

Kapitel 7

Wirkungsspektroskopie: Anregung im IR

In diesem Abschnitt werden zwei Varianten vorgestellt, mit denen die Absorption von IR-Strahlung durch einen Tropfen über die resultierende Erwärmung nachgewiesen werden kann. Exemplarisch werden gemessene Daten für jede Methode vorgestellt und anschließend die Ergebnisse verglichen und interpretiert. Im Folgenden wird die praktische Umsetzung der in Kapitel 4 beschriebenen Wirkungsspektroskopie vorgestellt. Sie beruht auf einem Nachweis der IR-Absorption über eine Streulichtmodulation eines auf eine Mie-Resonanz stabilisierten Lasers im sichtbaren Spektralbereich. Es zeigt sich, dass die Wirkungsspektroskopie einen wesentlich höheren experimentellen Aufwand erfordert, als die im vorangehenden Kapitel beschriebene Transmissionsspektroskopie. Dies liegt insbesondere an den hohen Anforderungen, die die Methode an die Stabilität des Tropfendurchmessers stellt. Da sich der Diodenlaser mit Hilfe eines Piezokristalls um 0.165 nm durchstimmen lässt, darf sich die Größe des Tropfens während des Messintervalls um maximal 0.025 % ändern. Bei einem Tropfenradius von 12.5 μm entspricht dies einer maximalen Radiusänderung von 3 nm. Nachfolgend wird ein Verfahren beschrieben, mit dem eine solche Stabilität erreicht wird.

Es werden Mikrotropfen untersucht, die aus gesättigter $MgCl_2$ -Lösung bestehen. Ebenso wie bei den Transmissionmessungen muss gewährleistet sein, dass sich der Tropfen exakt in der Fallenmitte befindet und durch die IR-Strahlung beleuchtet wird. Dies geschieht über den in Abschnitt 6.1 beschriebenen Effekt. Zudem hängt das mit einem Photomultiplier gemessene Streulicht sehr empfindlich von der Position des Mikrotropfens ab, da das Rauschen um so stärker wird, je mehr sich der Partikel mit der Wechselspannungsfrequenz der Falle bewegt.

Anfänglich verdampft der Tropfen bis er eine (relativ) konstante Größe erreicht (siehe Abschnitt 4.1). Dann wird eine geeignete scharfe Mie-Resonanz des gestreuten Lichtes für die indirekte Detektion von Absorption gesucht. Hierzu wird die Wellenlänge des Diodenlasers mit dem Schrittmotor erst

über 10 nm verfahren, die Intensität des gestreuten Lichtes wird mit dem Photomultiplier gemessen und anschließend als Funktion der Wellenlänge aufgetragen.

In der Regel besitzen die untersuchten Tropfen in einem Größenbereich von 10 nm 2-3 scharfe Mie-Resonanzen. Durch aufeinander folgende Messungen kann überprüft werden, wie konstant eine scharfe Resonanz bei einer Wellenlänge auftritt. In Abbildung 7.1 sind vier, jeweils im Abstand von etwa 1 min aufgenommene Messungen dargestellt. Zu diesem Zeitpunkt war der Tropfen noch nicht vollständig im Gleichgewicht, sondern verringerte seinen Radius mit etwa 5 nm/min. Wie Abbildung 7.1 zu entnehmen ist, ist die Verdampfungsgeschwindigkeit nicht konstant, sondern reagiert empfindlich auf äußere Parameter wie Temperatur und Luftfeuchtigkeit ¹.

In Abbildung 7.2 ist eine derartige Mie-Resonanz als Funktion der Spannung am Piezo des Diodenlaser abgebildet. Die Spannung wurde über den SRS 245 angelegt, wobei sie von -7 V bis +7 V (bzw. -3 V bis +3 V) mit konstanter Schrittweite variiert wurde. (Der Hub von 14 V entspricht einer Wellenlängenänderung von 0.165 nm). Eine Messung dauerte etwa 60 s.

Ein typischer Zustand ist in Abbildung 7.2 unten gezeigt. Die Lage der Resonanz schwankt im Verlauf einiger Minuten um $\pm 2 \cdot 10^{-2}$ nm, was einer Schwankung des Tropfenradius um 4 Å entspricht.

In Abbildung 7.2 oben ist der von uns erreichte optimale Fall zu erkennen. Hier unterliegt die Resonanzwellenlänge eine Schwankung um $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ nm, entsprechend einer Variation des Tropfenradius um $1 \cdot 10^{-4} \mu\text{m} = 1 \text{ Å}$. Damit finden die Änderungen des Tropfenradius in einer atomaren Größenordnung statt.

Nur in einem derart stabilen Fall ist die Wirkungsspektroskopie möglich. Bei stabilen Umgebungsbedingungen stellt sich nach längerer Zeit ein ausreichend stabiles Gleichgewicht ein, so dass es möglich ist, den Diodenlaser auf eine Mie-Resonanz zu stabilisieren.

Das An- bzw. Ausschalten der IR-Strahlung wird über den Schalter am IR-Mikroskop vorgenommen, mit dem zwischen sichtbarem und infrarotem Licht umgeschaltet wird. Die Infrarotstrahlung wird aus dem Fourier-Transform-Spektrometer *Vektor22* in das IR-Mikroskop eingekoppelt. Alle Wellenlängen werden gleichzeitig auf den Tropfen eingestrahlt. Die Spiegelposition kann nicht schrittweise verstellt werden. Aus diesem Grund wird ein Effekt beobachtet, der die Summe aller absorbierten Wellenlängen darstellt.

In einer ersten Variante wird die Wellenlänge des Diodenlasers auf die steigende Flanke der Resonanz stabilisiert. Gemessen wird die am Piezo anliegende Spannung, welche für dieses Experiment automatisch geregelt wird, so dass die Intensität des gestreuten Lichtes konstant bleibt. Solange der

¹Die Empfindlichkeit ist so hoch, dass selbst das Aufziehen von Wolken in leichten Größenänderungen zu erkennen ist. Obwohl wir in einem abgedunkelten und klimatisierten Labor gearbeitet haben, gab uns der gerade gespeicherte Mikropartikel Rückmeldungen über das Wetter draussen.

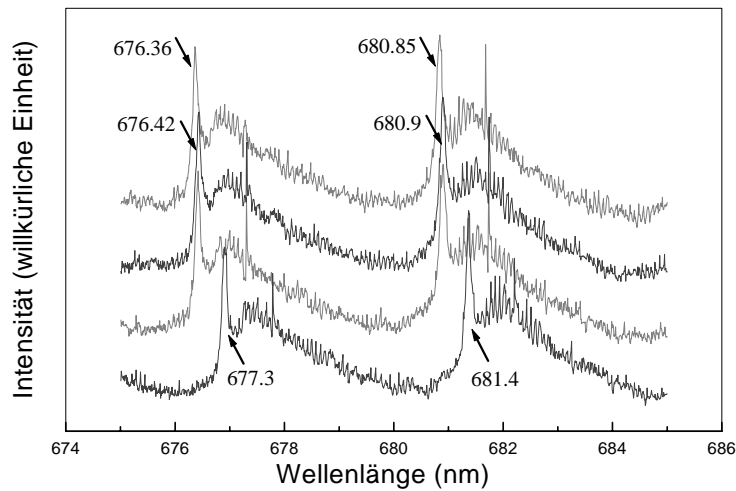


Abbildung 7.1: Intensität des gestreuten Lichtes in paralleler Polarisation als Funktion der Wellenlänge. Die Messungen wurden im Abstand von ca. 1 min aufgenommen, die unten abgebildete zuerst, die oben abgebildete zuletzt. Die Graphen sind für eine bessere Übersichtlichkeit in y-Richtung versetzt. Die Mie-Resonanzen verschieben sich zu kleineren Wellenlängen, entsprechend einer kleineren Tropfengröße. Der Abstand zwischen den Resonanzen bleibt erhalten. Obwohl die zeitlichen Abstände zwischen den Messungen in etwa gleich sind, ist die Verschiebung sehr unterschiedlich. Zuerst verschiebt sich die Resonanzwellenlänge um -0.5 nm, dann bleibt sie konstant, dann verschiebt sie sich um -0.05 nm.

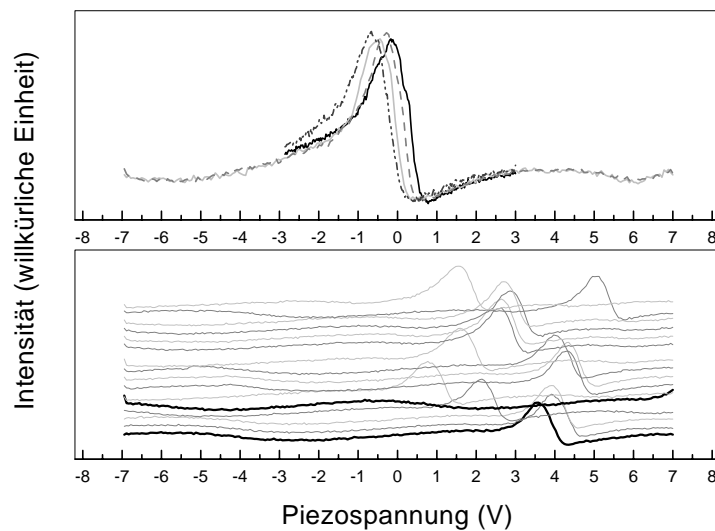


Abbildung 7.2: Darstellung der Intensität des gestreuten Lichtes in paralleler Polarisation als Funktion der Spannung am Piezoelement, welches die Kavität des Diodenlasers leicht verändert. Der zeitlicher Abstand zwischen den Messungen, die in einem Graphen dargestellt werden, beträgt in etwa 90 s.

Obere Abbildung: Schwankung des Resonanzwellenlänge im Gleichgewicht. Diese Schwankung wird immer auftreten. Die Resonanzwellenlänge kann damit auf $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ nm genau angegeben werden.

Untere Abbildung: Schwankung der Resonanzwellenlänge, wenn der Tropfen nicht mehr vollständig im Gleichgewicht ist. Die erste Messung durch einen Spannungsvorschub am Piezokristall ist unten abgebildet, in zeitlicher Reihenfolge sind die Messungen nach oben angeordnet. Die Resonanzwellenlänge schwankt um einen Mittelwert, in einem Fall ist die Resonanz nicht mehr in dem Wellenlängenbereich zu finden.

Tropfen nur durch den Diodenlaser beleuchtet wird, sollte die Spannung konstant bleiben, wenn der Tropfen im Gleichgewicht mit seiner Umgebung ist. Real tritt dies nicht vollständig ein, sondern meistens ist eine sehr langsam stattfindende Größenänderung zu beobachten. Dabei kann der Tropfen geringfügig größer oder kleiner werden (siehe Abbildung 7.3). In dieser Situation wird zusätzlich IR-Strahlung in die Falle eingekoppelt und auf den Tropfen fokussiert. Die Dauer von Bestrahlung bzw. Nicht-Bestrahlung ist willkürlich und beträgt etwa 30 s.

Nach Anschalten der IR-Strahlung steigt die automatisch geregelte Spannung am Piezokristall sprunghaft an. In Abbildung 7.3 sind mehrere An- und Ausschaltvorgänge gezeigt. Es entsteht ein Muster, das an Rechteckpulse erinnert. Auch bei kontinuierlicher Bestrahlung mit IR-Licht bildet sich nach kurzer Zeit ein Gleichgewicht aus, in dem die Tropfengröße relativ konstant ist. Die höheren Spannungswerte entsprechen dem Zustand, in dem der Tropfen mit dem IR-Licht bestrahlt. Höhere Spannungswerte am Piezo des Diodenlaser korrespondieren zu kürzeren Wellenlängen. Dies wiederum ist gleichbedeutend mit einem kleineren Tropfenradius.

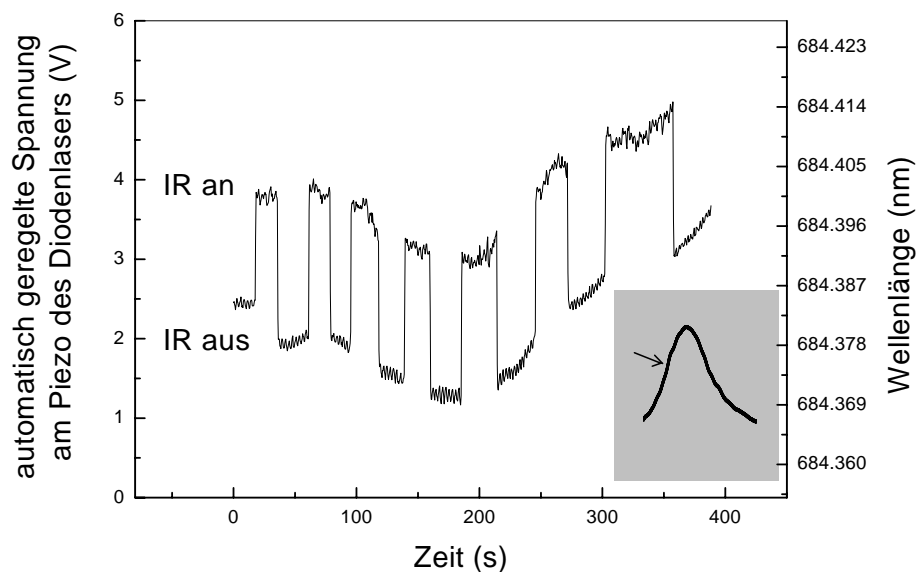


Abbildung 7.3: Die am Piezo des Diodenlasers anliegende Spannung aufgetragen über der Zeit. Die Sprünge treten immer dann auf, wenn die IR-Strahlung ein- bzw. ausgeschaltet wird. Die höheren Werte treten dann auf, wenn die IR-Strahlung auf den Tropfen fokussiert ist. Es ist zu sehen, dass die Änderungen auf dieser Zeitskala sofort eintreten und sich auch im Falle kontinuierlicher Einstrahlung des IR ein Gleichgewicht ausbildet. Die zugrunde liegende Tendenz erst zu niedrigeren, dann zu höheren Spannungswerten beruht hingegen auf geringen Größenänderungen. Die Wellenlänge des Diodenlaser bei 0 V am Piezo betrug 684.355 nm, bei 6 V 684.427 nm.

Die Spannung des Piezos ändert sich mit der Zeit. In Abbildung 7.3 wird sie erst kleiner, dann wieder größer. Die Tropfengröße schwankt um einen Gleichgewichtswert. Die Messung bricht ab, weil die am Piezo anliegende Spannung ihren Maximalwert erreicht hat, und die Regelung nicht weiter erfolgen kann. („Die Resonanz läuft aus dem beobachtbaren Bereich heraus“). Während der Messung betrug die Temperatur $27.6^{\circ}\text{C} \pm 1$ und die relative Luftfeuchtigkeit lag bei $27.7\% \pm 0.7$. Damit errechnet sich eine Konzentration von 5.9 mol/l .

Der Effekt der IR-Bestrahlung zeigt sich auch in der automatisch geregelten Gleichspannung, welche bei Anschalten der IR-Strahlung sprunghaft kleiner wird. Diesen Effekt führen wir auf die photophoretische Kraft des IR-Strahles zurück. Wie schon von Lin et al. [64] beschrieben, kann auch dieses Signal zur Wirkungsspektroskopie verwendet werden.

Wir konzentrieren uns hier auf die Auswertung der Änderung der Piezospannung. Aus Abbildung 7.3 entnehmen wir eine mittlere Spannungsdifferenz zwischen bestrahltem und unbestrahltem Zustand von $1.8\text{ mV} \pm 0.1\text{ mV}$. Die Spannungsdifferenz am Piezo des Diodenlasers kann in eine Wellenlängenänderung umgerechnet werden.

Der Umrechnungsfaktor beträgt $12\text{ pm/V} \pm 1\text{ pm/V}$ (siehe Abschnitt 5.5). Damit folgt eine Wellenlängendifferenz von $0.0216\text{ nm} \pm 0.002\text{ nm}$, um die sich die Lage der Resonanz verschiebt.

Mit Gleichung (4.2) folgt daraus bei einer Wellenlänge von 684.355 nm und einem Radius von $12.5\text{ }\mu\text{m}$ eine Änderung des Radius um 3.9 \AA . Aus der Radiusänderung errechnet sich eine Volumenänderung von 0.7 pl , dies entspricht einer Massenänderung von $7 \cdot 10^{-16}\text{ kg}$.

Zusammenfassend läßt sich sagen, dass die Wirkungsspektroskopie bei optimaler Tropfenstabilität durchgeführt und die Wirkung der IR-Strahlung durch eine deutliche Änderung der Piezospannung nachgewiesen werden konnte. Dies eröffnet die Möglichkeit bei Verwendung monochromatischer, durchstimmbarer IR-Strahlung empfindliche IR-Spektroskopie an Mikrotropfen durchzuführen. Die verwendete Methode detektiert zwar die Verschiebung der Mie-Resonanz durch die Erwärmung, macht aber keine Aussage über eine eventuelle Änderung der Breite oder Form der Resonanzkurve. Wir haben daher eine alternative Methode erprobt, die es erlaubt, die Form der Resonanz mit und ohne Einwirkung der IR-Strahlung zu vergleichen. In dieser zweiten Variante wird die Verschiebung der Resonanzwellenlänge beobachtet, indem man die Piezospannung kontinuierlich verändert. Hierzu wird mit einem Funktionsgenerator eine Dreiecksspannung mit einer Frequenz von 2 Hz an den Piezokristall des Diodenlasers angelegt. Die Amplitude entspricht dem maximalen Bereich, der an den Piezo angelegt werden darf, d.h. es wird ein Bereich von -7 V bis $+7\text{ V}$ durchfahren. In der Darstellung auf dem Oszilloskop wird die Intensität des gestreuten Lichtes als

Funktion der Piezospannung aufgetragen. Dieses Bild kann von dem Oszilloskop auf den Computer übertragen werden. Die Datentransfer zwischen Rechner und Oszilloskop dauert etwa 3 s. Aus diesem Grund kann das Oszilloskop nicht kontinuierlich ausgelesen werden, sondern es werden immer über das Programm einzelne „Bilder“ angefordert.

In Abbildung 7.4 sind zwei Messungen der Streulichtintensität in Abhängigkeit von der Spannung am Piezo des Diodenlasers gezeigt. Es wird eine Dreiecksspannung mit einer Amplitude von $8 V_{P_k-P_k}$ angelegt, die Darstellung auf dem Oszilloskop erfolgt während einer steigenden Flanke. Die zentrale Wellenlänge beträgt 683.03 nm, der Wellenlängenbereich umfasst das Intervall von 682.982 nm bis 683.078 nm, welches sich über den Umrechnungsfaktor 12 pm/V ergibt. Die linke Messkurve wurde zuerst aufgenommen, während der Tropfen mit IR-Licht bestrahlt wurde. Die rechte Messkurve wurde nach Ausschalten der IR-Strahlung direkt im Anschluss aufgenommen.

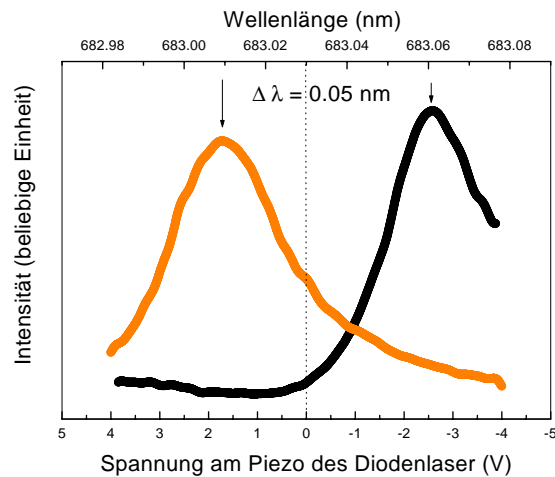


Abbildung 7.4: Darstellung der Streulichtintensität im Bereich einer Mie-Resonanz als Funktion der Spannung am Piezokristall des Diodenlasers. Die linke, graue Kurve bei höheren Spannungen bzw. niedrigeren Wellenlängen zeigt die Position der Resonanz während der Tropfen mit IR-Licht bestrahlt wird. Die rechte, schwarze Kurve zeigt die Position der Resonanz, ohne zusätzliche Bestrahlung. Die Wellenlänge bei 0 V Spannung am Piezo entspricht 683.03 nm. Die Messdaten wurden direkt vor bzw. nach dem Umschalten aufgenommen. Der zeitliche Abstand der Messungen beträgt etwa 30 s. Die Lage der Resonanz verschiebt sich um 4.28 V bzw. 0.05 nm.

Es ist zu beobachten, dass sich die Resonanzwellenlänge exakt zum Zeitpunkt des Umschaltens zu einer anderen Piezospannung verschiebt, wie dies auch aus den Messungen in Abbildung 7.3 hervorgeht. Während dieser Zeit kann eine Änderung der Tropfengröße aufgrund der immer stattfindenden Schwankungen erfolgen. Dies wird in Abbildung 7.3 deutlich. In Tabelle 7.1 sind einige Werte für die Verschiebung der Resonanzwellenlänge aufgelistet. Dabei wurden nur Messkurven miteinander verglichen, die in möglichst kurzem Abstand aufgenommen wurden. „Anschalten“ bedeutet, dass die

Wellenlänge bei 0 V Piezospannung	Verschiebung der Piezospannung (V)	Verschiebung der Lage der Resonanz (nm)
„Ausschalten“		
683.030	4.105	0.049
	4.539	0.054
682.831	4.501	0.054
	5.375	0.065
682.400	5.932	0.071
686.680	6.190	0.074
	3.347	0.040
	3.741	0.045
„Anschalten“		
683.030	4.325	0.052
	3.912	0.047
682.831	2.827	0.034
	3.365	0.040
	4.273	0.051
682.400	1.547	0.019
	3.278	0.039
681.200	2.202	0.026
686.680	2.242	0.027
	3.549	0.043
	1.503	0.018
	1.753	0.021
	2.425	0.029
Mittelwerte	3.783	0.045

Tabelle 7.1: Beim An- bzw. Ausschalten der IR-Strahlung gemessene Spannungsdifferenzen (bzgl. des Piezos des Diodenlasers) und Umrechnung derselben in Wellenlängenänderungen. Die Werte wurden aus Messkurven entsprechend Abbildung 7.4 ermittelt. Die untersuchten Tropfen bestanden aus $MgCl_2$ -Lösung.

Messkurve ohne Absorption zuerst aufgenommen wurde, „Ausschalten“ bedeutet, dass zuerst die Resonanz unter Einfluss der IR-Strahlung aufgenommen wurde. An die Messkurven wurde eine Lorentzfunktion angepasst. Die Position des Maximums, die Halbwertsbreite und das Integral wurden bestimmt und für die beiden Bedingungen verglichen.

Es stellten sich jedoch keine signifikanten Unterschiede in der Form des Resonanzpeaks heraus. Die Einwirkung einer zusätzlichen Strahlung, die vom Tropfen absorbiert wird, führt einzig zu einer Verschiebung der Resonanzwellenlänge.

Die so ermittelten Spannungsdifferenzen wurden in die Verschiebung der Resonanzwellenlänge umgerechnet. In Tabelle 7.1 ist die Wellenlänge angegeben, die 0 V der Piezospannung entspricht. Diese Wellenlänge musste

immer wieder angepasst werden. Von ursprünglich 683.03 nm verlagerte sie sich zu 681.20 nm. Dabei handelte es sich um „dieselbe“ Mie-Resonanz, die sich innerhalb des über die Piezospannung abgebildeten Bereiches zu kleineren Wellenlängen verschob. Die Ungenauigkeit der Werte rührt im Wesentlichen von den immer stattfindenden Fluktuationen der Tropfengröße her. Trotzdem liegen die meisten Werte in einem relativ engen Bereich um 4 V. Da der Tropfen ohne Störung geringfügig kleiner wird, wird im Fall des „Anschaltens“ der IR-Strahlung die Spannungsdifferenz größer, im Falle des „Ausschaltens“ wirkt es entgegengesetzt und die Differenz ist im Schnitt kleiner.

7.1 Diskussion und Vergleich der Methoden

Die wesentlichen Unsicherheiten und Fehler der Messungen sind eine Folge der nicht durch Absorption bedingten Größenänderungen. Diese Größenänderungen sind sehr gering und nur deshalb zu detektieren, weil die Messmethode diesbezüglich eine sehr hohe Empfindlichkeit aufweist. Mit anderen Messverfahren sind diese geringen Größenänderungen nicht zu sehen. Es handelt sich dabei um eine sensible Anpassung an Variationen der Umgebungsbedingungen. Die wesentlichen Umgebungsparameter sind die Temperatur und die relative Luftfeuchtigkeit, deren Werte während des Experimentes über Sensoren gemessen werden. Die möglichen Variationen sind so gering, dass sie kleiner als die Messgenauigkeit der verwendeten Sensoren sind. Selbst wenn die relative Luftfeuchtigkeit über einen Gaseinlass kontrolliert wird, ändert sie sich zu Beginn durch den Einschuss der Tropfen. Aus diesen experimentellen Gründen ist es schwierig, eine perfekte Kontrolle der relativen Luftfeuchtigkeit zu erreichen. Dies ist vor Allem auf den Tropfeninjektor zurückzuführen, der während des gesamten Experimentes in der Kammer verbleibt und aus dessen Öffnung Wasser verdampft. Dieses Problem läßt sich in Zukunft durch einen Shutter beheben, der den Injektor nach dem Einschuss gegenüber dem Falleninnenraum abschließt.

7.2 Diskussion der Empfindlichkeit

In den Grundlagen wurden im Kapitel 4 die Gleichungen vorgestellt, mit welchen sich nun überprüfen läßt, ob die theoretisch vorhergesagte Radiusänderung des Mikrotropfens mit der experimentell ermittelten Radiusänderung übereinstimmt.

7.2.1 Berechnung der Radiusänderung

Die folgende Rechnung wird für Werte durchgeführt, die den Bedingungen im Experiment entsprechen. Einige der notwendigen Größen sind Konstanten, deren Werte in Tabelle 7.2 angegeben sind. Tropfengröße, Strahlungsfluss und Ausgangstemperatur hängen von den entsprechenden Versuchsbedingungen ab. In der Berechnung der Temperaturerhöhung wird angenommen, dass der Tropfen aus reinem Wasser besteht. Bei der Berechnung der Radiusänderung werden die Effekte durch eine Elektrolytlösung berücksichtigt.

Zunächst wird jedoch eine Abschätzung des Strahlungsflusses am Ort des Tropfens vorgenommen. Die Leistung des IR-Lichtes am Ort des Tropfens ist nicht genau bekannt und schwierig zu messen. Deshalb wird eine Abschätzung vorgenommen. Quelle des IR-Strahlung ist ein Globar, der bei 1400 K emittiert. Die Austrittsöffnung für die Strahlung im FTIR-Spektrometer hat einen Durchmesser von ca. 5 mm. Über das Stefan-Boltzmann-Gesetz errechnet sich der Strahlungsfluss bzw. die Leistung zu:

$$M = \sigma T^4 = 5.67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4} \cdot (1400 K)^4 \approx 220000 \frac{W}{m^2}$$

$$P = 220000 \frac{W}{m^2} \cdot \pi (0.005 m)^2 = 5.5 W$$

Es wird angenommen, dass diese Leistung über die Optik von Spektrometer und Mikroskop auf die Ebene senkrecht zur Einfallrichtung im Fallenzentrum abgebildet wird. Die Erhöhung des Strahlungsfluss durch die Fokussierung² und die Leistungsverluste werden vernachlässigt, bzw. es wird angenommen, dass sich beide Effekte ausgleichen. Es wird angenommen, dass der Fokusradius für alle Wellenlängen 100 μ m beträgt. In der Realität hängt er von der Wellenlänge ab, so dass sich das Spektrum der Globalstrahlung verändert. Damit ergibt sich ein Strahlungsfluss im Fallenzentrum von $1.75 \cdot 10^8$ W/m².

Von der insgesamt zur Verfügung stehenden Leistung wird nur ein bestimmter Anteil absorbiert, entsprechend des Absorptionskoeffizienten von Wasser im Wellenlängenbereich. Der Absorptionskoeffizient α wurde über Gleichung (3.35) aus dem Imaginärteil des Brechungsindex bestimmt. Die Daten

²Die F-Zahl des Spektrometers wird mit 0.25 angegeben, die F-Zahl des Kondensors mit 0.4. Daraus ergibt sich ein Verstärkungsfaktor von $0.4/0.25 = 1.6$.

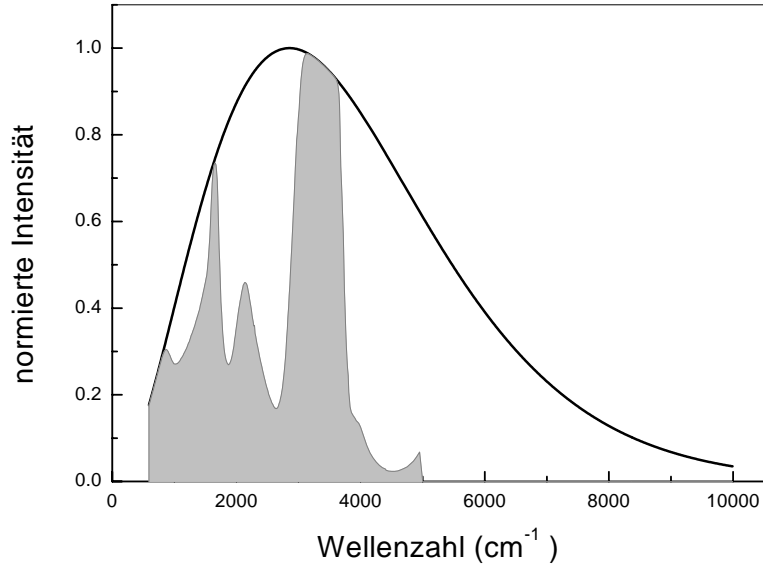


Abbildung 7.5: Berechnete Intensitätsverteilung der Globalstrahlung (1400 K) als Funktion der Wellenzahl, dargestellt als durchgezogene schwarze Linie. Grau schraffiert ist der Anteil aus dem Spektrum, der von Wasser bei einem Tropfenradius von $12.5 \mu\text{m}$ absorbiert wird. Die Berechnung erfolgte mit Daten aus [32]. Für Wellenzahlen $> 5000 \text{ cm}^{-1}$ wurde angenommen, dass der Imaginärteil des Brechungsindex $k = 0$ ist.

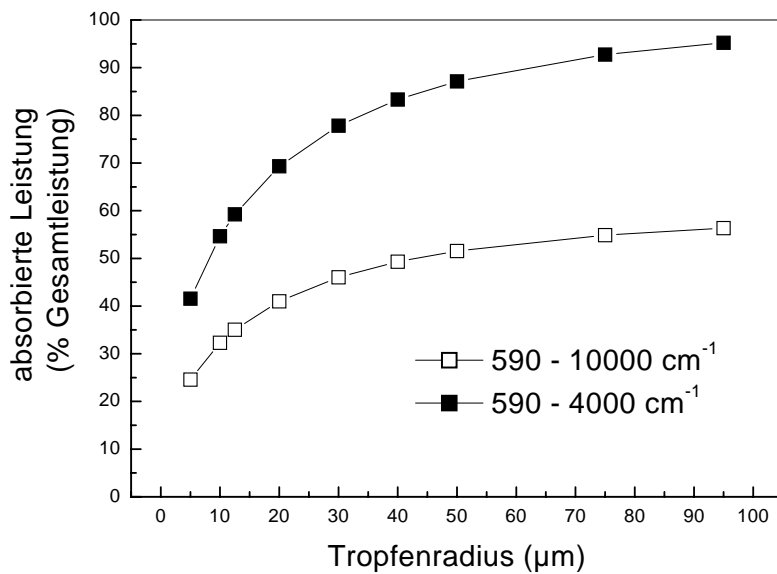


Abbildung 7.6: Abhängigkeit des Anteils, welcher von der insgesamt eingestrahlichten Intensität absorbiert wird, von der Größe des Tropfens. Dieser Anteil hängt von dem betrachteten Wellenlängenintervall ab. Es sind Werte für zwei Bereich angegeben, weil nur im Bereich von 590 nm bis 4000 nm Werte für den Imaginärteil des Brechungsindex k [32] bekannt waren, für größere Wellenzahlen ist in einer Näherung angenommen worden, dass $k = 0$ ist.

Größe	Symbol	Wert	Einheit
Molekulargewicht	M	0.018	kg/mol
Dichte	ρ	1	kg/l
Verdampfungsenthalpie	ΔH_{verd}	$2.25 \cdot 10^6$	J/kg
spezifische Wärmekapazität	C	4180	J/(kg K)
Wärmeleitfähigkeit von Wasserdampf	κ	0.020920	J/(m s K)
Wärmekapazität des Dampfes	C_p	1050	J/(kg K)
Diffusionskonstante des Dampfes	D	$3 \cdot 10^{-5}$	m ² /s
relative Dichte des Dampfes	y	0.0138	

Tabelle 7.2: In der Berechnung verwendete Konstanten von Wasser

für den Brechungsindex von Wasser wurden aus [32] entnommen. Downing et al. geben Daten für den Bereich von 10 bis 5000 cm⁻¹ mit einer Schrittweite von 10 cm⁻¹ an. In Abbildung 7.5 ist der auf 1 normierte Strahlungsfluss in Abhängigkeit von der Wellenzahl gezeigt. Grau schraffiert ist der Anteil, der von einem aus Wasser bestehenden Tropfen mit einem Radius von 12.5 μm absorbiert wird, dargestellt. Der Anteil, der absorbiert wird, hängt von der Anzahl der absorbierenden Moleküle und demnach vom Tropfenradius ab. In den vorgestellten Messungen haben die Tropfen Radien zwischen 10 μm und 20 μm . In diesem Größenbereich ändert sich der von dem Mikropartikel absorbierte prozentuale Anteil von der Gesamtstrahlung stark, während das Maximum bei einem Radius von etwa 95 μm erreicht ist. Ein Tropfen dieser Größe absorbiert in einem Wellenzahlbereich von 590 cm⁻¹ bis 4000 cm⁻¹ 95 %, in einem Wellenzahlbereich von 590 cm⁻¹ bis 10000 cm⁻¹ mindestens 66 % der angebotenen Leistung. Bei einem Tropfenradius von 12.5 μm wird ≈ 40 % der einfallenden Strahlung absorbiert. Daraus folgt, dass bei einem Strahlungsfluss von $1.75 \cdot 10^8$ W/m² entsprechend $7 \cdot 10^7$ W/m² absorbiert werden.

Mit diesem Wert des Strahlungsflusses wird nun die Temperaturerhöhung entsprechend Abschnitt 4.2 berechnet. In Abbildung 7.7 ist der zeitliche Verlauf der Temperatur unter Einwirkung einer Strahlung gezeigt, der für einen Tropfenradius von 12.5 μm , eine aufgenommene Leistung von $7 \cdot 10^7$ W/m² und eine Umgebungstemperatur von 298 K berechnet wurde. Die weiteren notwendigen Werte sind in Tabelle 7.2 angegeben. Die Pulsdauer wurde mit 50 ms so gewählt, dass sich das Gleichgewicht bei der höheren Temperatur einstellen konnte.

Die Temperatur steigt um 0.05 K auf 298.05 K an. Die Temperatur sinkt wieder ab, sobald der Puls beendet ist. Mit dieser Theorie ergibt sich, dass sich nach ungefähr 10 ms die ursprüngliche Temperatur wieder eingestellt hat. Dies ist natürlich nur möglich, wenn der gesamte Tropfen bis dahin nicht verdampft ist.

Die Radiusänderung wird nach Gleichung 4.4 berechnet: Damit ergibt sich bei einer Temperatur $T_2 = 298.05$ K am Ende des Pulses ein Radius von

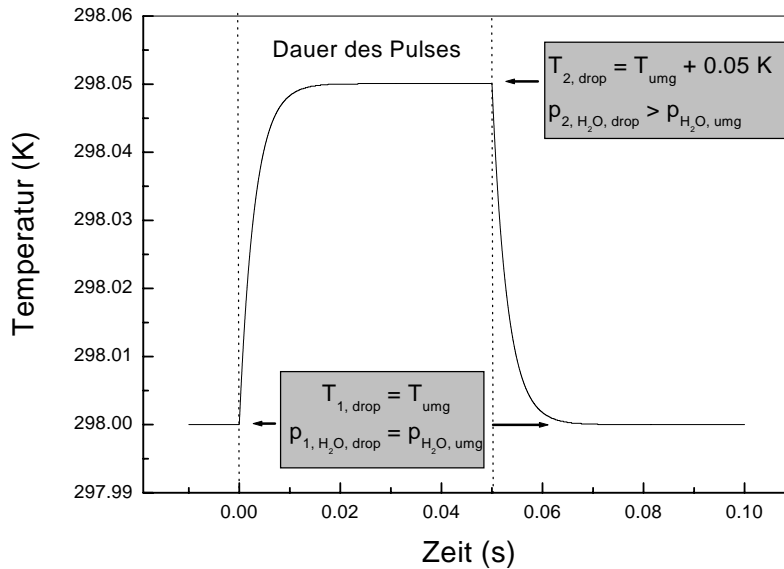


Abbildung 7.7: Berechnung der Temperaturerhöhung des Tropfens infolge Absorption. Ohne Einwirkung einer Strahlung, die absorbiert wird, befindet sich der Tropfen im Gleichgewicht mit der Umgebung. Seine Temperatur entspricht der Umgebungstemperatur und der Dampfdruck über dem Tropfen entspricht dem Partialdruck der Substanz (Wasser) in der Umgebung. Der Mikrotropfen hat eine konstante Größe. Ab dem Zeitpunkt $t = 0$ wird der Tropfen mit einem Lichtpuls beleuchtet, er absorbiert und erwärmt sich. Nach kurzer Zeit entsteht ein Gleichgewicht bei einer erhöhten Tropfentemperatur, die aufgenommene Energie entspricht der Energie, die an die Umgebung abgegeben wird. Sobald die Bestrahlung aufhört, kühlt sich der Tropfen wieder bis auf die Umgebungstemperatur ab. 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.

$a_2 = 12.4946 \mu\text{m}$. (Der Radius nimmt um $5.396 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}$ ab). Diese Berechnungen gelten für Tropfen, die aus reinem Wasser bestehen.

Für geringe Temperaturänderungen gelten die in Kapitel 4 entwickelten Gleichungen (4.19, 4.21), so dass die Proportionalität zwischen der Radiusänderung und der Absorptionseffizienz gegeben ist. Entsprechend Gleichung 4.21 ist die Radiusänderung zudem proportional zu $\partial p / \partial T$. Die Ableitung des Dampfdruckes über der Lösung nach der Temperatur hängt von der Konzentration des gelösten Salzes ab. Für Elektrolytlösungen muss deshalb die Dampfdruckerniedrigung durch den Elektrolyten berücksichtigt werden. Für genaue Berechnungen bräuchte man für beliebige Konzentrationen die Abhängigkeit der Dampfdruckerniedrigung von der Temperatur. In [62] ist diese Abhängigkeit für drei verschiedene Konzentrationen angegeben, die höchste Molalität beträgt 3.7 mol/l . Setzt man die Temperaturabhängigkeit, die sich durch Anpassung eines Polynoms dritten Grades an die gemessenen Werte ergibt, zur Berechnung der Dampfdrücke ein, ergibt sich eine Ände-

rung des Radius um $2.723 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}$ auf einen Radius von $12.4973 \mu\text{m}$ bei der höheren Temperatur. Damit ist die Änderung des Radius nur noch halb so groß wie bei reinem Wasser.

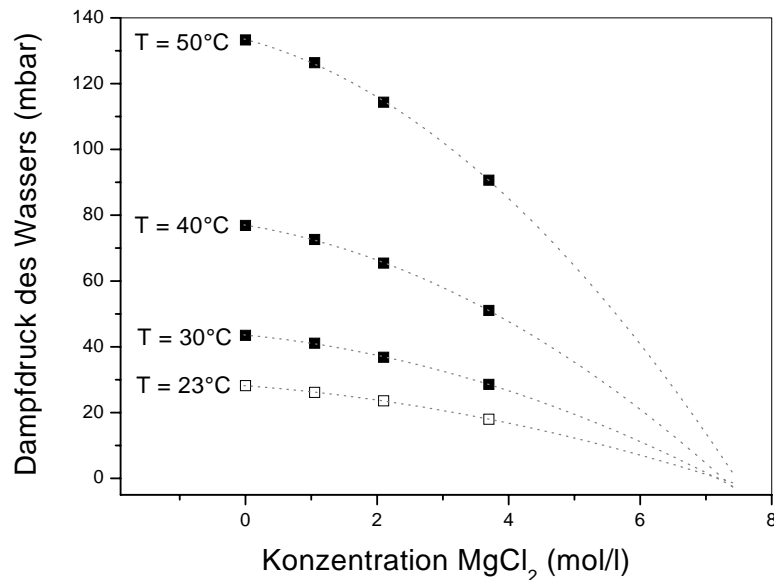


Abbildung 7.8: Dampfdruckerniedrigung in Abhängigkeit von der Konzentration von MgCl_2 -Lösungen bei verschiedenen Temperaturen. Daten aus [62]. Die Werte wurden durch Polynome zweiter Ordnung angepasst.

Die Konzentration war für alle untersuchten Tropfen größer als 5 mol/l . Der Einfluss einer gelösten Substanz auf den Dampfdruck von Wasser über der Lösung wird in Abschnitt 4.1 ausführlich dargestellt. An dieser Stelle wird in Abbildung 7.8 die Konzentrationsabhängigkeit des Wasserdampfdruckes über der Lösung für MgCl_2 -Lösungen für vier verschiedene Temperaturen angegeben. Die Werte für 30°C , 40°C , 50°C stammen aus [62], die Werte für 23°C wurden aus temperaturabhängigen Daten extrapoliert. Es ist zu sehen, dass die Differenz des Wasserdampfdruckes zwischen den verschiedenen Temperaturen mit zunehmender Konzentration immer geringer wird. Aus den Anpassungsfunktionen (Polynome zweiten Grades) ergibt sich sogar ein hypothetischer Schnittpunkt, welcher bei einer Molalität liegt, die einer Übersättigung entspricht.

Somit ist für verdünntere Lösungen eine wesentlich höhere Empfindlichkeit zu erwarten. Aus dem in Abbildung 7.8 gezeigten Verhalten läßt sich bei verdünnten Lösungen mit einer Konzentration, die geringer als 2 mol/l ist, eine Radiusänderung erwarten, die etwa sieben mal so groß ist wie in den vorgestellten Messungen. Zusätzlich können geringere Änderungen der Streu-

lichtintensität detektiert werden. Das Signal des Photomultipliers muss sich mindestens um 20 mV ändern, damit es ohne Störung durch das Rauschen detektiert werden kann. In den vorgestellten Messungen ist die Änderung des Streulichtes jedoch um einen Faktor 10 höher. Insgesamt läßt sich die Empfindlichkeit durch eine weitere Verbesserung der Messtechnik noch um einen Faktor 70 steigern.

7.3 Zeitliches Abklingverhalten

Für die Entwicklung einer Fourier-Transform-Variante der Wirkungsspektroskopie ist es wichtig, die Geschwindigkeiten zu kennen, mit denen sich die jeweilige Gleichgewichtsgröße einstellt. Zur Optimierung des Signals muss die Spiegelposition X schrittweise einstellbar sein, so dass bei jeder Position die Messung über eine längere Zeit erfolgen kann. Das gemessene Signal ist die Differenz der Streulichtintensität zwischen beleuchtetem ($S_{IR,an}$) und unbeleuchtetem ($S_{IR,aus}$) Zustand.

$$Q_{abs}(\lambda) \sim \Delta S(X) = S_{IR,an}(X) - S_{IR,aus} \quad (7.1)$$

Die Streulichtintensität S ist nur in dem Fall, dass IR-Strahlung auf den Mikropartikel trifft, eine Funktion der Spiegelposition X . Durch eine Fourier-Transformation wird aus der von der Spiegelposition abhängigen Änderung der Streulichtintensität das Spektrum $P(\lambda)$ der Probe erhalten.

$$P(\lambda) = FFT(\Delta S(X)) = FFT(S_{IR,an}(X)) \quad (7.2)$$

Wichtig ist hierbei, dass bei Bestrahlung mit IR-Licht der quasistationäre Zustand erreicht wird, d.h. $S_{IR,an}(X)$ muss für jede Spiegelposition X den Gleichgewichtswert erreichen. Dies bedeutet, dass für jede Messung das IR-Licht während einer Mindestzeit von einigen τ_h (Gleichung 4.15) auf den Mikrotropfen eingestrahlt werden muss. Aus der Theorie folgt für Wasser ein Wert für die Heizdauer von $\tau_h = 10$ ms. Die Berechnung ist aber nur für eine reine Substanz gültig. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit die Zeiten bis zur Einstellung des quasistationären Zustandes gemessen. Die Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt.

Die Wellenlänge des Diodenlasers wurde für einen der beiden Fälle (Bestrahlung mit IR-Licht, keine Bestrahlung mit IR-Licht) auf eine Resonanz eingestellt. Für den anderen Fall ergibt sich damit ein niedriger Wert der Streulichtintensität, der nicht (genau) einer bestimmten Wellenlänge zugeordnet werden kann. In diesem Versuch ist die Piezospannung konstant. Wird nun auf den anderen Fall „umgeschaltet“, so ändert sich die Streulichtintensität entweder auf einen höheren oder einen niedrigeren Wert. Das Oszilloskop wurde so getriggert, dass ein Bild gespeichert wird, sobald ein Intensitätswert gemessen wird, der zwischen den beiden Zuständen liegt. In Abbildung 7.9 ist der Zusammenhang zwischen der Mie-Resonanz und der Abklingkurve dargestellt. Die Resonanzwellenlänge beträgt in beiden

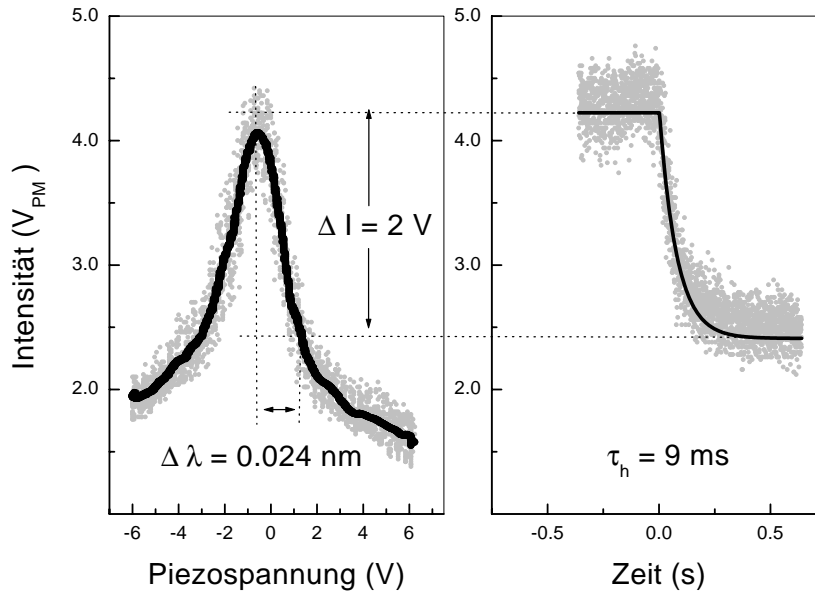


Abbildung 7.9: Vergleich der Intensität als Funktion der Piezospannung mit dem Intensitätsunterschied, der bei den zeitabhängigen Messungen beobachtet wird. Der Intensitätsunterschied entspricht einer Verschiebung um 0.024 nm. Damit entspricht die niedrigere Intensität in der zeitabhängigen Kurve einer Position am unteren Ende der Flanke der Resonanz.

Fällen 686.160 nm. Es zeigt sich, dass sich die niedrigere Intensität im Bereich der Flanke der Resonanz befindet und damit auch in dieser Situation die Intensität empfindlich auf die Tropfengröße reagiert. Wäre dies nicht der Fall, wäre der Endzustand und auch die Zeit bis zur Einstellung eines neuen Gleichgewichts undefiniert. Für nicht-resonante Größenparameter treten nur geringfügige Intensitätsänderungen auf, d.h. die Tropfengröße könnte sich ändern, ohne sich in einer wahrnehmbaren Intensitätsänderung zu äußern. Der Intensitätsunterschied läßt auf eine Verschiebung der Resonanzwellenlänge um 0.024 nm schließen. Die gemessenen Kurven wurden durch die folgenden Funktion approximiert:

$$f(x) = c_0 + \frac{(x - x_0) + |x - x_0|}{2(x - x_0)} \cdot (c_0 - c_1) \exp(-k(x - x_0)) - c_0 \quad (7.3)$$

(x_0, c_0) ist das Wertepaar, ab dem das exponentielle Verhalten beginnt, c_1 entspricht dem y-Wert, auf den die Funktion zuläuft, $k = 1/\tau_h$ ist die Abklingrate. Es wurde eine Anpassung über ein nicht-lineares Levenberg-Marquardt Modell vorgenommen. Die so bestimmte Relaxationszeit τ_h ist die Größe, die für die Fourier-Transform-Variante der Wirkungsspektroskopie die Messdauer bestimmt. Aus den Messungen ergibt sich eine Abschätzung der Zeit, die der Tropfen braucht, um sein neues Gleichgewicht zu erreichen. Diese Zeit liegt im Bereich von 10 ± 1 ms.

Um während einer Fourier-Transform-Messung sicher zu stellen, dass der Gleichgewichtszustand erreicht wird, sollte bei jedem Spiegelschritt 15 ms gewartet werden. Da für niedrige Strahlintensitäten τ_h proportional zu l_1 ist, gilt nach Gleichung 4.17) ebenfalls, dass τ_h proportional zu a^2 ist. Dies bedeutet, dass eine Fourier-Transform-Messung für einen Mikropartikel mit einem Radius von 10 μm ausreichend schnell ist. Für einen Partikel, welcher aus einer verdünnteren Lösung besteht, ist die Relaxationszeit vermutlich kürzer.

Sageev et al. [80] haben die Relaxationszeiten nach kurzzeitiger Erwärmung durch IR-Strahlung an Tropfen aus $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung gemessen. Die Experimente wurden ebenfalls in einer elektrodynamischen Falle durchgeführt, bei Drücken zwischen 0.029 bar und 0.981 bar, einer relativen Luftfeuchtigkeit von etwa 90 % und Raumtemperatur. Eine eindeutige Abhängigkeit der Relaxationszeiten läßt sich nur vom Durchmesser des Partikels feststellen, während der Druck bzw. die Knudsen-Zahl ³ keinen eindeutigen Einfluss zeigen. Die Messung der Relaxationszeiten erfolgte ebenfalls über die Änderung der Streulichtintensität, wobei in den vorgestellten Experimenten die Messung nicht (oder nur zufällig) bei einer Resonanz des Streulichtes stattfand, denn der Tropfen wurde mit einem nicht-durchstimmbaren roten HeNe-Laser bestrahlt. Aus der Änderung des Streulichtes errechnen sie über eine „Transfer-Funktion“ die Änderung des Radius. Dies entspricht dem in Abbildung 7.9 gezeigten Vorgehen. Die Autoren nehmen an, dass bei kleinen Größenänderungen ein linearer Zusammenhang zwischen der Änderung des Streulichtes und der Radiusänderung besteht, so dass der Umrechnungsfaktor nicht bekannt sein muss. Die Größenänderung wird dementsprechend nicht quantifiziert. Wird die Streulichtänderung nicht im Bereich einer Resonanz gemessen, so muss die Änderung des Radius größer sein, damit ein Effekt zu beobachten ist. Die gemessenen Relaxationszeiten liegen für Tropfendurchmesser zwischen 11.7 μm und 19.3 μm zwischen 155 ms und 930 ms, wobei der Druck in der Falle für jede Messung verschieden ist, so dass die Messwerte nur schwer zu vergleichen sind. Ein Fehler wird nicht angegeben. Die von Sageev et al. gemessenen Relaxationszeiten sind wesentlich länger als die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse. Die hier vorgestellte Methode ist jedoch genauer, weil die Möglichkeit, im besonders empfindlichen Bereich einer Resonanz zu messen, eine direkte Bestimmung der relativen Größenänderung erlaubt und weil über die Charakterisierung der Reso-

³Die Knudsen-Zahl Kn gibt das Verhältnis von mittlerer freier Weglänge λ der Moleküle in der einen Partikel umgebenden Gasphase zu dem Radius a des Partikels an: $Kn = \lambda/a$. Es werden drei Regionen unterschieden: In der Kontinuum-Region ist der Partikelradius wesentlich größer als die mittlere freie Weglänge der Moleküle in der Gasphase ($Kn \ll 1$), dies entspricht hohen Drücken. In der Nicht-Kontinuum-Region oder der Region der freien Moleküle ist der Partikelradius wesentlich kleiner als die mittlere freie Weglänge ($Kn \gg 1$). Sind Partikelradius und mittlere freie Weglänge von vergleichbarer Größe, so spricht man von der Übergangsregion. Die Bedingungen in den Messungen von Sageev et al. entsprechen der Übergangsregion.

nanz die Linearität überprüft werden kann bzw. die Möglichkeit besteht, die „Transfer-Funktion“ mathematisch zu erfassen.

In der Theorie von Armstrong (für Wassertropfen), die in Abschnitt 4.2 vorgestellt wurde, ist die Zeit der Erwärmung bis zu dem quasistationären Zustand von der eingestrahlten Leistung abhängig. Die Dauer, in der sich der Tropfen abkühlt, ist davon unabhängig und hängt bei gegebener Zusammensetzung eines Tropfens nur von dessen Radius ab. Die Zeit, in der sich der Tropfen erwärmt, ist für Wasser kürzer, als die Zeit der Abkühlung. Die Erwärmung ist umso schneller, je höher die eingestrahlte Leistung ist. Die sich aus der in Abbildung 7.7 ergebende Dauer für die Abkühlung, die etwa 10 ms beträgt, entspricht den gemessenen Relaxationszeiten. Die Theorie von Armstrong [4] wurde für reines Wasser entwickelt. Bei einer Elektrolytlösung sind die Vorgänge komplexer. Insbesondere bei einer konzentrierten Lösung wird die Diffusion des Wassers zur Oberfläche des Partikels die Relaxationszeit dominieren. In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wirkt sich dieser Effekt nicht auf die Relaxationszeiten aus, er erklärt jedoch eventuell die Unterschiede zu den Messungen von Sageev et. al.

Die experimentellen Ergebnisse sind im Einklang mit den vorgestellten Theorien. Damit kann vorhergesagt werden, für welche Anwendungen sich die Wirkungsspektroskopie an Mikropartikeln eignet. Die Methode eignet sich für die Untersuchung von Mikrotropfen mit Radien zwischen $1 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$. Die Aufnahme eines Spektrums mit einer Fourier-Transform-Variante der Wirkungsspektroskopie wird im schnellsten Fall wenige Sekunden (kleine Tropfen, geringe Auflösung), für große Tropfen und eine hohe Auflösung jedoch bis zu einer Stunde dauern. Bei einer langen Aufnahmezeit müssen sehr hohe Anforderungen an die Stabilität der Umgebungsbedingungen gestellt werden.

Für ein Experiment in einer Fourier-Transform-Variante braucht man ein FT-Spektrometer mit schrittweise verstellbaren Spiegelpositionen und frei wählbarer Wartezeit nach jedem Spiegelschritt (Step-Scan).

Alternativ könnte man ein klassisches IR-Experiment mit monochromatischer, durchstimmbarer Strahlung durchführen. Eine einfache Abschätzung zeigt jedoch, dass eine Kombination von Global (IR-Strahler) und Monochromator als Lichtquelle nicht in Frage kommt, da die maximal erzielbare IR-Leistung bei der nötigen Auflösung zu gering ist.

Es gibt heute durchstimmbare IR-Laser (Optische Parametrische Oszillatoren in Kombination mit Differenzfrequenzmischung). Solch ein Laser stand uns leider nicht zur Verfügung. Wir haben daher das Messprinzip auf den sichtbaren Spektralbereich übertragen.

Eine Grundvoraussetzung hierfür ist es, eine Modells substanz zu finden, die im Wellenlängenbereich des Diodenlasers ($\lambda > 680 \text{ nm}$) transparent ist, aber bei kürzeren Wellenlängen absorbiert. Wir haben das Experiment an

zwei Modellsystemen durchgeführt. Dies waren einerseits eine Lösung des Farbstoffes Kristallviolett, andererseits eine kolloidale Lösung von Gold-Nanopartikeln. Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse an Mikrotropfen aus Kristallviolett dargestellt. Im zweiten Fall wurde ein überraschender und bislang nicht beschriebener Effekt der Wechselwirkung eines geladenen Mikrotropfens aus einer kolloidalen Metallkolloidlösung mit gepulstem Laserlicht beobachtet, der die Aufnahme von Wirkungsspektren verhinderte. Diese Experimente werden daher gesondert in Kapitel 10 dargestellt.