

3 Messapparatur und Datenauswertung

3.1 Der experimentelle Aufbau

Ziel dieser Arbeit war es, sowohl den Phasenübergang vom flüssigen zum gasförmigen Aggregatzustand als auch den Gefrierprozess von wässrigen MgCl_2 -Tröpfchen zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde eine Apparatur entwickelt, die im folgenden Abschnitt vorgestellt werden soll. In Abbildung 22 ist zunächst der Gesamtaufbau schematisch dargestellt. Im Zentrum befindet sich die Doppelringfalle. Sie dient der zur Untersuchung unterkühlter Elektrolyttröpfchen notwendigen berührungsfreien Speicherung. Deshalb bildet die zu diesem Zweck angefertigte Doppelringfalle das Kernstück der Apparatur. Um die für die gewünschte Unterkühlung benötigte Temperatur zu erreichen, ist diese Partikelfalle in einer Klimakammer mit geregelter Kühlung eingebaut.

Für die Injektion der Mikrotröpfchen in das Falleninnere wird ein piezoelektrisch betriebener Tröpfchengenerator verwendet.

Zur Bestimmung der Größe des in der Falle befindlichen Tröpfchens wird es mit dem Licht eines linear polarisierten He-Ne-Lasers ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$, $P = 10 \text{ mW}$; nicht in Abbildung 22 dargestellt) bestrahlt. Die Intensität des vom Tröpfchen gestreuten Lichts wird dann winkel-¹⁴ und zeitaufgelöst detektiert.

Um die Polarisationsrichtungen des gestreuten Lichtes trennen zu können, passiert es vor dem Auftreffen auf der CCD-Kamera einen Polarisationsfilter, der im unteren Teil nur senkrecht polarisiertes und im oberen Teil nur parallel polarisiertes Licht durchläßt. So können auch Aussagen über den Polarisationszustand des gestreuten in Bezug auf das einfallende Licht gemacht werden, was insbesondere für die Nukleationsmessungen von herausragender Bedeutung ist, da der Zeitpunkt des Gefrierens auf diese Weise festgestellt werden kann. Beim

Phasenübergang vom flüssigen zum festen Tröpfchen nimmt der Depolarisationsgrad drastisch zu. Im Experiment ist der einfallende Laserstrahl senkrecht polarisiert, so dass bei der Streuung am flüssigen Tröpfchen in Beobachtungsrichtung nur senkrecht polarisiertes Licht detektiert wird. Beim Phasenübergang nimmt die Intensität des parallelen Lichtes (und damit auch der Depolarisationsgrad) schlagartig zu.

Da das Tröpfchen beim Verdampfen an Gewicht verliert, muß seine Position innerhalb der Falle ständig korrigiert werden, um eine stabile Speicherung zu gewährleisten. Dies wird mit Hilfe einer CCD-Zeile erreicht, die an eine automatische Höhenkontrolle gekoppelt ist. Auf diese Weise kann die für die Gewichtskompensation des Tropfens notwendige Gleichspannung fortlaufend dem aktuellen Verhältnis von Ladung zu Masse angepasst werden.

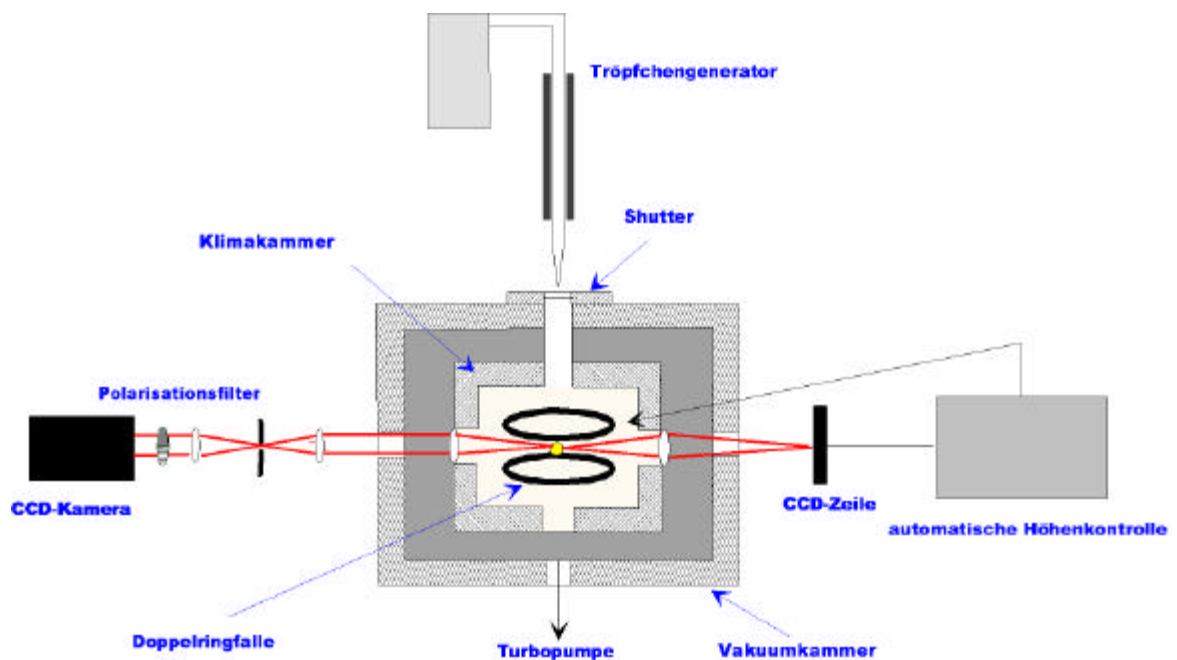


Abbildung 22: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus

¹⁴ Der beobachtete Winkelbereich reichte von ca. 80°-100° relativ zum einfallenden Laserstrahl (0°). Vgl. Abbildung 28

3.1.1 Partikelfalle, Klimakammer und Vakuumkammer

Die Falle dient zur Fokussierung und Speicherung von zu untersuchenden Partikeln. In Abbildung 23 sind die beiden Elektroden der Doppelringfalle noch einmal vergrößert gezeichnet. Die Elektroden wurden aus Kupfer gefertigt und anschließend vergoldet (Schichtdicke des Goldüberzuges: $0.2 \mu\text{m}$). An ihnen liegt eine harmonische Wechselspannung (Amplitude V : 2 - 10 kV; Frequenz ω : 100 - 200 Hz) mit überlagerter Gleichspannung ($U_{\text{max}} = \pm 300 \text{ V}$) an.



Abbildung 23: Schematische Darstellung der Ringelektroden mit den daran anliegenden Potenzialen [Zeichnung nach [Stöckel 2001]]

Die Doppelringfalle wurde in einer Klimakammer plaziert (Abbildung 24), welche zur thermischen Isolierung von einer Vakuumkammer umgeben ist (vgl. Abbildung 22). Auf diese Weise konnten Tröpfchen bei tiefen Temperaturen (bis $-100 \text{ }^\circ\text{C}$) untersucht werden. Nach oben wird die Klimakammer durch einen Deckel nach unten durch ein Fenster begrenzt. Die Innenseite des aus Floatglas bestehenden Fensters ist mit einer transparenten leitfähigen Beschichtung aus Indium-Zinnoxid versehen, um ein Abfließen der Überschussladungen, welche von den auf dem Glas gelandeten Tröpfchen¹⁵ stammen, zu gewährleisten.

¹⁵ Da nicht jedes Tröpfchen, was den Tropfengenerator verläßt, auch gefangen wird und die einmal gefangenen Tropfen auch nach Beendigung der jeweiligen Messung durch ein kurzes Abschalten der Gleichspannung aus der Falle befördert werden, sammeln sich entsprechend viele Tropfen auf der Innenseite des unteren Fensters.

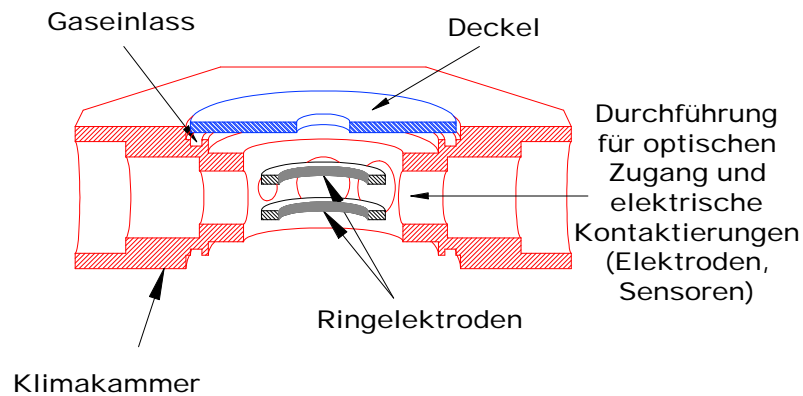


Abbildung 24: Schnitt durch die Klimakammer mit Doppelringfalle
[Zeichnung nach [Duft 1999]]

In der Draufsicht (Abbildung 25) hat die Klimakammer in Abbildung 24 die Form eines Achteckes, dessen jeweils gegenüberliegende Seiten einen Abstand von 56mm voneinander haben. Die Höhe der Kammer beträgt 16mm. In jeder der acht Seitenflächen der Kammer befinden sich Durchführungen für optische Zugänge oder elektrische Kontaktierungen. Bohrung 1 und 5 dienen der Laserein- und Auskopplung und sind mit Quarzfenstern versehen, die, um optische Reflexe im Inneren der Kammer zu minimieren, schräg angeordnet sind. In Durchführung 2 befindet sich ebenfalls ein Quarzfenster, was der direkten Beobachtung des Falleninneren dient. In Bohrung 3 sitzt eine (achromatische Bikonvexlinse, $f = 25 \text{ mm}$, $\varnothing = 12.5 \text{ mm}$), die das Streulicht des Tropfens auf die CCD-Zeile der Höhenregulierung fokussiert. Die elektrischen Kontaktierungen für die Spannungsversorgung der Elektroden wurden in einen PEEK¹⁶-Stopfen geklebt, der in Bohrung 4 steckt. Ein Drucksensor wurde auf einem Stopfen in Bohrung 6 eingepaßt. Durch Bohrung 7 wird das Streulicht des Tropfens zur Größenmessung wieder über eine Linse (achromatische Bikonvexlinse, $f = 25\text{mm}$, $\varnothing = 12.5\text{mm}$), deren Brennpunkt mit dem Fallenzentrum zusammenfällt, ausgekoppelt und in Durchführung 8 steckt ein Stopfen mit eingeklebtem Temperatursensor (Pt100).

¹⁶ Polyetheretherketon

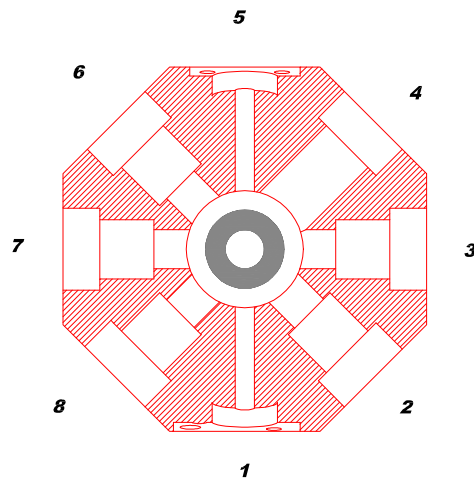


Abbildung 25: Draufsicht auf Klimakammer mit Doppelringfalle

Alle acht Zugänge sind gegenüber dem die Klimakammer umgebenden Vakuum (10^{-5} mbar) über Viton-O-Ringe abgedichtet.

Die gesamte Kammer mit der darin befindlichen Doppelringfalle wurde in der Werkstatt des FB Chemie der FU Berlin aus massiven Kupfer gefertigt und zum Ziele der Korrosionsbeständigkeit galvanisch vergoldet. Zusätzlich wurden sowohl die Innenseiten der Kammer als auch die beiden Ringelektroden der Falle mit einem elektrisch¹⁷ leitendem Überzug bestehend aus einer Mischung aus Zapon-Lack und Graphitstaub versehen, um optische Reflexe im Inneren der Kammer zu minimieren. Diese würden die Beobachtung des vom Tropfen kommenden Streulichtes erschweren.

Die beiden Ringelektroden werden in aus PEEK bestehenden Haltern gelagert, wodurch die Elektroden zum einen zentriert und zum anderen gegenüber der Kammer isoliert sind. Darüber hinaus sind in diese Kunststoffhalter jeweils 20 rotationssymmetrische Kerben eingearbeitet, die der Gasein- und Gasableitung dienen. Damit war es zum einen möglich, über das einströmende Gas die Feuchte in der Kammer zu beeinflussen zum anderen konnte die Kammer nach dem jeweiligen Experiment mit Stickstoff getrocknet werden.

¹⁷ Nur dann können eventuelle Überschubladungen (beispielsweise durch das Auftreffen geladener Tropfen) auch abfließen.

Ein Foto der fertig montierten Klimakammer mit der darin befindlichen Doppelringfalle ist in Abbildung 26 zu sehen. Die Klimakammer (gold) ist oben und unten mit je einer Heizplatte (Kupfer) verschraubt. Diese dienen der Feinregulierung der Temperatur durch Gegenheizen der Stickstoffkühlung.

Durch die beiden Edelstahlrohre links im Bild wird Gas in bzw. aus der Falle hinaus geleitet. Die Tröpfcheninjektion erfolgt von oben durch ein Fallrohr.

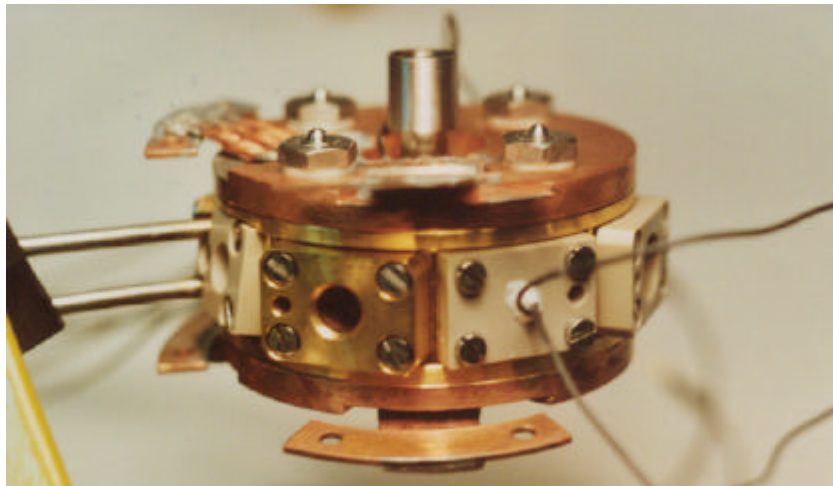


Abbildung 26: Klimakammer

Wie bereits erwähnt, ist die Klimakammer von einem Isoliervakuum von ca. 10^{-5} mbar umgeben, welches mit einem Pumpsystem (bestehend aus einer Drehschiebervakuumvorpumpe und einer Turbomolekularpumpe) und einer Vakuumkammer realisiert wird. Abbildung 27 gestattet einen Blick in die geöffnete Vakuumkammer.

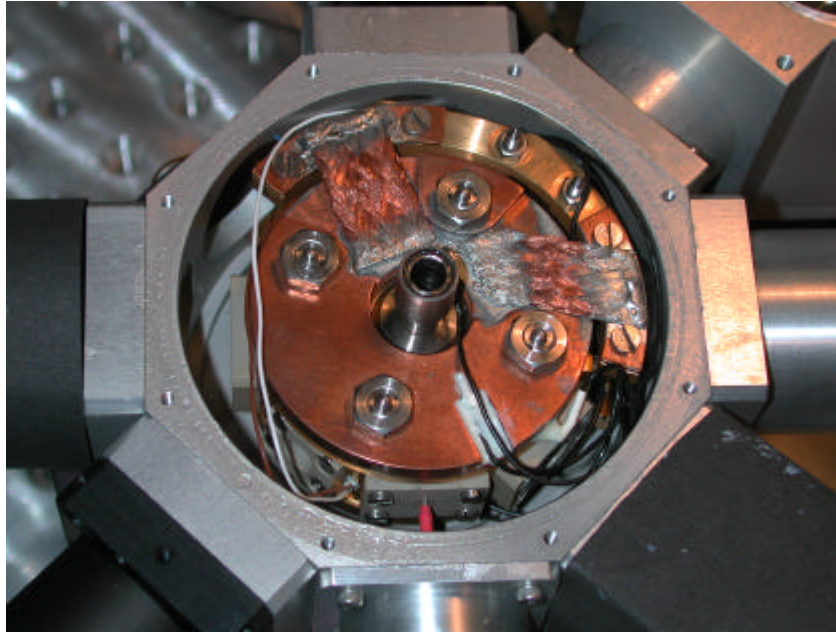


Abbildung 27: Klimakammer in geöffneter Vakuummutter

3.1.2 Optische Komponenten

In Abbildung 28 sind die optischen Komponenten dargestellt. Der linear polarisierte Laserstrahl trifft von links kommend auf das Tröpfchen und ist so orientiert, dass sein Feldstärkevektor senkrecht auf der Streuebene steht. Die Streuebene wird aufgespannt durch den Laserstrahl und die dazu senkrechte ($\vartheta=90^\circ$, siehe Abbildung 28) Beobachtungsrichtung.

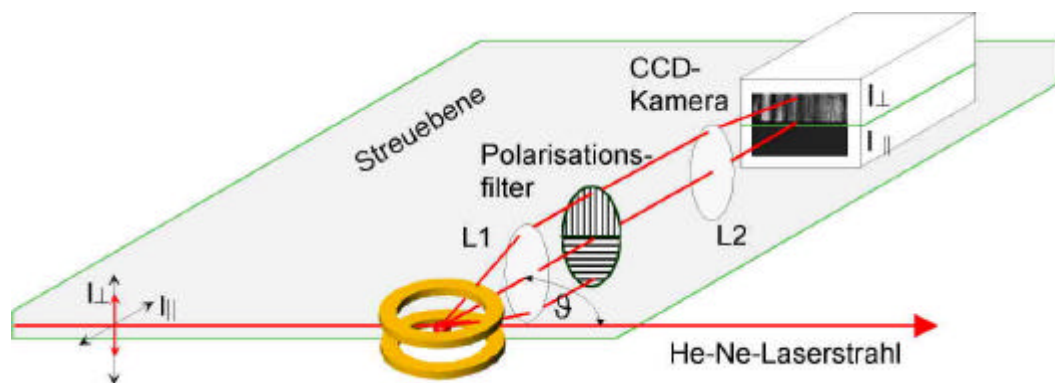


Abbildung 28: Optische Anordnung zur Detektion des Streulichtes
[Zeichnung nach [Stöckel 2001]]

Das vom Tropfen in Beobachtungsrichtung gestreute Laserlicht wird zunächst von einer achromatischen Bikonvexlinse (L1 in Abbildung 28), deren Brennpunkt mit dem Fallenmittelpunkt zusammenfällt, parallelisiert. Im Falle eines flüssigen Tropfens wird die Polarisation des Lichtes durch den Streuprozess nicht beeinflusst. Demnach ist auch das Streulicht senkrecht polarisiert und kann somit nur die Hälfte des Polarisationsfilters passieren, die für senkrecht polarisiertes Licht durchlässig ist (in Abbildung 28 der obere Halbkreis des Polarisationsfilters). Dagegen wird bei einem festen Partikel das linear polarisierte Laserlicht depolarisiert, was dann auch Intensität in der unteren Hälfte des Kamerabildes zur Folge hat.

Mit einer zweiten Linse (L2) wird das Licht auf den CCD-Chip einer Kamera gebündelt. Die Kamera ist über eine Framegrabberkarte mit dem Computer verbunden, die es ermöglicht bis zu 12.5 Kamerabilder pro Sekunde zu digitalisieren.

3.1.3 Der Tröpfchengenerator

Zur Erzeugung der Mikrotröpfchen wurde ein in der AG Baumgärtel hergestellter Tröpfchengenerator benutzt, dessen schematische Darstellung in Abbildung 29 zu sehen ist.

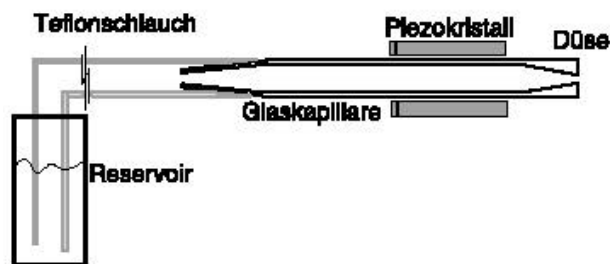


Abbildung 29: Schematische Darstellung des verwendeten Tröpfchengenerators

Eine Glaskapillare ist in einem piezoelektrischen Hohlzylinder eingebettet. Am hinteren Ende der Glaskapillare ist ein Teflonschlauch aufgesteckt, der zu einem Reservoir führt. Das vordere Ende der

Kapillare ist zu einer Düse ausgezogen. Zur elektrischen Kontaktierung ist der piezoelektrische Hohlzylinder von innen und außen mit einer dünnen Silberschicht überzogen (vgl. Abbildung 30 a).

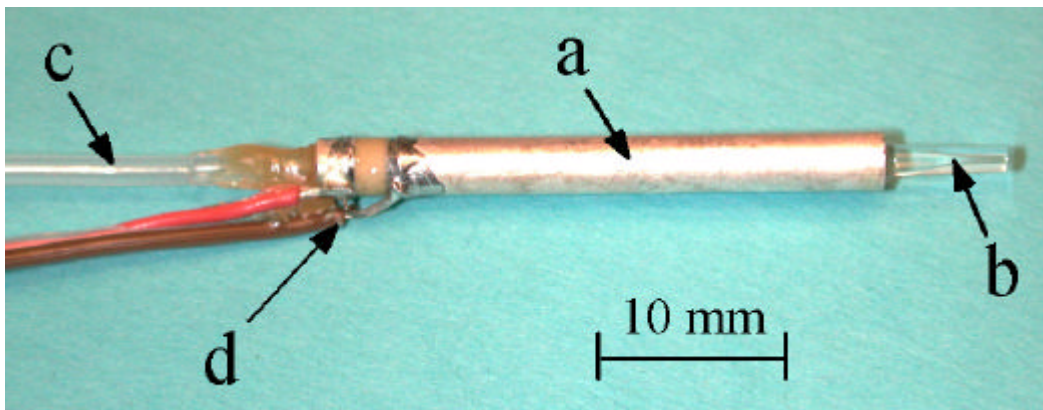


Abbildung 30: Foto eines verwendeten Tropfengenerators [Stöckel 2001];
a: piezoelektrischer Hohlzylinder mit Silberüberzug, b: Düse,
c: Teflonschlauch, d: Elektrische Zuleitungen

Daran werden Spannungspulse angelegt, die zu Kontraktionen des Piezokristalls führen, welche wiederum eine Druckwelle in der Glaskapillare erzeugen. Diese Welle pflanzt sich innerhalb der in der Glaskapillare befindlichen Flüssigkeit fort und bewirkt das Herausschleudern eines Tropfens aus der Düse (Abbildung 31).

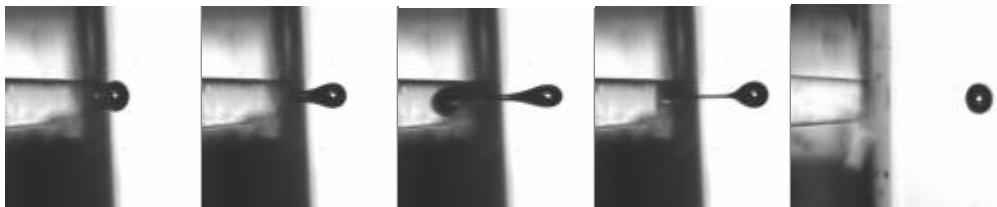


Abbildung 31: Phasen der Tröpfchenbildung [nach [Stöckel 2001]]

3.2 Datenauswertung

3.2.1 Größe der Tröpfchen

Die Größenbestimmung der Tropfen wurde im Rahmen dieser Arbeit mit zwei verschiedenen Methoden durchgeführt. Zum einen wurde die größenabhängige Winkelverteilung des Streulichtes (vgl. Abschnitt 2.2.2) ausgenutzt, um einen Startwert für die Größe zu erhalten und deren Verlauf während des Experiments abschätzen zu können. Eine genauere Bestimmung der relativen Größenänderung wurde auf der Grundlage des Abstandes der Resonanzen (vgl. Abschnitt 2.2.3) vorgenommen.

3.2.1.1 Größenbestimmung aus dem winkelabhängigen Streulicht

Zunächst soll auf die Ermittlung des Durchmessers aus dem winkelabhängigen Streulicht eingegangen werden. Im Abschnitt 2.2.2 wurden die theoretischen Grundlagen der Winkelabhängigkeit des Streulichtes bereits besprochen. Die Anzahl der im Streubild Abbildung 15 vorhandenen Intensitätsmaxima („Streifen“) dient bei konstanter Wellenlänge und konstanter Brechungsindex als Maß für den Durchmesser eines streuenden sphärischen Teilchens. Aus ihrer Anzahl läßt sich bei konstanter Wellenlänge und Brechungsindex der Durchmesser des streuenden Partikels ermitteln. Dies setzt jedoch voraus, dass der Winkelbereich, in dem das Streulicht detektiert wird, genau bekannt ist. Deshalb soll im folgenden zunächst auf die Bestimmung des im Experiment erfassten Winkelbereiches eingegangen werden.

Bestimmung des erfassten Winkelbereiches

Um die Größe (und damit das Volumen) des Tröpfchens aus der Anzahl der Maxima im Streubild ermitteln zu können, muss der im Experiment beobachtete Winkelbereich bezüglich seiner Lage und seiner Breite genau bekannt sein. Zu diesem Zweck wird bei einem möglichst langsam verdampfenden Tropfen die winkelaufgelöste Streuintensität als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Wie in Abschnitt 2.2.3 bereits besprochen treten während des Verdampfens bei einem festen Winkel zeitliche Intensitätsmaxima (MDRs) auf. Entsprechend der Mie-Theorie werden bei einem Winkel von genau 90° nur halb so viele Resonanzen durchlaufen wie bei den benachbarten Winkeln. Mit Hilfe dieser herausragenden Eigenschaft kann die 90° -Stelle im winkelabhängigen Streubild (vgl. Abbildung 15) eindeutig bestimmt und einer Kameraspalte auf dem Bild der CCD-Kamera zugeordnet werden. Um den gesamten Winkelbereich des Streubildes auflösen zu können, muss eine Kameraspalte des aufgenommenen Streubildes mit einer Winkeländerung identifiziert werden. Hierfür wurde die Breite des erfassten Winkelbereiches über den Abstand der Linse L1 zum Fallenmittelpunkt (vgl. Abbildung 28) und der Größe der Linse L1 geometrisch ermittelt und durch die Anzahl der Kameraspalten im Streubild dividiert. Damit sind Breite und Lage des aufgenommenen Winkelbereiches eindeutig charakterisiert.

Größenbestimmung bei veränderlichem Brechungsindex

Wie bereit erwähnt, setzt eine Größenbestimmung über die Anzahl der Intensitätsmaxima in einem bekannten Winkelbereich einen konstanten Brechungsindex voraus. Beim Verdampfen eines MgCl_2 -Tröpfchens ändert sich zwar der Brechungsindex, die Abhängigkeit der Anzahl der Intensitätsmaxima vom Brechungsindex ist im relevanten Brechungsindexbereich ($1.3334 < n < 1.4295$) aber relativ gering (Abbildung 32).

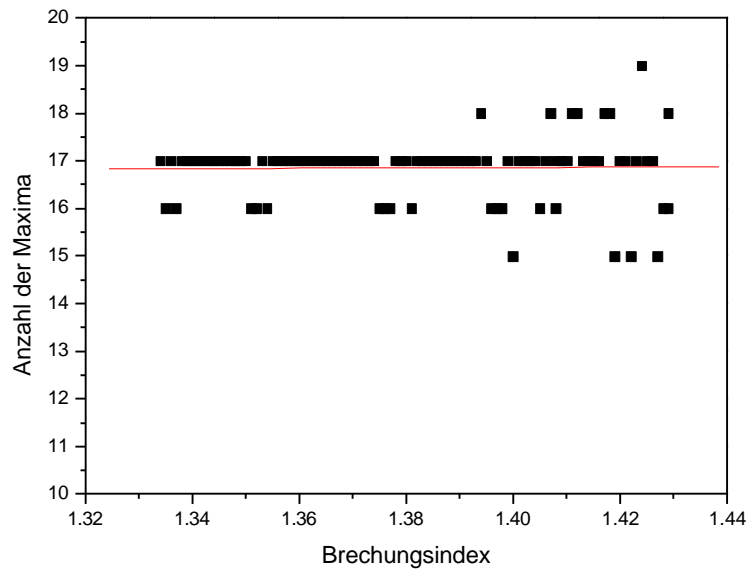


Abbildung 32: Anzahl der Intensitätsmaxima für ein Tröpfchen mit einem Durchmesser von 40 μm als Funktion des Brechungsindex im Winkelbereich zwischen 81.07° und 98.93° ¹⁸. Der gewählte Bereich des Brechungsindex beinhaltet den Brechungsindex von reinem Wasser ($n = 1.3334$; $c(\text{MgCl}_2) = 0 \text{ wt\%}$) und den von einer bei Raumtemperatur gesättigten MgCl_2 -Lösung ($n = 1.4295$; $c(\text{MgCl}_2) = 35 \text{ wt\%}$).

Für größere Durchmesser fällt sie allerdings deutlicher aus (Abbildung 33). Außerdem weisen die Werte eine größere Streuung auf. Grundsätzlich kann aber davon ausgegangen werden, dass in dem für unsere Experimente relevanten Konzentrations- und Größenbereich die Anzahl der Intensitätsmaxima in einem bestimmten Winkelbereich zur Abschätzung der Größe herangezogen werden kann. Im nächsten Abschnitt soll gezeigt werden, wie die jeweilige Korrelation zwischen der Größe und der Anzahl der Maxima für ganz bestimmte experimentelle Bedingungen gefunden worden ist.

¹⁸ Berechnet mit dem Programm 'create new time seriesHV' (von Thomas Leisner; modifiziert von Hermann Vortisch).

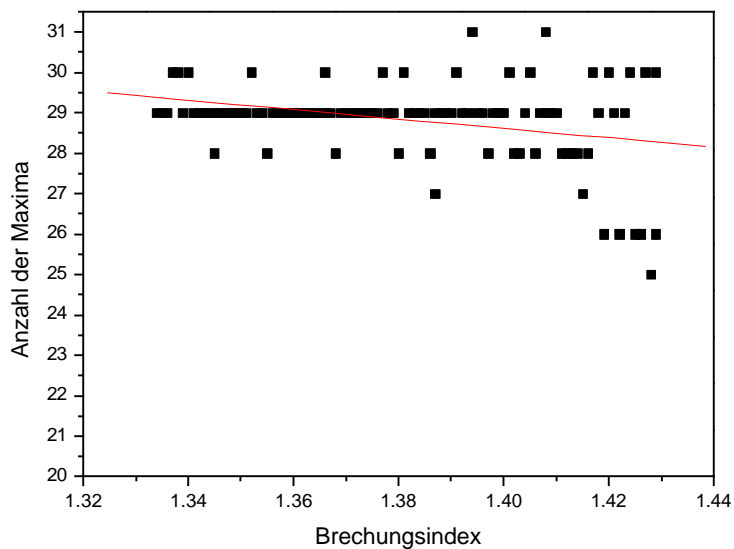


Abbildung 33: Anzahl der Intensitätsmaxima für ein Tröpfchen mit einem Durchmesser von 60 μm als Funktion des Brechungsindex im Winkelbereich zwischen 81.07° und 98.93° .

Bestimmung der Größe aus der Anzahl der Maxima

Um die Größe aus dem Streubild bestimmen zu können, wurden mit Hilfe eines auf der Mie-Theorie basierenden Labviewprogrammes die winkelaufgelösten Intensitäten des Streulichtes für verschiedene Partikeldurchmesser berechnet.

Im folgenden wurde die Intensität des senkrecht polarisierten Streulichtes als Funktion des Winkels bei verschiedenen Partikeldurchmessern aufgetragen. In Abbildung 34 sind die berechneten Intensitätsverteilungen für reines Wasser ($n = 1.3334$) gezeigt. Es ist deutlich zu sehen, dass die Anzahl der Maxima („Streifen“) mit der Größe variiert.

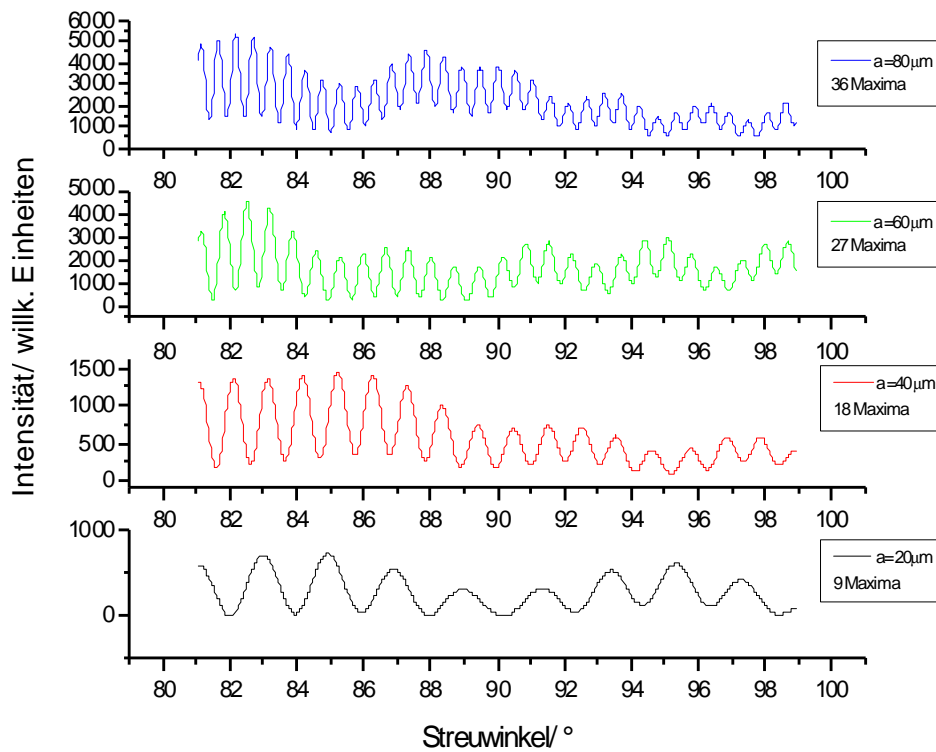


Abbildung 34: Intensität des senkrecht polarisierten Lichtes mit $\lambda=632.8 \text{ nm}$ als Funktion des Streuwinkels für verschiedene Tropfendurchmesser; $n=1.3334$ ($c(\text{MgCl}_2)=0$; reines Wasser)¹⁹

Mit dem nächsten Bild wird demonstriert, dass zwischen Durchmesser und Streifenanzahl ein linearer Zusammenhang besteht.

¹⁹ Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen auf der Grundlage der Mie-Theorie erfolgten mit Hilfe verschiedener *Labview*-Programme, denen ein 1995 von Nils Damaschke (damals Universität Rostock) entwickeltes C-Programm zugrunde liegt. Das hier verwendete *Labview*-Programm („Raster Mie-country go! Neu“) geht auf Hermann Vortisch zurück.

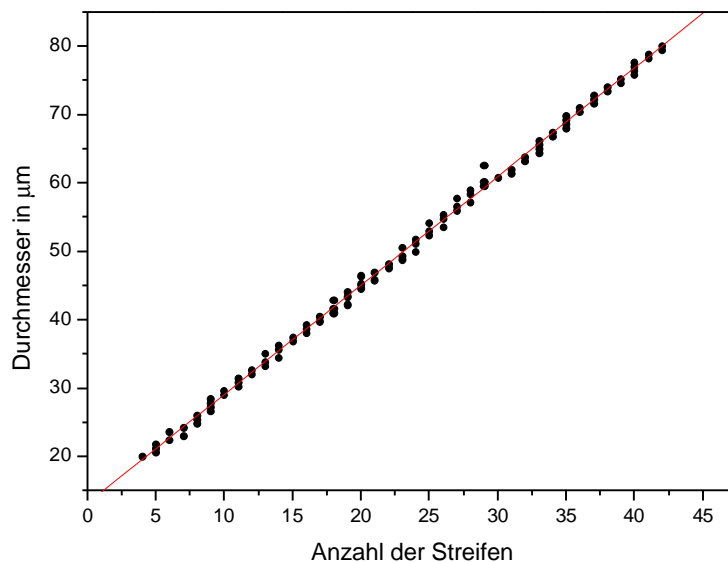


Abbildung 35: Tropfendurchmesser als Funktion der Streifen²⁰
 (senkrecht polarisiert); Winkelbereich: $81.07^\circ - 98.93^\circ$; $n = 1.3334$,
 $c(\text{MgCl}_2) = 0$ (reines Wasser); $\lambda = 632.8 \text{ nm}$.

Zum Vergleich wurden die Intensitätsverteilungen aus Abbildung 34 auch für bei Raumtemperatur gesättigte²¹ Lösungströpfchen ($n=1.4295$) berechnet (Abbildung 36). Es fällt nicht nur die mit zunehmender Tröpfchengröße größer werdende Abweichung der Streifenanzahl von den entsprechenden Auftragungen in Abbildung 34 auf. Vielmehr hat sich das Aussehen des gesamten Streubildes verändert. Besonders bei den größeren Durchmessern ist die Ausprägung der einzelnen Maxima im Vergleich zum reinen Wasser deutlich herabgesetzt. Damit sind die im Experiment aufgenommenen Winkelverteilungen der Streuintensität für konzentrierte MgCl_2 -Lösungen schwieriger bzw. zum Teil unmöglich auszuwerten. Das stimmt auch mit den beim Experiment gemachten Erfahrungen überein. Bei der Auftragung vom Durchmesser über der Streifenanzahl fällt dementsprechend die Streuung der Werte deutlich höher aus. (Abbildung 37). Die Steigung der Geraden in Abbildung 37 ist steiler als die in Abbildung 35.

²⁰ Die rote Kurve entspricht einer linearen Anpassung mit einer Steigung von $1.59 \mu\text{m}/\text{Streifen}$ und einen Achsenabschnitt von $13.18 \mu\text{m}$.

²¹ bei Raumtemperatur an MgCl_2 gesättigt

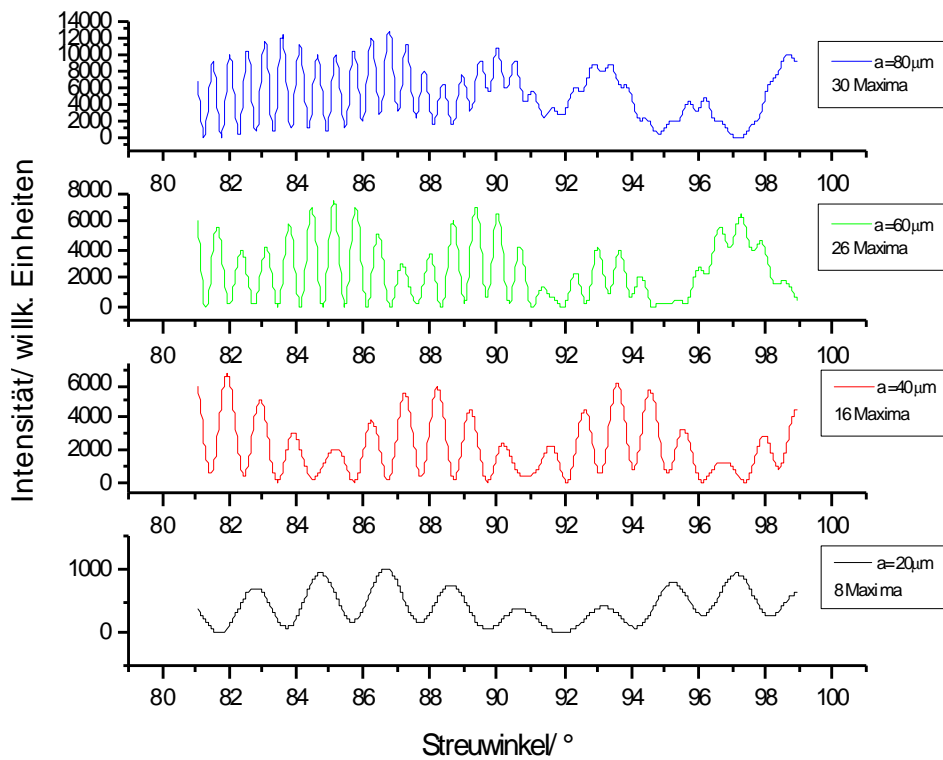


Abbildung 36: Intensität des senkrecht polarisierten Lichtes mit $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ als Funktion des Winkels für verschiedene Tropfendurchmesser; $n = 1.4295$, $c(\text{MgCl}_2) = 35 \text{ wt}\%$ ²²

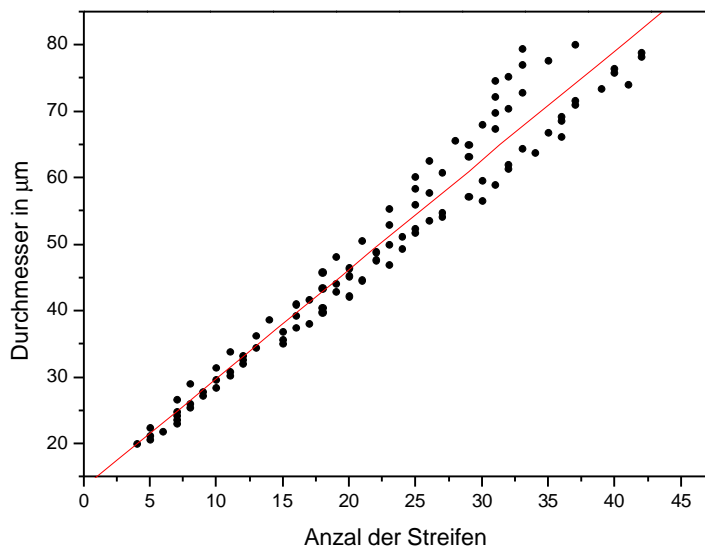


Abbildung 37: Durchmesser als Funktion der Streifen²³ (senkrecht polarisiert); Winkelbereich: $81.07^\circ - 98.93^\circ$; $n = 1.4295$; $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ $c(\text{MgCl}_2) = 35 \text{ wt}\%$.

Mit Hilfe der funktionalen Zusammenhänge in Abbildung 35 und Abbildung 37 konnte im Experiment von der Anzahl der Streifen auf die Größe des Tröpfchens geschlossen werden. Je nach verwendeter Ausgangskonzentration wurde entweder die Ausgleichsgerade in Abbildung 35 oder jene in Abbildung 37 verwendet. Wie schon erwähnt, kann jedoch mit dieser Methode lediglich die ungefähre Größenänderung abgeschätzt werden und ihre Anwendbarkeit ist insbesondere bei konzentrierten Lösungen begrenzt. Außerdem entspricht die mit dieser Methode gemessene zeitliche Größenänderung (vgl. Abbildung 38) nicht der Theorie, wonach nach Gleichung (89) ein quadratischer Zusammenhang zwischen der Größe und der Zeit zu erwarten wäre²⁴. Tatsächlich entspricht Abbildung 38 eher einer zeitlich linearen Größenabnahme. Hinzu kommt, dass bei kleineren Tropfen die Größenauswertung mit dieser Methode oft schwierig ist, da die Streulichtintensität des Tropfens mit sinkender Größe abnimmt. Darüberhinaus liegt der Fehler mit 5-10 % sehr hoch.

²² durchgeführt mit einem auf Hermann Vortisch (Doktorarbeit an FU-Berlin, FB Physik, in Vorbereitung) basierenden Programm („Raster Mie-country go! neu“)

²³ Die rote Kurve entspricht einer linearen Anpassung mit einer Steigung von $1.64 \mu\text{m}/\text{Streifen}$ und einen Achsenabschnitt von $13.33 \mu\text{m}$.

²⁴ Dies gilt strenggenommen nur, wenn der Dampfdruck zeitlich konstant ist. Da sich die Elektrolytlösung im Tropfen beim Verdampfen aufkonzentriert, gilt besagte Linearität nur für den Bereich, in dem der Dampfdruck nahezu konzentrationsunabhängig ist. Das ist bei verdünnten Lösungen näherungsweise der Fall.

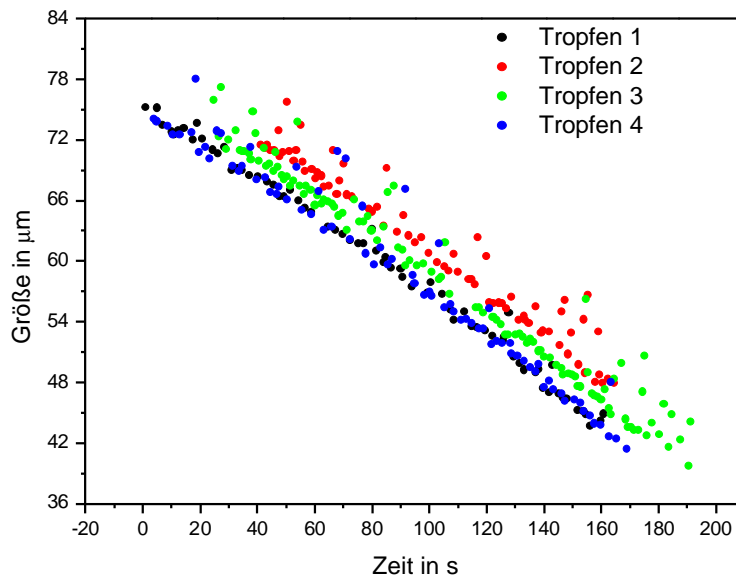


Abbildung 38: Gemessene zeitliche Größenänderung für vier verschiedene wässrige MgCl_2 -Tröpfchen mit der Anfangskonzentration von 0.7 wt% und einer Falltemperatur von $-31.7\text{ }^\circ\text{C}$ auf der Grundlage der Anzahl der Maxima im winkelabhängigen Streubild.

3.2.1.2 Größenbestimmung aus den Abständen der MDRs

Für eine genauere Größenauswertung wurden im Experiment die Abstände der MDRs (vgl. Abschnitt 2.2.3) beim Verdampfen herangezogen. Dies setzt jedoch voraus, dass der Abstand der Resonanzen bezogen auf den Größenparameter im relevanten Größen- und Konzentrationsbereich konstant ist. In Abbildung 39 ist der berechnete Abstand der Resonanzen als Funktion der Größe für ein Tröpfchen mit $c(\text{MgCl}_2) = 0\text{ wt\%}$ (Brechungsindex von reinem Wasser) gezeigt. Es wird deutlich, dass die Abhängigkeit des Peakabstandes vom Durchmesser für Tröpfchen, die entweder aus reinem Wasser oder aus stark verdünnten wässrigen Lösungen bestehen, nur sehr schwach ausgeprägt ist.

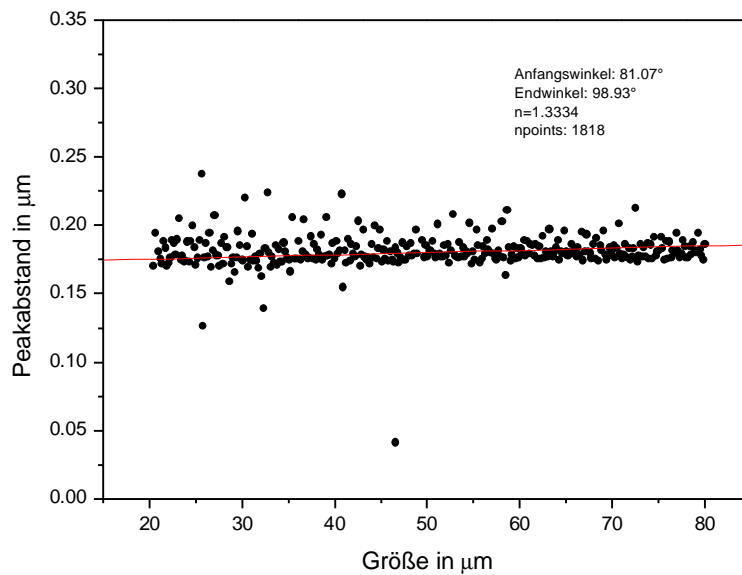


Abbildung 39: Peakabstand als Funktion der Größe für ein Tröpfchen mit $n = 1.3334$ ²⁵ $c(\text{MgCl}_2) = 0$ (reines Wasser). Die rote Kurve entspricht einer linearen Anpassung mit einer Steigung von $1.64 \cdot 10^{-4}$ und einem Achsenabschnitt von $0.17 \mu\text{m}$.

Auch für stark konzentrierte bzw. bei Raumtemperatur gesättigte Tröpfchen ist diese Abhängigkeit vernachlässigbar, was sich aus Abbildung 40 entnehmen läßt. Hier wurde die Berechnung für einen Brechungsindex durchgeführt, der einer bei Raumtemperatur gesättigten MgCl_2 -Lösung (35 wt%) entspricht.

²⁵ Berechnet mit dem Programm „Create time series HV“ (von Prof. Dr. Thomas Leisner, TU Ilmenau, bearbeitet von Hermann Vortisch)

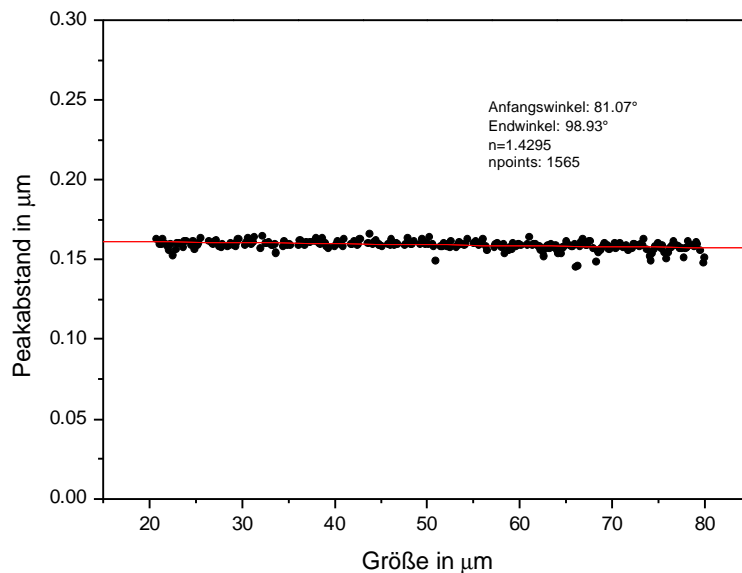


Abbildung 40: Peakabstand als Funktion der Größe mit $n = 1.4295$, $c(\text{MgCl}_2) = 35 \text{ wt\%}$. Die rote Kurve entspricht einer linearen Anpassung mit einer Steigung von $-6.15 \cdot 10^{-5}$ und einen Achsenabschnitt von $0.16 \text{ }\mu\text{m}$.

Mit den vorangegangenen beiden Abbildungen konnte gezeigt werden, dass der Abstand zwischen zwei Resonanzen de facto grössenunabhängig ist. Damit entspricht das Durchlaufen zweier aufeinanderfolgender Resonanzen (beispielsweise beim Verdampfen) bei einem konstanten Brechungsindex immer der gleichen Größenänderung. Darüberhinaus kann festgestellt werden, dass sich auch innerhalb des im Experiment maximal möglichen Konzentrationsbereiches ($0 \text{ wt\%} < c < 35 \text{ wt\%}$) der Abstand zwischen den Resonanzen nur unwesentlich (von ca. $1.7 \text{ }\mu\text{m}$ auf ca. $1.6 \text{ }\mu\text{m}$) ändert. Deshalb kann auch im Fall von verdampfenden MgCl_2 -Lösungströpfchen, das Durchlaufen zweier aufeinanderfolgender Resonanzen mit einer konstanten Größenänderung gleichgesetzt werden.

Mit dem in der Fußnote 37 erwähnten Programm wurde auf der Grundlage der Mie-Theorie die relative Größenänderung zwischen zwei aufeinanderfolgenden Resonanzen ermittelt. Mit diesem Wert und dem aus der winkelaufgelösten Streuintensität erhaltenen Ausgangsgröße konnten die im Experiment gemessenen zeitlichen Resonanzen beim Verdampfen in eine absolute Größenänderung als Funktion der Zeit

umgerechnet werden. In der folgenden Abbildung sind für ein und denselben Tropfen beide Methoden miteinander verglichen.

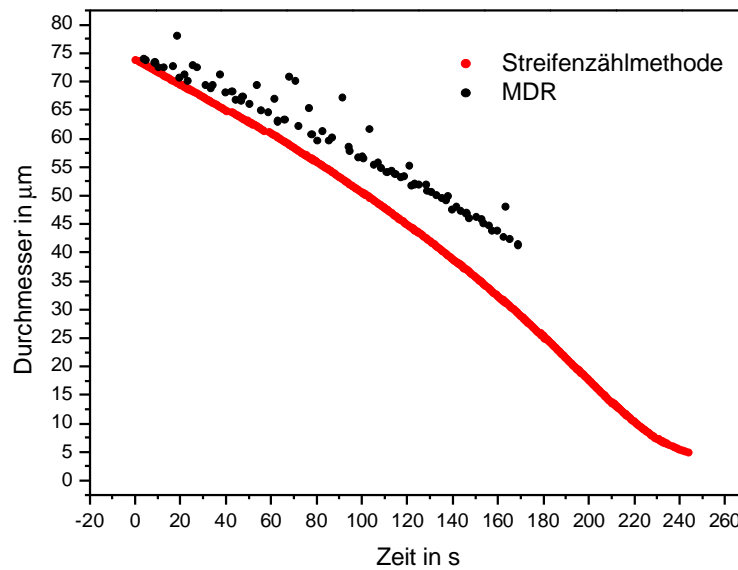


Abbildung 41: Durchmesser als Funktion der Zeit für ein wässriges MgCl_2 -Tröpfchen; $c(t = 0) = 0.7 \text{ wt\%}$; $T = -31.7 \text{ }^\circ\text{C}$

In Abbildung 42 ist demonstriert, dass der auf diese Weise erhaltene Radius bei entsprechend verdünnten Lösungen dem Verdampfungsgesetz aus Gleichung (89) über einen langen Zeitraum gehorcht. Erst wenn die Konzentration in Folge der Verdampfung in Bereiche kommt, bei denen der Dampfdruck des Tröpfchens in der Nähe des äußeren Dampfdruckes liegt, verliert das Gesetz seine Gültigkeit.

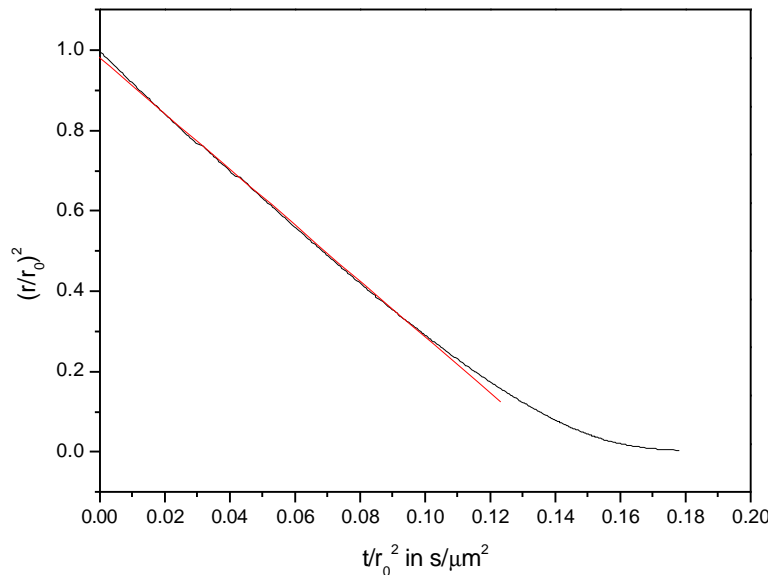


Abbildung 42: Auftragung des Tröpfchenradiuses gegen die Zeit entsprechend Gleichung (89) für ein wässriges MgCl_2 -Tröpfchen; $c(t=0) = 0.7 \text{ wt\%}$; $T = -31.7 \text{ }^\circ\text{C}$. Die rote Kurve entspricht einer linearen Anpassung mit einer Steigung von $-6.94 \text{ } \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$ und einen Achsenabschnitt von 0.98.

3.2.2 Konzentrationsbestimmung

Für die meisten durchgeführten Experimente war es wichtig, die Konzentrationsänderung des Tröpfchens während des Experimentes zu verfolgen. Mit Hilfe der zur Kompensation der Gewichtskraft angelegten Gleichspannung konnte die Konzentration auf einfache Weise zu jedem Zeitpunkt bestimmt werden. Wenn ein Tropfen verdunstet, wird über die Höhenkontrolle die Gleichspannung angepasst, sodass der Tropfen in der Mitte der Falle verbleibt, obwohl sein Gewicht ständig abnimmt. Da im Falle eines MgCl_2 -Lösungströpfchen ausschließlich Wasserdampf entweicht und die Salzmenge im Tropfen konstant bleibt, gilt der einfache Zusammenhang:

$$c(t) = c(0) \frac{U(0)}{U(t)}. \quad (36)$$

$c(0)$ - Konzentration bei $t=0$ (Injektion in die Falle)

$c(t)$ - Konzentration zu einem beliebigen Zeitpunkt

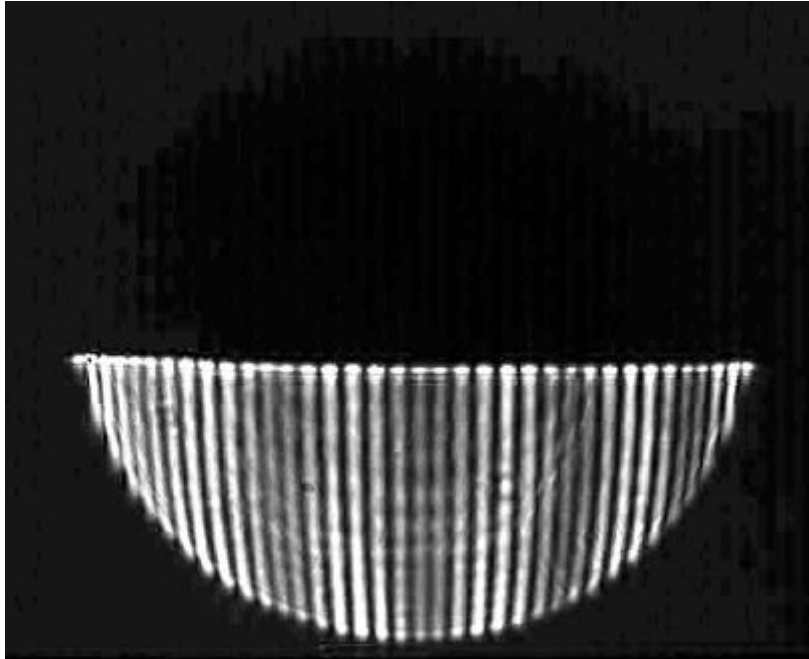
$U(0)$ - Gleichspannung zur Kompensation der Gewichtskraft bei $t=0$

$U(t)$ - Gleichspannung zu einem beliebigen Zeitpunkt

Alternativ konnte die Konzentration auch über die nach Abschnitt 3.2.1 erhaltene Größenänderung bestimmt werden. Diese gestattet eine Volumenberechnung über $V = \frac{4}{3}\rho r^3$. Da die ursprünglich eingesetzte Stoffmenge des Salzes unverändert bleibt, wenn der Tropfen verdampft, kann leicht die Konzentration in mol/l angegeben werden. Dabei handelt es sich allerdings um eine Konzentrationsangabe die temperaturabhängig ist. Mit sinkender Temperatur steigt die Dichte der Lösung und damit sinkt ihr Volumen. Bei Experimenten, die mit einer Temperaturänderung einhergehen, empfiehlt es sich daher, auf eine Konzentrationsangabe zurückzugreifen, die temperaturunabhängig ist. In dieser Arbeit wurde die Konzentration ausschließlich in wt% angegeben, da die Masse nur geringfügig von der Temperatur abhängt. Um eine Konzentrationen von mol/l in wt% umzurechnen zu können, wird für die jeweilige Temperatur und Konzentration die Dichte benötigt. Diese ist besonders im hier untersuchten Temperaturbereich schwer zugänglich. Aus diesem Grund wurde durch Extrapolation für die jeweilige Temperatur und den jeweiligen Konzentrationsbereich eine Funktion $\rho = A + Bc$ ermittelt. Mit dieser Dichtefunktion und der molaren Masse von MgCl_2 konnten dann die Konzentrationen von mol/l in wt% umgerechnet werden.

3.2.3 Detektion des Phasenübergangs

Flüssige Tropfen verhalten sich annähernd wie ideal kugelförmige Streukörper und ändern demzufolge den Polarisationszustand des eingestrahlten Lichtes nicht. Bei der Bestrahlung des Tröpfchens mit senkrecht polarisiertem Licht kann demnach nur ein Teil des Lichtes den Polarisationsfilter (vgl. Abbildung 28 in Kap. 6.1.2; oben: parallel polarisiert; unten: senkrecht polarisiert) passieren und auf der CCD-Kamera das entsprechende Bild (Abbildung 43) erzeugen.



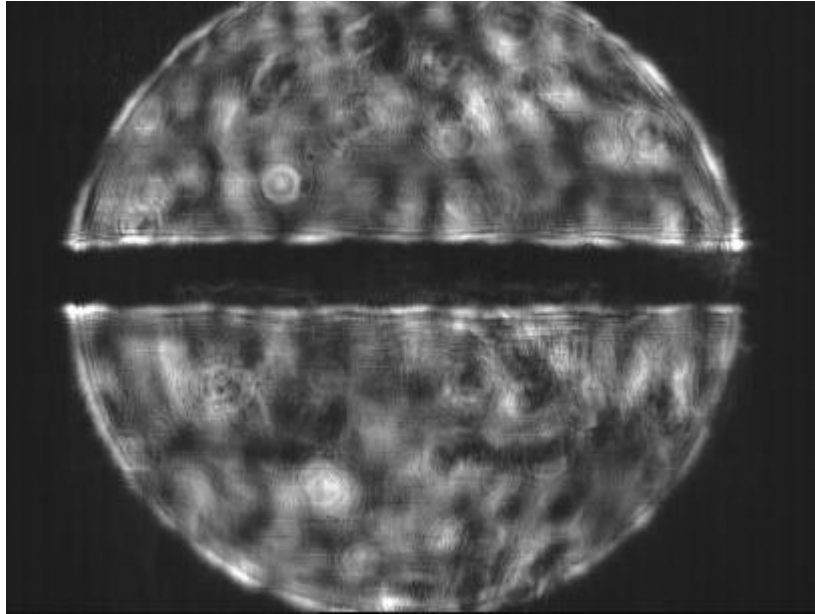
*Abbildung 43: Miestreubild eines flüssigen Tropfens²⁶;
obere Bildhälfte: Polarisierung parallel zur Streuebene;
untere Bildhälfte: Polarisierung senkrecht zur Streuebene*

Für flüssige Tropfen läßt sich das Streubild mit Hilfe der Mie-Theorie berechnen, da es sich in diesem Fall um nahezu perfekte Kugeln handelt. Es hat die in Abbildung 43 erkennbare, typische Streifenstruktur. Da das einfallende Laserlicht senkrecht polarisiert ist, ist auch das gestreute Licht ausschließlich senkrecht polarisiert. Durch den oberen, nur für parallel polarisiertes Licht durchlässigen Teil des Polarisationsfilters gelangt somit kein Licht.

Um den Phasenübergang von flüssig nach fest zu detektieren, läßt sich die Tatsache ausnutzen, dass feste Partikel im Gegensatz zu flüssigen Tropfen die Polarisierung des Streulichtes und die Struktur des Streubildes ändern. Feste Tröpfchen sind in der Regel polykristallin. Deshalb weichen sie von der Kugelform ab und besitzen eine Vielzahl von Grenzflächen, die das Streuverhalten beeinflussen. Das führt zu einer Änderung des Polarisationszustandes und zu einem komplizierteren

²⁶ Der Tropfen wurde mit senkrecht polarisiertem Laserlicht bestrahlt. Der untere Teil des Polarisationsfilters ist durchlässig für senkrecht polarisiertes Licht, der obere für parallel polarisiertes Licht.

Streubild als für ein flüssiges Tröpfchen. Folgerichtig besteht das Streubild in Abbildung 44 sowohl aus senkrecht polarisierten als auch aus parallel polarisierten Licht. Die regelmäßige Streifenstruktur aus Abbildung 43 ist ebenfalls gebrochen.



*Abbildung 44: : Miestreubild eines festen Tropfens;
unten: senkrecht polarisiertes Streulicht; oben: parallel polarisiertes Streulicht*

Im folgenden soll der Übergang von Abbildung 43 zu Abbildung 44 durch ein Diagramm (Steuintensität als Funktion der Zeit für parallel und senkrecht polarisiertes Licht) quantifiziert werden. In Abbildung 45 sind die Intensitäten des senkrecht und des parallel polarisierten Lichtes als Funktion der Zeit aufgetragen. Bei $t=0$ erfolgt die Injektion des Tropfens in die Falle.

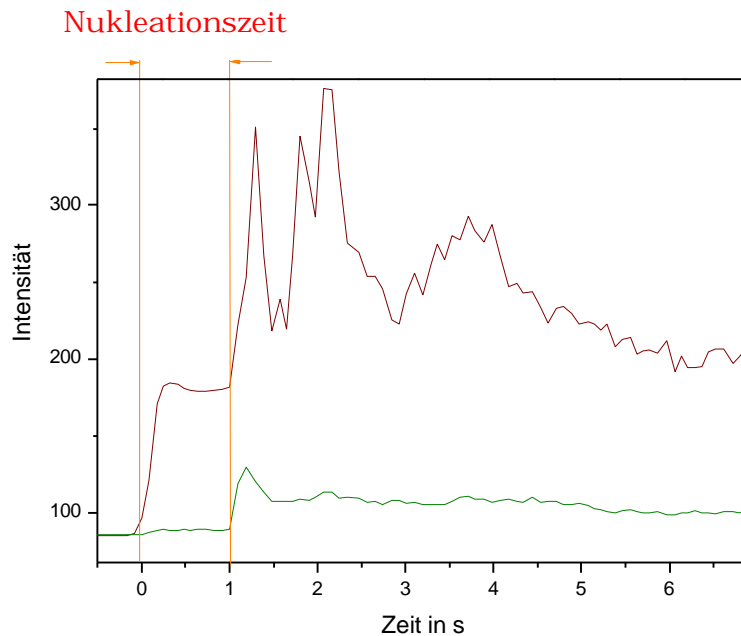


Abbildung 45: Zeitlicher Verlauf der Streuintensitäten beim Phasenübergang flüssig \rightarrow fest für ein wässriges MgCl_2 -Tröpfchen mit $c = 10^{-5}$ wt% und $T = -35$ °C; braune Kurve: senkrecht polarisiertes Streulicht; grüne Kurve: parallel polarisiertes Streulicht

Anfangs ist dieser noch flüssig, also steigt nur die Intensität des senkrecht²⁷ polarisierten Streulichtes an (braune Kurve in Abbildung 45). Im parallelen Kanal wird zunächst keine Intensität detektiert, was sich aber zum Zeitpunkt des Phasenübergangs (nach ca. 1s) schlagartig ändert. Ein fester Tropfen ist nicht mehr näherungsweise rund und depolarisiert das einfallende Licht, was zu einer Intensitätszunahme im depolarisierten (hier: parallel) Kanal führt. Die bis dahin vergangene Zeit ist die sogenannte Nukleationszeit und geht als Meßgröße neben dem Tropfenvolumen in die Nukleationsratenbestimmung (vgl. 4.2.2.3 und 5.3.1) ein. Allerdings kann die Zeit bis zum Intensitätsanstieg des parallel polarisierten Lichtes²⁸ nur dann mit der Nukleationszeit identifiziert werden, wenn angenommen werden kann, dass das Kristallwachstum nach der Bildung eines Keims entsprechend schnell abläuft, so dass die dafür benötigte Zeit vernachlässigt werden kann. Dies ist aber nur in einem bestimmten Temperatur- und Konzentrationsbereich der Fall (vgl. Abschnitt 4.2.2.3). So nimmt mit zunehmender MgCl_2 - Konzentration die

²⁷ Das einfallende Laserlicht war ebenfalls senkrecht polarisiert.

²⁸ Die ist gleichzusetzen mit der gemessenen Gefrierzeit.

Viskosität der Lösung zu und die Kristallwachstumsrate ab. Damit kann die Zeit, die für das Kristallwachstum nach einsetzender Nukleation benötigt wird, nicht mehr vernachlässigt werden. Die Gefrierzeit kann nicht mit der Nukleationszeit gleichgesetzt werden. In Abbildung 46 ist dafür ein Beispiel gegeben.

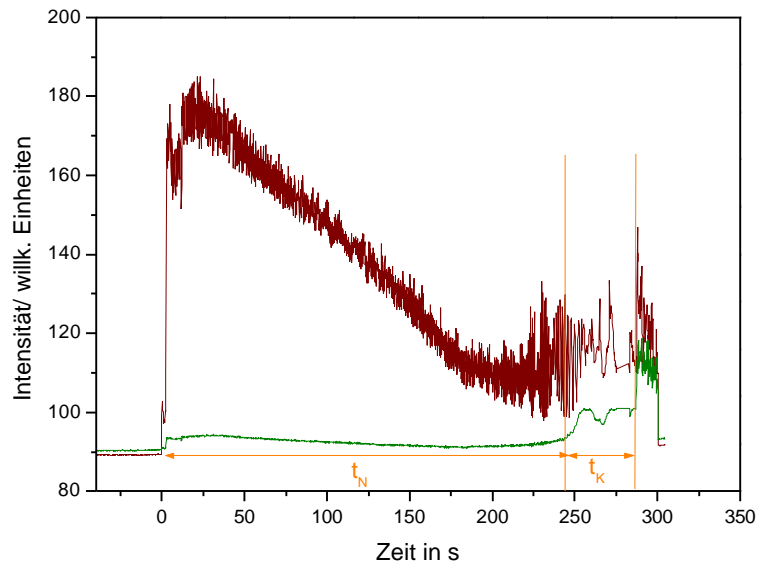


Abbildung 46: Intensitäten des senkrecht polarisierten (braune Kurve) und des depolarisierten Lichtes (grüne Kurve) beim Phasenübergang eines MgCl_2 -Tropfens mit $c(t = 0) = 0.7 \text{ wt\%}$ und $T = -31.7 \text{ }^\circ\text{C}$. t_N - Nukleationszeit, t_K - Kristallisationszeit

Bei $t=0$ wurde das Tröpfchen in die Falle injiziert. Dies hat, wie eben besprochen, einen Anstieg der Intensität des senkrecht polarisierten Lichtes zur Folge (braune Kurve). Der depolarisierte Kanal bleibt davon im wesentlichen unbeeinflusst, da das Tröpfchen flüssig ist und damit das einfallende Licht nicht depolarisiert wird. Das Tröpfchen verdampft darauffolgend, wodurch die Intensität des Streulichtes abnimmt. Nach ca. 245 s sind im depolarisierten Kanal in Abbildung 46 kleinere Intensitätsschwankungen zu verzeichnen. Die bis dahin verstrichene Zeit wird mit der Nukleationszeit identifiziert. Nach weiteren 41s steigt die Intensität im depolarisierten Kanal dauerhaft an. Die Kristallisation ist abgeschlossen.