationsraten von reinen Wassertropfen aufgetragen über der Temperatur. Zum Vergleich Messungen von verschiedenen Experimenten und die revidierte Theorie von Pruppacher (1995).

Die Nukleationsraten wurden in einem Temperaturbereich von einem Grad zwischen 236 K und 237 K gemessen. Die Auflösung bei der Temperaturmessung beträgt 0,05 K. Die Temperatur kann mit einer absoluten Genauigkeit von $\pm 0,2$ K gemessen werden. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit sind die Fehlerbalken nur bei einem Meßwert eingezeichnet. Der Fehler in der Nukleationsrate ist im wesentlichen auf den Fehler bei der Größenbestimmung zurückzuführen. Die Ergebnisse von DeMott und Rogers wurden in einer Wolkenexpansionskammer erzielt, wobei der mittlere Tropfendurchmesser zwischen 1 und 9 μm lag. Da bei dieser Methode ein kombinierter Prozeß aus Kondensation und Nukleation beobachtet wird, sind sowohl

die Nukleationszeit als auch die Größe der Tropfen mit einem großen Fehler behaftet. Wood und Walton (1970) haben Tropfen mit einem Durchmesser von 7,5 µm bis 10,5 µm in einer Ölsuspension untersucht. Der eingezeichnete Wert ist ein Mittelwert ihrer Ergebnisse. Die gemessene Nukleationsrate hängt stark von der Art der Suspension ab, da an der Wasser - Öl Grenzfläche eine heterogene Nukleation einsetzen kann (vergl. Kap. 10.4). Der Fehler der Messung ist daher schwer abzuschätzen und nicht eingetragen. Pruppacher hat 1995 die klassische Theorie der homogenen Nukleation nochmals überarbeitet. Nach der alten Berechnung ergab sich im Vergleich mit den Experimenten ein Fehler in der Nukleationsrate von fünf Größenordnungen. Er erkannte, daß diese Diskrepanz von der Herleitung der Aktivierungsenergie aus Messungen der Selbstdiffusion¹⁰⁰ herrührte. Er paßte daraufhin diese Energie an die Messungen zur homogenen Nukleationsrate vieler Untersuchungen an (siehe auch Kap. 10.3, Abbildung 35). Das Ergebnis ist in Abbildung 46 mit eingetragen. Die Abhängigkeit der Nukleationsraten von der Temperatur wird durch unsere Messung gut wiedergegeben, wenn auch die Meßwerte systematisch etwas tiefer liegen als die berechneten. Da die theoretische Kurve aus einer Anpassung der Theorie an andere Messungen hervorgeht, welche die Nukleationsrate mit einer viel größeren Unsicherheit bestimmen, ist eine Abweichung verständlich.

Die generell gute Übereinstimmung unserer Meßergebnisse mit der Theorie und anderen Experimenten bestätigt die Leistungsfähigkeit der verwendeten Methode. Es zeigt sich insbesondere, daß mit ihr rein homogene Nukleation beobachtet werden kann.

12.3 Depolarisation von gefrorenen Wassertropfen

Von 500 Wassertropfen wurde der Depolarisationsgrad bestimmt, wie in Kapitel 11.5 beschrieben wurde. Dabei handelt es sich um die Depolarisation der Lichtstreuung an den Tropfen bei einem Streuwinkel θ von 80° bis 100°. Die relative Häufigkeit von Tropfen mit einem bestimmten Depolarisationsgrad $\delta = (\bar{I}_{\perp 2} - \bar{I}_{\perp 1}) / (\bar{I}_{\parallel 2} - \bar{I}_{\perp 1})$ ist in dem folgenden Histogramm aufgetragen:

¹⁰⁰ Pruppacher et al. (1972)

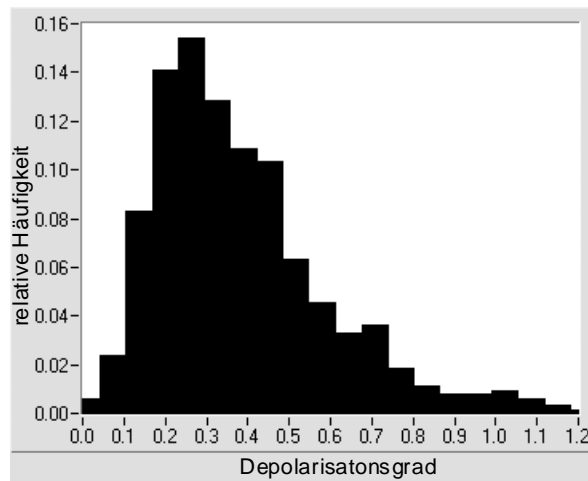


Abbildung 47: Depolarisationsgrad von Wassertropfen aufgetragen als Histogramm.

Das Histogramm ist in 41 Spalten aufgetragen, das Maximum der Verteilung liegt bei $\delta = 0,3$ mit einer Halbwertsbreite von $\pm 0,2$. Der Mittelwert der Depolarisation beträgt $\delta = 0,39$. Die Breite der Verteilung gibt die Vielfältigkeit der Streubilder von gefrorenen Wassertropfen wieder. Offenbar ist der Gefrierprozeß so schnell, daß kein Einkristall mit der hexagonalen Struktur von Eis (Tridymit - Struktur) herausbilden kann. Das Endergebnis des Gefrierprozesses ist dann eher ein polykristalliner gefrorener Tropfen, dessen Depolarisation von der Verteilung der Mikrokristallite abhängt.

12.4 Strukturen der Streubilder

Die Streubilder von gefrorenen Wassertropfen zeigen ganz unterschiedliche Muster. Meist sind jedoch die Streifen, die bei den flüssigen, und damit sphärischen Tropfen auftreten, noch zu erkennen, wenn auch mit starken Störungen. Daraus schließen wir, daß auch die gefrorenen Wassertropfen noch annähernd sphärische Gestalt besitzen. Die Abbildung 41 zeigt einige ausgewählte Streubilder, um die Palette der verschiedenen Strukturen aufzuzeigen. Abbildung (D) zeigt ein Tropfen im Moment des Gefrierens. Das Streubild blitzt bei der Phasenumwandlung oft kurz auf. Während dieser Zeit (40 ms) ist keine Struktur im Streubild zu erkennen. Bei den aufsummierten Intensitäten ist ein solches Aufblitzen als Intensitätsspitze während der Phasenumwandlung zu erkennen (Vergleiche auch Abbildung 37 bei $t = 13300$ s und $t = 13430$ s). Manchmal wurde beobachtet, daß ein Tropfen während dieser Umbildung sogar explodierte und einen gefrorenen Satelliten in der Falle hinterließ.

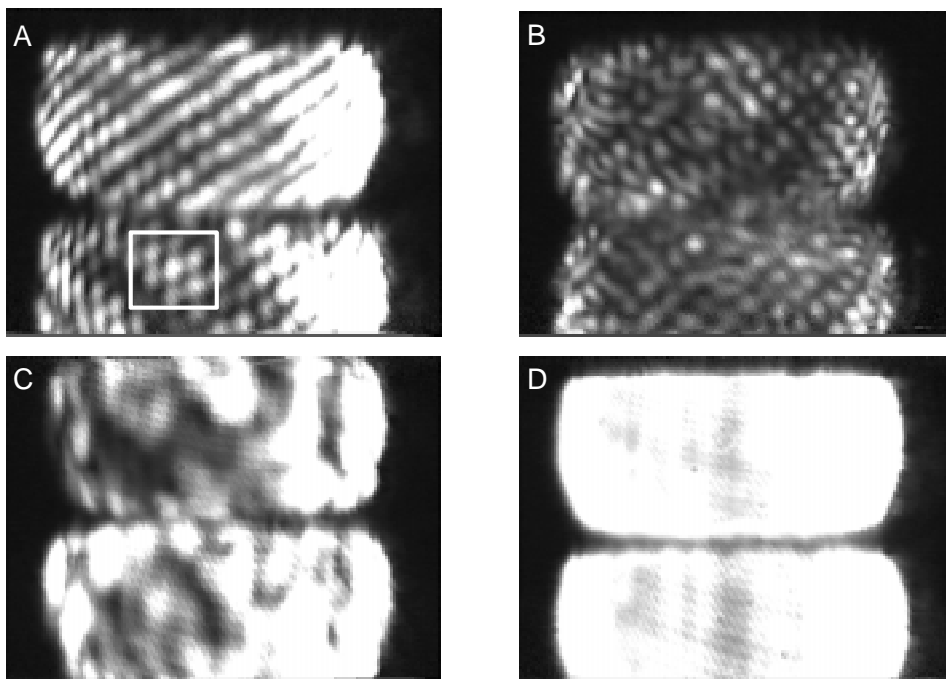


Abbildung 48: Verschiedene Streubilder gefrorener Wassertröpfchen. Jeweils im unteren Teil des Bildes ist die parallele Polarisierung aufgetragen, im oberen Teil die senkrechte Polarisierung. Die Tropfen wurden mit einem unpolarisierten Laserstrahl beleuchtet.

Nach der Phasenumwandlung bildet sich eine Struktur heraus, wie sie in Abbildung (A) bis (C) zu erkennen ist. Dabei gibt es mehr oder weniger strukturierte Bilder. Bei einigen Tropfen sind Strukturen wie in Abbildung (A) zu sehen. Schwach läßt in dieser Abbildung die Struktur der Streifen von flüssigen Tropfen erahnen. In diesem Streubild wird die hexagonale Struktur des Eiskristalls sichtbar (besonders deutlich in dem weißen Rahmen zu erkennen). Diese Struktur tritt nur bei Streubildern von Wasser auf. Damit die Lichtstreuung diese Struktur wiedergeben kann, muß die Ausdehnung der Mikrokristallite in dem Tropfen von ähnlicher Größe sein wie die Wellenlänge des Lichtes. Solche Bereiche scheint es nicht bei allen Tropfen zu geben, denn in Abbildung (B) ist nicht überall die hexagonale Struktur zu erkennen. Das Erscheinen der Strukturen ist völlig zufällig und korreliert nicht mit Temperatur der Falle. Bei Wasser scheint es jedenfalls mit Hilfe der Lichtstreuung möglich zu sein, auf die kristalline Struktur zurückzuschließen. Bei Schwefelsäurelösungen ist dies selbst bei Tropfen nicht gelungen, bei denen sich höchstwahrscheinlich SAT¹⁰¹ bildete. Es

¹⁰¹ SAT steht für Sulfuric Acid Tetrahydrate, eine stabile Kristallstruktur im Mischungsverhältnis von 4 H₂O und 1 H₂SO₄.

konnte dort nie eine geordnete Struktur in den Streubildern erkannt werden. Die Kristallstruktur des SAT ist allerdings auch komplex¹⁰².

12.5 Berechnung der Keimbildungsenergien

Die Berechnung der Keimbildungsenergien aus den Nukleationsraten ist nur dann möglich, wenn auch die Aktivierungsenergien bekannt sind (siehe Kap. 11.13). Diese konnten nicht gemessen werden, da die Kristallisationszeiten bei Wasser selbst bei 160 K zu klein sind, um mit unserer Methode bestimmt werden zu können. Daher haben wir auf die von Pruppacher (1995) tabellierten Aktivierungsenergien zurückgegriffen, um die Keimbildungsenergien nach Gl. 11.87 zu berechnen. Sie sind in der nächsten Abbildung aufgetragen.

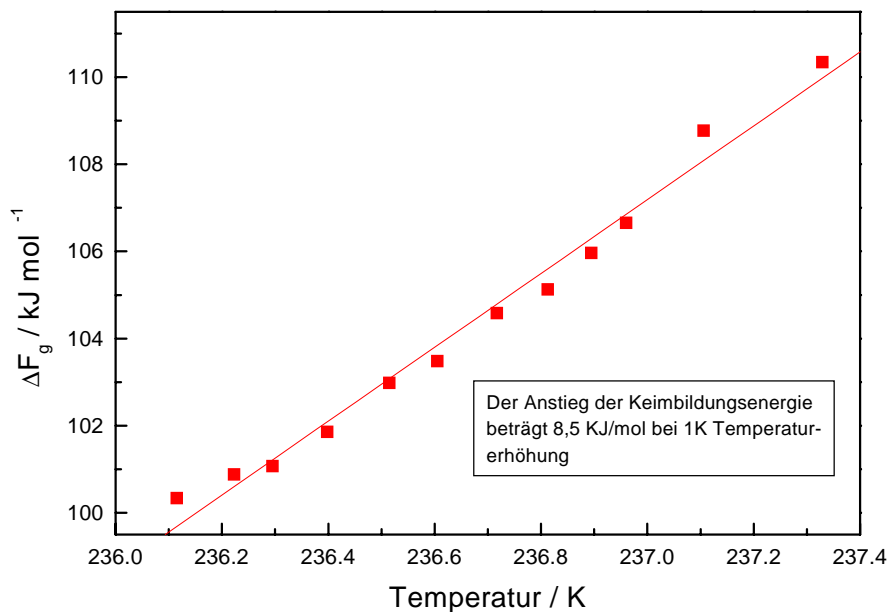


Abbildung 49: Herleitung der Keimbildungsenergien ΔF_g aus den Nukleationsraten. Die Keimbildungsenergie ist in Kilojoule pro Mol Keime angegeben.

Die Keimbildungsenergie fällt annähernd linear mit abnehmender Temperatur (ca. 8,5 kJ/mol im gezeigten Bereich). Die Aktivierungsenergie nimmt ebenfalls in dem dargestellten Temperaturbereich von 32,6 auf 31,8 kJ/mol um 0,8 kJ/mol ab. Die Temperaturabhängigkeit der Nukleationsrate ist also vor allem auf die Änderung der

¹⁰² Vergl. Kjällman et al. (1971).

Keimbildungsenergie mit der Temperatur zurückzuführen. Der Fehler der Temperaturbestimmung beträgt $\pm 0,2$ K. Die Unsicherheit bei der Berechnung der Keimbildungsenergie kann nicht abgeschätzt werden, da keine Fehlerangaben bei der Aktivierungsenergie gemacht wurden. In der Literatur wurden von uns keine Angaben zu Keimbildungsenergien gefunden, jedoch zu den Radien von Keimen kritischer Größe¹⁰³. Sie sollen in dem folgenden Kapitel berechnet werden.

12.6 Die Keimradien

Die Berechnung der Keimradien folgt mit der Gl. 10.65, die hier noch einmal aufgeführt sei:

$$\Delta F_g = \frac{\sigma_{i/w} 4\pi r_i^2}{3} \quad \text{Gl. 12.88}$$

Die Grenzflächenspannung an der Phasengrenze ist von Pruppacher und Klett (1978) berechnet worden. Aus den Keimbildungsenergien (siehe voriges Kapitel) und der Grenzflächenspannung lassen sich die Keimradien berechnen. Sie sind in der nächsten Abbildung zusammen mit den Werten der oben zitierten Veröffentlichung angegeben.

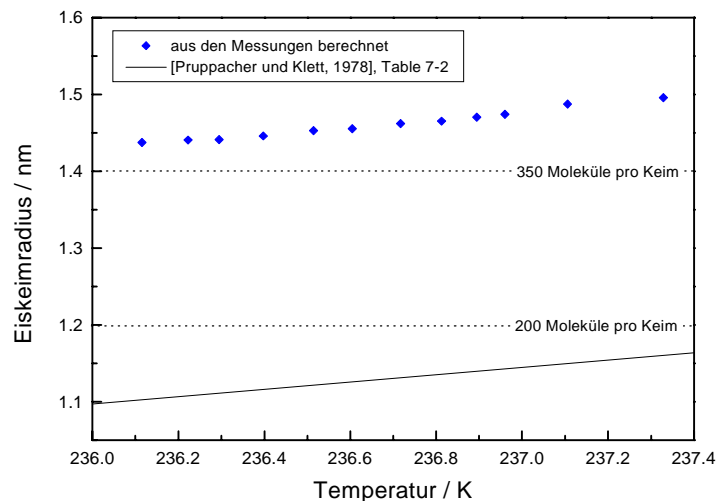


Abbildung 50: Berechnung der Größe des kritischen Keimes aus den Messungen der Nukleationsrate. Zum Vergleich dazu die Werte von Pruppacher und Klett (1978).

¹⁰³ Pruppacher und Klett (1978)

Die Keime, die ausreichend groß sind, um ein Gefrieren des Tropfens einzuleiten, besitzen um die 400 Moleküle. Diese Berechnung ist nur als Abschätzung zu betrachten, denn bei ihr wird ein Keim von sphärischer Gestalt angenommen, was nicht unbedingt gegeben sein muß. Cluster mit 400 Molekülen können in ihren Eigenschaften noch deutlich von denen des Festkörpers abweichen¹⁰⁴. Daher ist schon allein durch diese Tatsache die Beschreibung des Gefrierprozesses mit physikalischen Größen des Festkörpers, wie die klassische Nukleationstheorie es tut, zweifelhaft.

¹⁰⁴ J.Jortner (1992)