

Kapitel 4

Das Prinzip der Wirkungsspektroskopie

Unter dem Begriff *Wirkungsspektroskopie* (englisch: *action spectroscopy*) werden spektroskopische Methoden zusammengefasst, in welchen eine Absorption nicht über die Abschwächung des einfallenden Lichtes in Transmission oder Reflektion nachgewiesen wird, sondern über eine Änderung der Eigenschaften des absorbierenden Materials oder der Umgebung. Indirekte Methoden sind dann sinnvoll, wenn dadurch die Nachweisgrenze herabgesetzt wird. Ein Beispiel für eine hoch empfindliche Methode ist die photoakustische Spektroskopie. In einer Absorptionszelle kann die Absorption eines Gases geringer Konzentration in einer Gasumgebung bei Drücken um 1 bar nachgewiesen werden. Die interessierenden Moleküle werden angeregt. Sie geben die aufgenommene Energie durch Stöße ab, die Temperatur des Gases steigt und damit der Druck. Dieses Signal wird von einem empfindlichen Mikrophon an der Innenwand der Absorptionszelle detektiert. Die Nachweisgrenze liegt - je nach Druck, Molekülart und verwendeter Technik - bei wenigen ppb [30].

Ein weiteres Beispiel stellen die Arbeiten von Arnold et al. dar, welche in Abschnitt 2.2 beschrieben sind.

Ein indirekter Nachweis der Absorption durch einen Mikropartikel ist sinnvoll,

- weil in diesem Größenbereich (einige μm) die Streuung einen großen Anteil an der Extinktion hat. Der Einfluss von Absorption und Streuung auf ein Extinktionsspektrum ist von vergleichbarer Größe bzw. die Streuung kann so stark sein, dass ein eventueller Anteil an der Verringerung der Intensität aufgrund von Absorption vor diesem Hintergrund nicht erkennbar ist.
- weil ein Mikropartikel eine kleine Fläche und damit eine geringe Anzahl absorbierender Moleküle aufweist, hingegen eine je nach Absorptionskoeffizient vergleichsweise große "Schichtdicke" besitzt. Dement-

sprechend ist das Verhältnis von Mess-Signal und Rauschen in Transmission relativ schlecht.

- weil für niedrige Werte des Absorptionskoeffizienten eine Verstärkung des internen Feldes und damit der Absorptionseffizienz eintreten kann.

Die Empfindlichkeit einer Transmissionsmessung ist umso höher, je größer die Differenz zwischen eingestrahelter Intensität I_0 und transmittierter Intensität I_{trans} ist, solange das Licht nicht schon während des Weges durch das Medium vollständig absorbiert wird. Die Schichtdicke bzw. die Konzentration werden so gewählt sein, dass immer ein wenig Intensität auf den Detektor gelangt, so dass die minimale Transmission zwischen 2 % und 10 % liegt. Für konventionelle Methoden ist dies in der Regel möglich. In einem Mikropartikel hingegen kann die Schichtdicke nicht unabhängig von der beleuchteten Fläche verändert werden, es kann also nur über die Konzentration Einfluss genommen werden, sofern eine gelöste Substanz untersucht wird.

In der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Methode wird ein levitierter Mikropartikel gleichzeitig mit einem Diodenlaser, dessen Frequenz nicht absorbiert wird, und mit Licht einer zweiten Wellenlänge, die absorbiert wird, beleuchtet. In diesem Sinne kann das Experiment auch als eine Pump-Probe-Spektroskopie verstanden werden, da die Anregung über eine zweite Wellenlänge abgefragt wird. Der indirekte Nachweis erfolgt über die sichtbare Strahlung des Diodenlasers, welche durch den Tropfen gestreut wird. In Abschnitt 3.4 wird die Streuung durch sphärische Partikel beschrieben, insbesondere das Auftreten von Mie-Resonanzen unterschiedlicher Güte. In Abbildung 3.5 ist die Intensität des Streulichtes für verschiedene Größenparameter x gezeigt. In Abbildung 4.1 ist eine Messung des Streulichtes eines Diodenlasers als Funktion der Wellenlänge abgebildet. Zusätzlich wird eine Berechnung des Streulichtes über die Mie-Theorie gezeigt.

Auch hier sind Mie-Resonanzen unterschiedlicher Güte zu sehen, wobei die schmalste gemessene Resonanz einen Gütefaktor von $2 \cdot 10^5$ besitzt. Entsprechend der Berechnung existiert zusätzlich eine Resonanz mit einem Gütefaktor von $6 \cdot 10^5$, die in der Messung jedoch nicht aufgelöst wird. Die Auflösung der Resonanzen wird durch die Tropfenbewegung im Wechselfeld der elektrodynamischen Falle begrenzt, da sich sehr scharfe Mie-Resonanzen hierdurch herausmitteln.

Im Bereich einer Mie-Resonanz führen schon geringe Änderungen des Größenparameters zu erheblichen Änderungen der Intensität. In Abbildung 4.2 ist eine Resonanz mit $G = 2 \cdot 10^5$ zu sehen. (Experimentell wird die höhere Auflösung bezüglich der Wellenlänge durch eine Modulation der Wellenlänge des Diodenlasers gewährleistet (vgl. Abschnitt 5.5), die über einen Piezokristall erzeugt werden kann.)

Die Resonanzen haben die Form einer Lorentzkurve. Betrachtet man jedoch nur den Bereich auf der steigenden Flanke, welcher in Abbildung 4.2 durch Pfeile gekennzeichnet ist und der linear beschrieben werden kann, so ergibt

sich ein Zusammenhang zwischen Intensitätsänderung und Radiusänderung

$$\frac{\Delta I_{sca}}{I} = f \frac{\Delta a}{a_0}, \quad (4.1)$$

mit einem Proportionalitätsfaktor f . Für die in Abbildung 4.2 dargestellte Resonanz ergibt sich in dem gekennzeichneten Bereich ein Proportionalitätsfaktor $f = 26000$.

Das bedeutet, dass die Verschiebung der Resonanz durch eine Größenänderung des Mikrotropfens nur in diesem Bereich der Intensitätsänderung etwa proportional ist. Zudem wird der Proportionalitätsfaktor in den einzelnen Versuchen in Abhängigkeit von der spektralen Breite und der maximalen Intensität der untersuchten Mie-Resonanz unterschiedlich sein. Die Methode beruht darauf, dass jederzeit eine Wellenlänge eingestellt ist, welche einem Intensitätswert des gestreuten Lichtes auf der „Flanke“ einer Resonanz entspricht.

Desweiteren kann nur eine Verschiebung in dem Wellenlängenbereich beobachtet werden, der über den Piezokristall eingestellt werden kann. Bei dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Diodenlaser ist ein Wellenlängenbereich von 0.2 nm erreichbar. Ein Effekt, der eine Verschiebung der Resonanz über diesen Bereich hinaus verursacht, ist somit experimentell nicht zugänglich. Prinzipiell gilt über die Richtung der Verschiebung: Wenn der Tropfen kleiner wird, verschiebt sich die Resonanz zu kleineren Wellenlängen. Es gilt [7]:

$$\frac{\delta a}{a} = \frac{\delta \lambda}{\lambda} \quad (4.2)$$

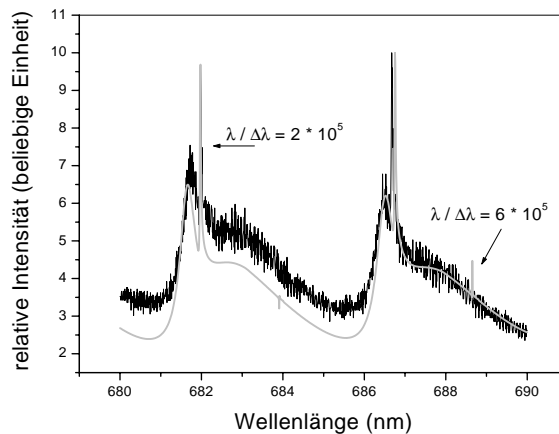


Abbildung 4.1: Gemessene Intensität des Streulichtes in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Diodenlasers. Die Detektion erfolgte mit einem Photomultiplier in 90°-Richtung. Vergleich der gemessenen Intensität mit einer berechneten Intensität (graue Kurve). Bei der Berechnung wurde der Durchmesser angepasst ($n = 1.42438$, $d = 24.02596 \mu\text{m}$). Der Tropfen bestand aus einer wässrigen MgCl_2 -Lösung.

Eine Größenänderung ist in diesem Experiment die Folge der Absorption elektromagnetischer Strahlung. Die aufgenommene Energie trägt zur Erwärmung des Tropfens bei, so dass der Tropfen gegenüber der Umgebung eine andere, höhere Temperatur aufweist. Bei der erhöhten Temperatur hat die reine Flüssigkeit bzw. das Lösungsmittel einen größeren Dampfdruck, demzufolge Moleküle in die Gasphase übergehen und die Tropfengröße abnimmt. Ein Teil der aufgenommenen Energie muss für die Verdampfungsenthalpie aufgewendet werden. Der absolute Betrag der Temperaturerhöhung im Tropfen hängt von der Stärke der Absorption, von der eingestrahlten Leistung und von der Pulsdauer ab. Bei gegebenen Bedingungen stellt die Temperaturerhöhung ein Maß für den Absorptionskoeffizienten dar. Am Ende des Kapitels wird eine Gleichung für diesen Zusammenhang angegeben, welche aus den vorher angestellten theoretischen Betrachtungen folgt.

Um diesen Zusammenhang zu quantifizieren, müssen die verschiedenen Energieverlustmechanismen wie Wärmeleitung, Konvektion und Verdampfung berücksichtigt werden. Zusätzlich ist die Erwärmung von der Pulsdauer, also der Zeit, innerhalb derer Energie vom Tropfen aufgenommen wird, abhängig. Je schneller die Wärme an die Umgebung dissipiert werden kann, desto weniger erwärmt sich der Tropfen. Die erhöhte Temperatur stellt sich ein, wenn in einer Zeiteinheit genau so viel Energie zugeführt wie abgeleitet wird. Es stellt sich demnach trotz kontinuierlicher Bestrahlung ein quasistationärer Zustand mit einer konstanten Differenz zwischen der Umgebungstemperatur und der Temperatur des absorbierenden Partikels ein. In Abschnitt 4.2

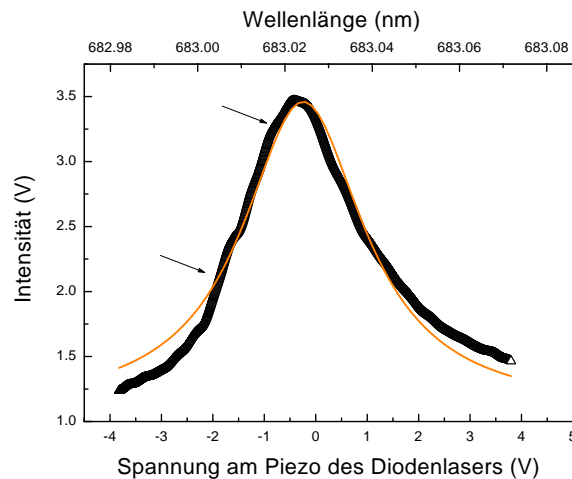


Abbildung 4.2: Intensität des Streulichtes in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Diodenlasers. Die Detektion erfolgt mit einem Photomultiplier in 90° -Richtung. Eine Lorentz-Funktion wurde angepasst (grau). (In diesem Fall wurde die Wellenlänge durch eine Dreiecksspannung an einem Piezoelement moduliert, welches die Kavität des Diodenlasers verändert.)

wird hierzu eine quantitative Theorie vorgestellt.

Vor der Bestrahlung mit der Anregungswellenlänge haben der Mikropartikel und seine Umgebung die gleiche Temperatur. Die Größe des Tropfens ist konstant, dementsprechend ist der Dampfdruck über der Flüssigkeit bzw. Lösung genauso groß wie der Partialdruck der Substanz in der Gasphase. Es herrscht ein Gleichgewicht. Durch die Anregung wird dieses Gleichgewicht gestört. Der Dampfdruck über dem Tropfen steigt mit der Temperatur. Solange die Anregung erfolgt und eine konstante Temperaturdifferenz existiert, herrscht also auch eine Differenz zwischen dem Dampfdruck über dem Tropfen und dem Partialdruck der Substanz in der Gasphase, so dass der Tropfen entsprechend dem Gradienten des Dampfdruckes verdampft. Eine konstante Tropfengröße kann sich unter der Einwirkung der Anregungswellenlänge nur dann einstellen, wenn mit der Temperaturerhöhung gleichzeitig ein Effekt verbunden ist, der der Erhöhung des Dampfdruckes entgegenwirkt. Der Dampfdruck der Flüssigkeit wird durch gelöste Substanzen herabgesetzt. Der Dampfdruck von Wasser wird beispielsweise durch Salze erniedrigt, das Ausmaß dieses Effekt hängt von der Konzentration des Salzes und von der Temperatur ab.

Zur Detektion einer Absorption wird ein Mikropartikel mit Licht einer Wellenlänge bestrahlt, bei der sich ein Größenparameter ergibt, der einer Mie-Resonanz entspricht. Durch die Absorption erwärmt sich der Partikel, er ändert seine Größe und dementsprechend ändert sich der Größenparameter. Da sich im Bereich der Resonanz die Intensität schon bei kleinen Änderungen des Größenparameters stark ändert, kann hierüber die Wirkung der Absorption erfasst werden. Die Mie-Resonanz tritt bei einer geringfügig anderen Wellenlänge auf, so dass die Änderung der Resonanzwellenlänge ebenfalls eine direkte Folge der Absorption darstellt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl Tropfen untersucht, die aus Elektrolytlösungen oder einer Lösung bestanden, deren Lösungsmittel eine Mischung aus Wasser und Polyethylenglykol war. Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss einer dampfdruckerniedrigenden Substanz am Beispiel von Magnesiumchlorid erläutert.

4.1 Elektrolyt-Lösungen

Eine Voraussetzung der Wirkungsspektroskopie besteht darin, dass die Größe des Tropfens vor Einsetzen einer Störung (Strahlung, die absorbiert wird) stabil ist. Dies ist dann der Fall, wenn der Tropfen weder verdampft, noch Moleküle aus der Gasphase aufkondensieren oder adsorbieren (und eventuell anschließend in Lösung gehen). Eine Kontrolle der Zusammensetzung der Gasphase ist zwingend notwendig. Für wässrige Systeme bedeutet dies

im wesentlichen eine Regulierung der relativen Luftfeuchtigkeit (RH)¹. Im Gleichgewicht ist der Dampfdruck über der Lösung genau gleich dem Partialdruck in der umgebenden Atmosphäre. Ein Tropfen aus reinem Wasser befindet sich demnach bei 100% RH im Gleichgewicht mit der Umgebung². In Wasser gelöste Substanzen setzen den Dampfdruck über der Lösung herab. Das Ausmaß dieses Effektes hängt von der gelösten Substanz selbst ab, sowie von deren Konzentration und der Temperatur [70]³. Die Ursache dafür ist eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Wasser- und Substanzmolekülen, die zur Bildung von Wasserstoff-Brücken-Bindungen führt, sowie sterische Wechselwirkungen, welche die Anzahl und Länge der Wasserstoff-Brücken-Bindungen beeinflussen können. Bei Ionen bestimmt das Verhältnis von Ladung zu Ionendurchmesser die Koordinationszahl und Ausdehnung der sie umgebenden Hydrathülle. Um die gelösten Ionen entstehen teilweise geordnete Inseln, in denen das Wasser um so stärker gebunden ist, je näher es dem Ion ist. Salze, die eine starke Tendenz zur Aufnahme von Wasser besitzen, werden hygroskopisch genannt. Solche Salze kristallisieren häufig mit Wasser in einem stöchiometrischen Verhältnis aus. Diese Verbindungen heißen Hydrate und sind wesentlich schwächer oder überhaupt nicht hygroskopisch. Da in die Falle flüssige Lösungen injiziert werden, sind die Eigenschaften des jeweiligen Hydrates relevant.

Da die Versuche u.a. mit Tropfen aus $MgCl_2$ -Lösung durchgeführt wurden, werden am Beispiel dieses Salzes die Zusammenhänge näher erläutert werden. In Tabelle 4.1 sind einige Eigenschaften von kristallinem $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ bzw. $MgCl_2$ zusammengetragen. Das Phasendiagramm von $MgCl_2$ und Wasser findet sich in [91]. Counioux und Tenu [25, 91] haben Gleichungen unter Einbindung experimentell bestimmter Koeffizienten entwickelt, mit denen Phasendiagramme der Erdalkalichloride (u.a. $MgCl_2$) und Wasser berechnet werden können. Im Temperaturbereich zwischen $0^\circ C$ und $100^\circ C$ kristallisiert demnach $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ im Gleichgewicht mit der flüssigen Phase aus.

Die Dampfdruckerniedrigung hängt von der Konzentration ab. Sie ist um so höher, je höher die Konzentration ist. Um das Verhalten mathematisch zu erfassen, muss der Massenfluss zu bzw. vom Tropfen betrachtet werden.

¹Die relative Luftfeuchtigkeit (englisch *relative humidity*) wird häufig mit RH abgekürzt. Sie gibt den prozentualen Anteil des Wasserdampfpartialdruckes von dem Sättigungsdampfdruck über reinem Wasser bei der entsprechenden Temperatur an.

²In einer elektrodynamischen Falle ist die maximale Luftfeuchtigkeit beschränkt durch die erhöhte Leitfähigkeit der Gasphase, die mit dem Wasserdampf einhergeht und zu Überschlügen führen kann.

³Für gesättigte Salzlösungen hängt die Sättigungskonzentration nur von der Temperatur und der Natur des Salzes ab. Der Zusammenhang ist durch das Phasendiagramm des Systems aus Salz und Wasser gegeben. Deshalb werden die Dampfdrücke häufig für gesättigte Lösungen angegeben, weil sich die Abhängigkeit des Dampfdruckes über der Lösung auf einen Parameter, die Temperatur, beschränkt. Morillon et al. geben Werte für den Wasserdampfdruck von einigen Salzen (u.a. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $NaCl$) für Temperaturen zwischen $+10^\circ C$ und $-40^\circ C$ an[70].

	$MgCl_2$	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
Molekulgewicht	95.211 g/mol	203.211 g/mol
Dichte	2.316 - 2.33 kg/l	1.596 kg/l
Löslichkeit in H_2O (20° C)	5.7 mol /l	8.2 mol/l

Tabelle 4.1: Eigenschaften von $MgCl_2$ und $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, entnommen [99].

Gleichungen hierfür finden sich in [52, 76, 84]. Im weiteren orientiere ich mich an der Darstellung in [52]. Der Massenfluss ergibt sich gemäß dem *Fickschen Gesetz* zu:

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi r^2 D_w \frac{d\rho_w}{dR} \quad (4.3)$$

m = Masse des Tropfens, r = radialer Abstand vom Tropfen, D_w = molekularer Diffusionskoeffizient von Wasserdampf in Luft, ρ_w = Dichte des Wasserdampfes, $d\rho_w/dR$ = radialer Gradient der Dichte des Wasserdampfes. Der Index w bezieht sich auf die verdampfende Substanz (z.B. Wasser). Bei der Verdampfung wird Verdampfungswärme abgeführt, dies führt zu einer Abkühlung des Tropfens. In folgender Gleichung für einen einzelnen, homogenen Wassertropfen wird dieser Effekt berücksichtigt. Zudem wurden die *Clausius-Clapeyron-Gleichung* und das allgemeine Gasgesetz $\zeta = p/RT$ eingesetzt:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4\pi a D_w (p_w - p_{w,sat})}{\frac{D_w \Delta H_{verd} p_{w,sat}}{\kappa_l T} \left(\frac{\Delta H_{verd}}{RT} - 1 \right) + RT} \quad (4.4)$$

a = Tropfenradius, ΔH_{verd} = Verdampfungsenthalpie, κ_l = Wärmeleitfähigkeit von Luft, R = allgemeine Gaskonstante, T = Temperatur, p_w = Partialdruck, $p_{w,sat}$ = Partialdruck der reinen Substanz im Gleichgewicht bei gegebener Temperatur.

Radius- bzw. Volumenänderung (dV) ergeben sich hieraus über die folgenden Beziehungen, wobei die Dichte des Partikels mit ρ_p bezeichnet wird:

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi a^2 \rho_p \frac{da}{dt} \quad (4.5)$$

$$\frac{dm}{dt} = \rho_p \frac{dV}{dt} \quad (4.6)$$

Gleichung (4.4) ist allgemein gültig, die darin vorkommenden Größen sind jedoch abhängig von den konkreten Bedingungen. Der molekulare Diffusionskoeffizient D_w und die Wärmeleitfähigkeit der Luft κ_l hängen von der Kollisionsgeometrie zwischen Dampf und Oberfläche ab, sowie von der Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül nach einem Stoß haften bleibt. Damit sind diese Größen auch vom Tropfenradius abhängig. Der Sättigungsdampfdruck über der Lösung $p_{w,sat,sol}$ wird durch die Krümmung der Oberfläche

(*Kelvineffekt*), die Temperatur und die Konzentration von gelösten Substanzen beeinflusst. Für alle diese Effekte müssen Korrekturterme berücksichtigt werden. In der Atmosphärenphysik bzw. der Modellierung werden hierfür im Allgemeinen die *Köhler-Gleichungen* verwendet, welche im Folgenden abgeleitet werden. Die Verringerung des Dampfdruckes von Wasser über einer Lösung ist näherungsweise proportional zur Anzahl der gelösten Moleküle. Das Verhältnis des Dampfdruckes über der Lösung zum Dampfdruck über reinem Wasser kann gemäß dem *Raoult'schen Gesetz* abgeschätzt werden:

$$\frac{p_{w,sat,sol}}{p_{w,sat}} = \frac{n_w}{n_w + n_s} \approx 1 - \frac{n_s}{n_w} \quad (4.7)$$

$p_{w,sat}$ = Dampfdruck über reinem Wasser, $p_{w,sat,sol}$ = Dampfdruck über der Lösung, n_w = Stoffmenge von Wasser, n_s = Stoffmenge der gelösten Substanz. Die Näherung besitzt Gültigkeit für $n_w \gg n_s$. Bei vollständiger Dissoziation des Salzes gilt: $n_s = j m_s / M_s$, wobei j die Anzahl der Ionen angibt, in die ein Salz dissoziiert (*van't Hoff-Faktor*), m_s ist die Masse der gelösten Substanz im Tropfen und M_s das Molekulargewicht der gelösten Substanz. Für einen Tropfen ergibt sich das *Raoult'sche Gesetz* zu:

$$\frac{p_{w,sat,sol}}{p_{w,sat}} \approx 1 - \frac{3M_w j m_s}{4\pi a^3 \rho_w M_s} \quad (4.8)$$

M_w = Molekulargewicht des Lösungsmittels, M_s = Molekulargewicht des Salzes, ρ_w = Dichte des Lösungsmittels, a = Radius des Tropfens.

Als Eigenschaften der gelösten Substanz gehen somit in diese Näherung nur das Molekulargewicht, der *van't Hoff-Faktor* und die Masse des Salzes im Tropfen ein. Als *Köhler-Gleichung* wird diese Gleichung bezeichnet, wenn zusätzlich der *Kelvin-Effekt* berücksichtigt wird. Die gemäß der *Köhler-Gleichung* errechneten Werte für die Dampfdruckerniedrigung weisen je nach gelöster Substanz unterschiedlich große Abweichungen von den tatsächlichen Werten auf. In Abbildung 4.3 ist ein Vergleich der gemessenen und berechneten Werte dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Werte zu hohen Konzentrationen immer weiter auseinanderlaufen. Darin spiegelt sich wieder, dass die Köhlergleichungen nur für verdünnte Lösungen gelten, eine mögliche Temperaturabhängigkeit nicht eingeht und spezifische Wechselwirkungen nicht berücksichtigt werden. Aus den Köhlergleichungen folgt ein lineares Verhalten der Dampfdruckerniedrigung mit der Konzentration. Es stellt sich also heraus, dass die *Köhler-Gleichungen* nicht geeignet sind, das Verhalten konzentrierter bzw. übersättigter Lösungen, wie sie in der Atmosphäre anzutreffen sind, zu beschreiben. Deshalb werden bei allen weiteren Berechnungen an die experimentellen Werte [62] angepaßte Polynome 2. Grades verwendet.

Es wurde in dieser Arbeit ein Programm geschrieben, in der die Gleichgewichtsgröße des Tropfens und die Gleichgewichtskonzentration des Salzes

im Tropfen gemäß Gleichung (4.4) berechnet werden kann. Die Dichte der Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration wurde durch eine an Werte aus [99] bei 20°C angepasste Funktion berücksichtigt.

Wie in Abbildung 4.4 gezeigt, stellt sich in Abhängigkeit von der Temperatur und der relativen Luftfeuchtigkeit nach kurzer Zeit ein Gleichgewichtszustand ein. Die Konzentration im Gleichgewicht liegt im Bereich der Sättigungskonzentration⁴ von Magnesiumchlorid, wobei in einem Tropfen auch Übersättigung auftreten kann. Chan et al. bestimmen in [40] die Abhängigkeit der Molalität im Gleichgewicht mit dem Wasserdampfpartialdruck in der Gasphase von der relativen Luftfeuchtigkeit bzw. der Aktivität von Wasser für Raumtemperatur. Die Messungen werden in einer elektrodynamischen Falle durchgeführt, so dass auch Werte für übersättigte Systeme

⁴Bei konzentrierten Lösungen verwendet man besser den Begriff der Aktivität, welche die gegenseitige Behinderung der Ionen berücksichtigt. Das stöchiometrische Verhältnis von gelöster Substanz zu Lösungsmittel errechnet sich aus der Molalität. Sie ist definiert als Stoffmenge der gelösten Substanz, geteilt durch 1000 g des Lösungsmittels.

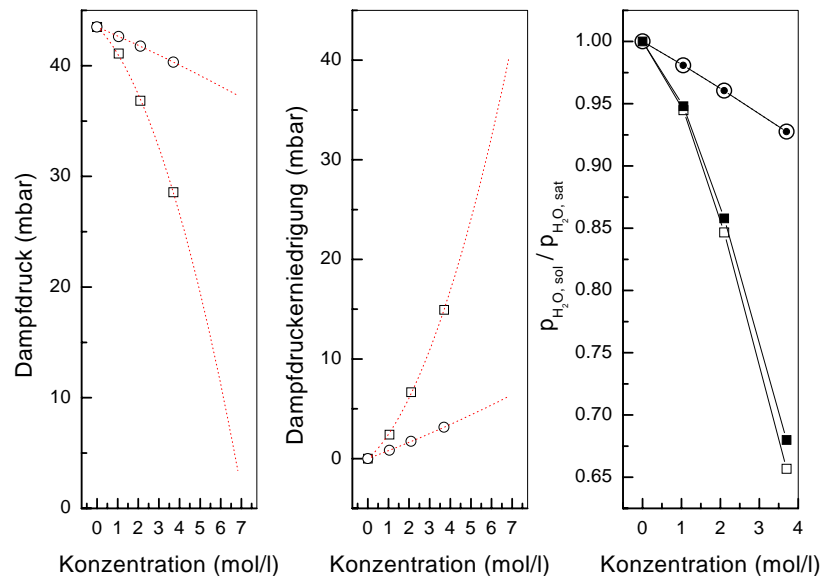


Abbildung 4.3: In der linken Graphik sind Werte für den Dampfdruck über einer $MgCl_2$ -Lösung bei 30°C gezeigt, die zum einen über die Köhlergleichungen berechnet wurden, zum anderen handelt es sich um experimentelle Werten aus dem Landolt-Börnstein [62]. In der mittleren Graphik sind dieselben Werte als Dampfdruckerniedrigung und in der rechten Graphik ist das Verhalten der Verhältnisse von Sättigungsdampfdruck über reinem Wasser zum Dampfdruck über der Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration für $T = 30^\circ C$ bzw. $T = 50^\circ C$ zu sehen.

(Kästchen: experimentelle Werte, Kreise: berechnet über Köhlergleichungen. Leere Zeichen: $T = 30^\circ C$, schwarze Zeichen: $T = 50^\circ C$).

angegeben werden. Die Sättigungskonzentration wird mit 35 Gew.% angegeben bzw. einer Molalität von 5.66 mol/1 kg Wasser, welche bei 35 % RH erreicht wird. Für eine relative Luftfeuchtigkeit von 33 % ergibt sich aus den experimentellen Werten eine Molalität von 5.85 mol/1 kg Wasser bei 24°C. Die gemessenen Werte stimmen mit einem Polynom überein, das von Kim et al. [55] für Messungen an makroskopischen Systemen angegeben wurde. Für levitierte Tropfen wurden höhere Konzentrationen gemessen. So bestimmen Musick et al. aus Streulichtmessungen an einem einzelnen Tropfen mit Radius = 34.489 μm die Konzentration auf 11.26 mol/1 mit RH = 11 % in einer flüssigen Phase [72]. Dieser Datenpunkt liegt deutlich oberhalb des Polynom aus [55], worüber sich bei einer Luftfeuchtigkeit von 11 % eine Molalität von 8.9 mol/1 kg Wasser errechnet. Diese Tatsache wird von den Autoren nicht kommentiert. Eine derartig hohe Konzentration konnte in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten sowie bei Chan et al. [40] nicht beobachtet werden.

Der Brechungsindex von Magnesiumchlorid-Lösungen wurde mittels eines Abbe-Refraktometers für 5 verschiedene Molalitäten bei der Wellenlänge der Na-D-Linie (598 nm) und 25°C gemessen. Die Werte und eine lineare Anpassung sind in Abbildung 4.5 gezeigt. Zusätzlich ist der Brechungsindex von kristallinem $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei einer hypothetischen Molalität eingetragen, die der Stöchiometrie entspricht. Auch dieser Wert liegt exakt auf der Geraden. Deshalb kann man annehmen, dass der Brechungsindex von der Stöchiometrie bestimmt wird, relativ unabhängig von der Phase. In [87] wird der gemessene Brechungsindex von gesättigter MgCl_2 -Lösung bei 15°C, 30°C und 45°C angegeben mit 1.4308, 1.4314 und 1.4324.

4.2 Erwärmung eines Tropfens durch Absorption

Ein Aerosolpartikel, der Strahlung absorbiert, erwärmt sich und infolge dessen erhöht sich der Dampfdruck der Komponenten, aus denen er besteht. Der zeitliche Verlauf der Erwärmung und Verdampfung hängt einerseits von der Intensität der Strahlung ab, andererseits wirken sich die physikalischen Parameter von Tropfen und umgebender Atmosphäre aus. Für den Tropfen beeinflussen Größe, Zusammensetzung, Phase und der Dampfdruck der Komponenten die Vorgänge, in der Umgebung sind die Temperatur, Druck und die relative Luftfeuchtigkeit (bzw. allgemein die Zusammensetzung) relevante Eigenschaften.

Armstrong entwickelt in [4] Gleichungen für die Temperatur- und Massenänderung von absorbierenden Aerosolen bei Wechselwirkung mit gepulster Lichtstrahlung. Die Berechnungen werden für reines Wasser durchgeführt. Er stellt Näherungen für die Energie- und Massenerhaltungsgleichungen mit folgenden Annahmen auf: Flüssige, sphärische Tropfen aus einer reinen Substanz absorbieren Energie aus dem einfallenden Strahl. Diese Energie wird über Wärmeleitung und Konvektion wieder an die Umgebung abgegeben bzw. als Verdampfungsenthalpie gespeichert. Andere Möglichkeiten der Dis-

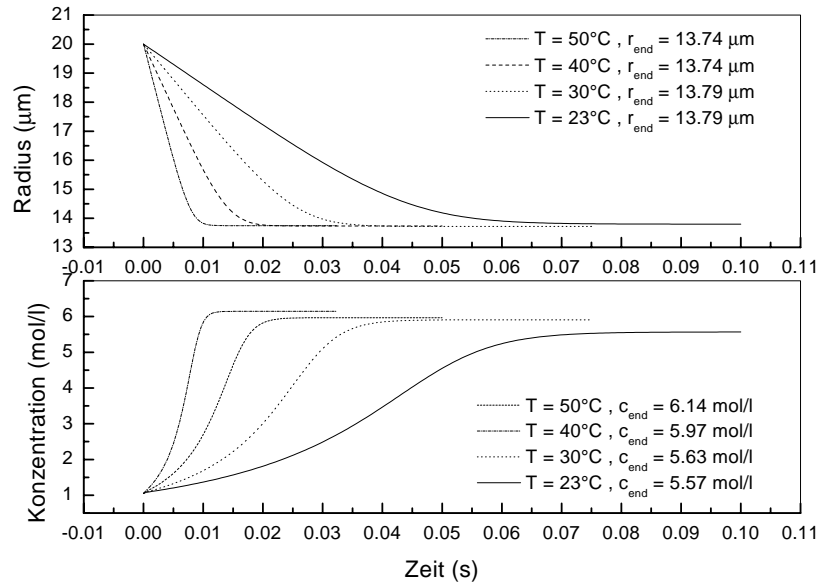


Abbildung 4.4: Darstellung der Berechnung von Gleichgewichtskonzentration einer $MgCl_2$ -Lösung bei einer relative Luftfeuchtigkeit von 33 % für verschiedene Temperaturen, sowie eine Berechnung des Radius, welchen ein Tropfen mit einem Anfangsradius von $10 \mu\text{m}$ bei den Umgebungsbedingungen einnimmt.

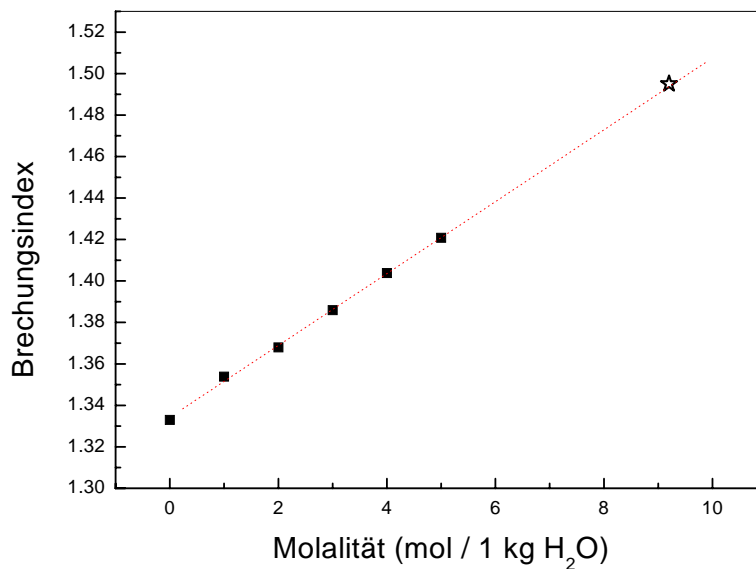


Abbildung 4.5: Gemessene Werte für den Realteil des Brechungsindex für verschiedene Konzentrationen von $MgCl_2$ bei 25°C , Wellenlänge Na-D (598 nm), Sternchen: Brechungsindex von festem $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (Wert aus [99]).

sipation werden vernachlässigt, z.B. Verlust durch Strahlung. Der Tropfen besitzt eine konstante Dichte.

Damit ergibt sich folgende Energieerhaltungsgleichung, integriert über einen Tropfen:

$$\frac{4\pi a^3}{3} \rho C \frac{\partial T}{\partial t} + 4\pi a^2 \left(j_m \Delta H_{verd} - \kappa \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_a + \frac{j_m^3}{2\rho^2} \right) = \pi a^2 Q I \quad (4.9)$$

a = Tropfenradius, ρ = Dichte der Flüssigkeit, C = Wärmekapazität der Flüssigkeit, $j_m = dm/dt$ = Massenfluss, ΔH_{verd} = Verdampfungsenthalpie, κ = Wärmeleitfähigkeit, $Q = 4 a \alpha/3$, mit α = makroskopischer Absorptionskoeffizient, I = eingestrahlte Intensität.

Die linke Seite entspricht der Erwärmung sowie der Dissipation der Energie durch Verdampfung, Wärmeleitung und Konvektion, die rechte Seite entspricht der aufgenommenen Energie. Die Energie- und Massenerhaltung in der Umgebung liefert Informationen über den Massenfluss und die Temperatur des Tropfens, insbesondere über die zeitlichen Verläufe. Betrachtet wird die Situation auf einer gedachten Kugel mit Radius R , die den flüssigen Partikel umgibt.

$$\frac{\partial y}{\partial t} + v \frac{\partial y}{\partial R} = \frac{D}{\rho R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial T}{\partial R} \right) \quad \text{mit} \quad y = \frac{m_w}{m_{ges}} \quad (4.10)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + v \frac{\partial T}{\partial R} = \frac{\kappa}{\rho C_p R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial T}{\partial R} \right) \quad (4.11)$$

y = Massenbruch des Dampfes, D = Diffusionskoeffizient des Dampfes im umgebenden Gas, C_p = Wärmekapazität bei konstantem Druck, v = Geschwindigkeit des Dampfes.

Die Geschwindigkeiten hängen vom Gradienten des Dampfes in der Umgebung des Tropfens ab. Armstrong geht bei der Entwicklung seiner Formeln von schwachen Gradienten aus. Unter dieser Bedingung vernachlässigt er den explizit zeitabhängigen Term. Er erhält als Lösung der Gleichungen (4.10) und (4.11):

$$j_m = \frac{D}{a} \ln \left(\frac{1 - y_\infty}{1 - y_\infty \exp \left(\frac{\Delta H_{verd} M}{R} \left(\frac{1}{T_\infty} - \frac{1}{T} \right) \right)} \right) \quad (4.12)$$

$$\kappa \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_a = \frac{-j_m C_p (T - T_\infty)}{\exp \left(\frac{a j_m C_p}{\kappa} \right) - 1} \quad (4.13)$$

Der Index ∞ kennzeichnet die Bedingungen in der Umgebung des Tropfens. In Gleichung (4.12) wurde die *Clausius-Clapeyron'sche Gleichung* verwendet, um eine Beziehung zwischen Dampfdruck der Flüssigkeit an der Tropfenoberfläche und der Temperatur herzustellen. Mit dieser Gleichung

kann der Massenfluss unter Annahme eines quasi-stationären Zustandes berechnet werden. Gleichung (4.13) beschreibt die Änderung der Temperatur beim Übergang von der Tropfenoberfläche in die Umgebung. Dieses Ergebnis wird in Gleichung (4.9) eingesetzt, so dass in dieser Näherung das explizit zeitabhängige Verhalten der Temperaturänderung berechnet werden kann.

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{3j_m \Delta H_{verd}}{a} \left(1 + \frac{C_p(T - T_\infty)}{\Delta H_{verd}(\exp(aj_m C_p/\kappa)) - 1} \right) + \frac{3j_m^3}{2a\rho^2} = \alpha I \quad (4.14)$$

Vor Erreichen des quasi-stationären Zustandes kann also die Temperaturänderung berechnet werden, über die Verdampfungsprozesse in diesem Zeitbereich können jedoch keine Aussagen getroffen werden.

Gleichung (4.14) ist eine komplizierte Differentialgleichung, weil mehrfach der Massenfluss j_m laut Gleichung (4.12) vorkommt. Deshalb wird für j_m eine Reihenentwicklung vorgenommen, ausgedrückt in Potenzen von $x = (T - T_\infty)/(T_\infty)$ und unter der Annahme, dass Tropfen- und Umgebungstemperatur vor Eintreffen der Strahlung gleich sind. Diese Reihenentwicklung wird nach dem zweiten Glied abgebrochen und in (4.14) eingesetzt. Als Lösung erhält man die beiden folgenden Gleichungen, welche numerisch berechnet werden können:

$$x_{t \leq t_p}(t) = \frac{2l_0 \tau_h (1 - \exp(-t/\tau_h))}{1 + l_1 \tau_h + (1 - l_1 \tau_h) \exp(-t/\tau_h)} \quad (4.15)$$

$$x_{t > t_p}(t) = \frac{l_1 x_{t \leq t_p}(t) \exp(-l_1(t - t_p))}{l_1 + l_2 x_{t \leq t_p}(t) (1 - \exp(-l_1(t - t_p)))} \quad (4.16)$$

mit:

$$\tau_h = (l_1^2 - 4l_0 l_2)^{-1/2}$$

$$l_0 = \frac{\alpha I}{\rho C T_\infty}$$

$$l_1 = \frac{3(\Gamma + \kappa)}{\rho C a^2}$$

$$l_2 = \frac{3\Gamma\beta}{\rho C a^2}$$

$$\Gamma = \frac{\Delta H_{verd}^2 D M y_\infty}{R T_\infty^2 (1 - y_\infty)}$$

$$\beta = \left(\frac{\Delta H_{verd} M}{2R T_\infty (1 - y_\infty)} \right) - \frac{C_p T_\infty}{2\Delta H_{verd}} - 1$$

τ_h ist ein Maß für die Zeit, die der Tropfen braucht, um seine Gleichgewichtstemperatur zu erreichen. Für niedrige Strahlintensitäten ist $l_1 \gg 4l_0l_2$ und damit ist $j_m \sim a^1$, für hohe Strahlintensitäten ist $l_1 \ll 4l_0l_2$ und damit ist $j_m \sim a^0$. Die Zeit, in welcher die höhere, konstante Temperatur erreicht wird, hängt von der eingestrahnten Laserleistung ab. Bei Pulsen, die kürzer sind, wird dieser Zustand nicht erreicht. Sobald die Energie nicht mehr zugeführt wird, sinkt die Temperatur wieder auf ihren ursprünglichen Wert. In der Abbildung 4.6 ist das Ergebnis einer Berechnung gezeigt. In diesem Fall wird eine konstante Temperatur erreicht. In Abbildung 4.7 ist ein Beispiel dargestellt, in dem die Gleichgewichtstemperatur nicht erreicht wird. Die Berechnungen unterscheiden sich sowohl bezüglich der Pulsdauer, welche keinen Einfluss auf die Zeit hat, nach der eine konstante Temperatur erreicht wird, als auch in der absorbierten Leistung.

Für eine reine Substanz stellt sich bezüglich der Temperatur ein quasistationärer Zustand ein, nicht jedoch für die Größe. Solange der Tropfen eine höhere Temperatur als die Umgebung besitzt, hat die Substanz, aus der er besteht, einen erhöhten Dampfdruck. Sageev und Seinfeld haben die Gleichungen von Armstrong auf den Fall von Elektrolyt-Lösungen übertragen [81], welche sich auf die Dichte, die Wärmekapazität und den Dampfdruck von Wasser auswirken. Sie beschränken sich in ihrer Betrachtung auf Partikel mit kleinen Durchmessern, so dass die absorbierte Energie mit der *Rayleigh-Theorie* beschrieben werden kann (0.1 -5 μm). Die Änderungen im Vergleich zu Wasser sind umso größer, je niedriger die relative Luftfeuchtigkeit und je höher die Konzentration ist. Sageev und Seinfeld führen die Berechnungen für *NaCl*-Lösungen verschiedener Konzentration (unterhalb der Sättigungskonzentration) durch. Sie stellen fest, dass der Temperaturanstieg bei gleicher eingestrahelter Intensität für die Salzlösungen höher ausfällt, maximal bis zu 10%. Bei längeren Heizdauern stellt sich keine konstante Temperatur ein. Während der Erwärmung kommt es zur Verdampfung und damit zur Änderung der Durchmesser. Da der Temperaturanstieg dem Durchmesser proportional ist, sollte er mit kleinerem Durchmesser abnehmen. Andererseits nimmt mit sinkendem Durchmesser die Konzentration zu und damit der Dampfdruck ab. Es wird weniger Energie als Verdampfungsenthalpie abgeführt, deshalb sollte die Temperatur steigen. Die entgegengesetzten Effekte dominieren zu unterschiedlichen Zeiten, deshalb resultiert eine Maximumkurve für den Temperaturanstieg. Die Maximumkurve ist für hohe Konzentrationen weniger ausgeprägt, weil die Änderung des Durchmessers kleiner ist.

Mit den in Abschnitt 4.1 und Abschnitt 4.2 entwickelten Gleichungen lässt sich ein Zusammenhang zwischen der Radiusänderung und dem Absorptionskoeffizienten herstellen. Für den quasistationären Zustand ist die Zeit $t > \tau_h$. Dadurch werden die Exponentialterme in Gleichung (4.15) klein und können vernachlässigt werden. Für niedrige Strahlintensitäten gilt zudem, dass τ_h zu l_1 proportional ist. Mit diesen Näherungen vereinfacht sich

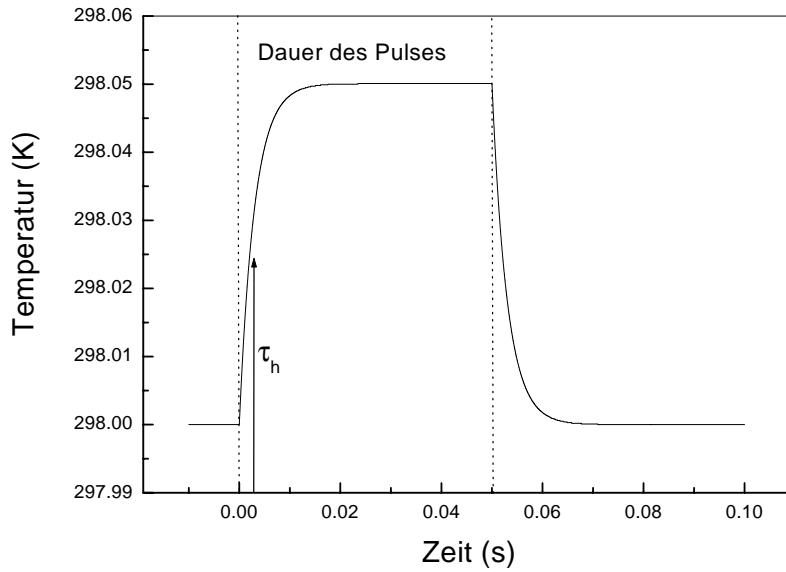


Abbildung 4.6: Berechnung der Temperaturerhöhung des Tropfens infolge Absorption. In dieser Rechnung beträgt die Pulsdauer 0.05 s, der Tropfenradius zu Beginn ist $12.5 \mu\text{m}$ und es werden $7 \cdot 10^7 \text{ W/m}^2$ absorbiert. Die maximale Temperaturdifferenz beträgt 0.05 K, $\tau_h = 0.003 \text{ s}$.

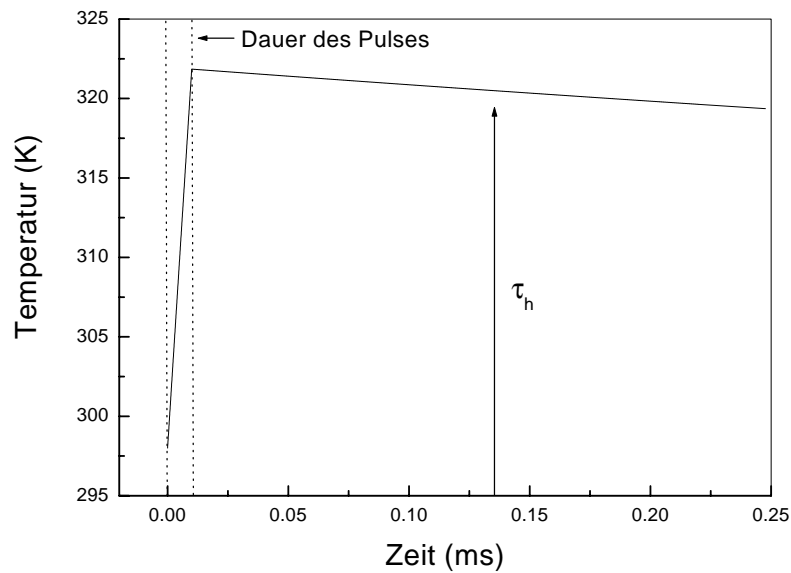


Abbildung 4.7: Berechnung der Temperaturerhöhung des Tropfens infolge Absorption. In dieser Rechnung beträgt die Pulsdauer 0.01 ms, der Tropfenradius zu Beginn ist $12.5 \mu\text{m}$ und es werden 10^{13} W/m^2 absorbiert. Die maximale Temperaturdifferenz beträgt 24 K, $\tau_h = 0.135 \text{ ms}$. In diesem Beispiel ist der Puls kürzer als τ_h . Dies bedeutet, dass die Gleichgewichtstemperatur nicht erreicht wird. Deutlich wird anhand dieses Beispiels auch, dass die Abkühlung wesentlich langsamer als die Erwärmung erfolgt.

Gleichung (4.15) zu:

$$\left(\frac{T - T_\infty}{T_\infty}\right)_{t \leq t_p}(t) \approx \frac{2l_0 l_1}{1 + l_1^2} \quad (4.17)$$

$$(T - T_\infty) \approx \frac{a^2 \alpha I}{3T_\infty(\Gamma + \kappa)} \quad (4.18)$$

Die Größen im Nenner von Gleichung 4.18 sind Konstanten. Für einen Wassertropfen und eine Umgebungstemperatur von 298 K hat die Konstante $C = T_\infty(\Gamma + \kappa)$ einen Wert von 0.052 J/(m s). Damit ist der berechnete Temperaturanstieg proportional zum Produkt $a^2 \alpha I$, dessen Wert 0.5 W/cm² nicht überschreiten sollte. Die Näherung liefert gute Ergebnisse, wenn sich die Temperatur nicht um mehr als 40 K ändert. Um den Zusammenhang mit der Mie-Theorie deutlich zu machen, kann dieser Zusammenhang auch mit der Absorptionseffizienz formuliert werden.

$$\Delta T = C' Q_{abs}(\lambda) I(\lambda), \quad (4.19)$$

Die Radiusänderung ist der Änderung des Partialdruckes während einer Zeit τ über der Lösung proportional.

$$\Delta a \sim \Delta p_w \tau = \frac{\partial p}{\partial T} \Delta T \tau \quad (4.20)$$

$\Delta T = T - T_\infty$ kann entsprechend Gleichung 4.19 berechnet werden. Der Partialbruch $\partial p / \partial T$ ergibt sich aus dem *Clausius-Clapeyron'schen Gesetz* und hängt von der Konzentration einer Elektrolytlösung ab. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 7.8 für $MgCl_2$ -Lösungen dargestellt. Der Proportionalitätsfaktor ergibt sich aus den Gleichungen (4.4), (4.5) und enthält Stoffkonstanten. Für kleine Radius- und Temperaturänderungen entspricht dieser Proportionalitätsfaktor etwa $D_w M_w / \rho R T a_0$.

Insgesamt läßt sich somit aus den theoretischen Gleichungen zur Erwärmung und Radiusänderung eine Beziehung zwischen der Radiusänderung und dem Absorptionskoeffizienten bzw. zur Absorptionseffizienz Q_{abs} herstellen:

$$\Delta a = K \frac{\partial p}{\partial T} Q_{abs}(\lambda) I(\lambda) \quad (4.21)$$

In der Konstanten K sind dementsprechend alle konstanten Stoffeigenschaften zusammengefasst, die zuvor in den Gleichungen zur Berechnung der Temperaturänderung und der Radiusänderung aufgetreten sind. Eingeschlossen ist aber in dieser Formulierung auch die Umgebungstemperatur und der Radius des Mikropartikels im Gleichgewicht mit seiner Umgebung.