

Kapitel 6

Aufnahme und Auswertung der Messdaten

6.1 Aufzeichnung der Messdaten: Das Programm Viewmiescattering

Zur Aufzeichnung der Messdaten stand eine im Fachbereich Physik entwickelte Labview-Programme zur Verfügung¹. Die mit der CCD-Kamera aufgenommenen Streubilder wurden mittels einer Bildverarbeitungskarte der Firma *Datatrtranslation* digitalisiert und online auf dem Computerdisplay dargestellt (Abbildung 6.1).

Auf dem digitalisierten Bild können zwei verschiedene rechteckige ROI's (Region of Interest) ausgeschnitten werden. Bei Bedarf summiert ein Unterprogramm die Intensitäten jeder Kameraspalte auf. Es ergibt sich für jedes Kamerabild die winkelabhängige Streulichtintensität sowohl für das parallel als auch das senkrecht zur Streuebene gestreute Licht. Diese Streubilder werden hintereinander in binärer Form in eine Datei abgespeichert. Solche winkelaufgelösten Streubildfilme benötigen sehr viel Speicherplatz. Häufig wird auch gar nicht die ganze winkelabhängige Information benötigt, sondern lediglich die Gesamtintensität des ganzen ROI's. Diese kann online für jedes ankommende Kamerabild sofort berechnet und auf dem Bildschirm dargestellt werden. Das gilt ebenso für alle anderen Messgrößen wie Zeit, Temperatur, Druck, Gleichspannung und Tropfendurchmesser. Zur Messung der Zeit

¹Auch dieses Programm geht auf T. Leisner zurück.

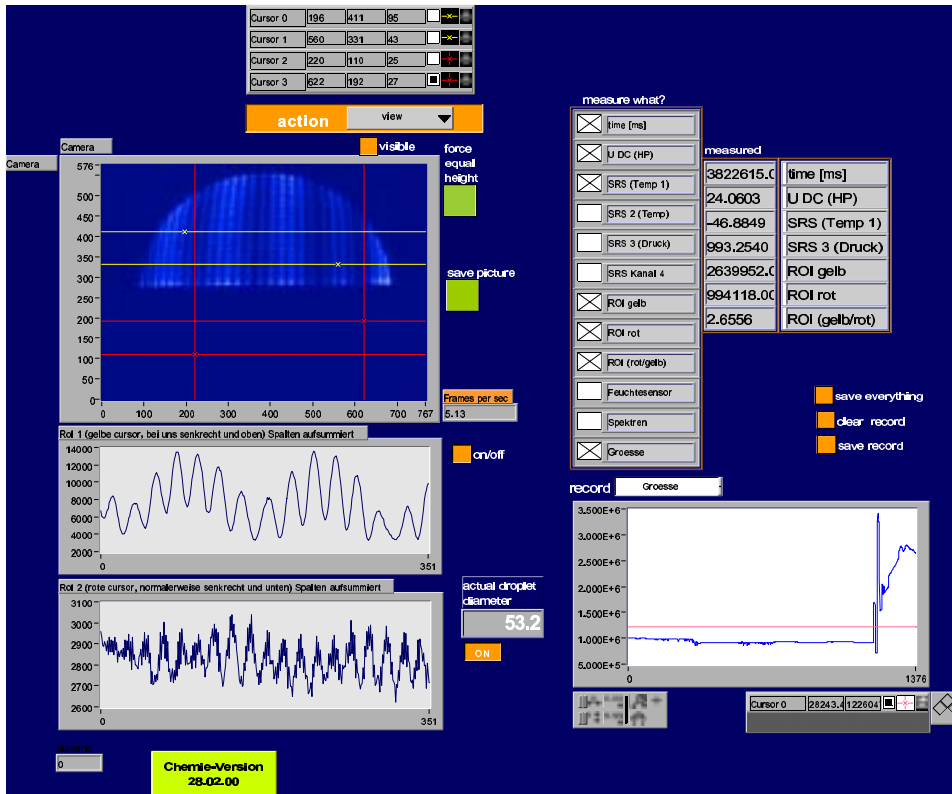


Abbildung 6.1: Bedienungsfläche des Programmes *viewmiescattering.vi* zur Messdatenerfassung.

wird die computerinterne Uhr verwendet, welche beim Start des Programmes auf Null gesetzt wird. Temperatur, Druck und Gleichspannung werden über einen Analog/Digitalwandler (SRS 245) der Firma *Stanford Research Systems* digitalisiert und über ein GPIB-Kabel in den Computer eingelesen. Die CCD-Kamera nimmt die Streubilder mit einer Frequenz von 25 Hz auf. Da nicht gleichzeitig ein Bild eingelesen und verarbeitet werden kann, beträgt die maximale Frequenz, mit der die Videobilder digitalisiert werden 12.5 Hz. Wenn man viele verschiedene Parameter einliest und vor allen Dingen die Kamerabilder immer auf dem Display darstellt, kann die Frequenz auch unterhalb von 12.5 Hz liegen. Der Fehler, der bei der Erfassung der Zeit entsteht, liegt immer bei der Hälfte der zeitlichen Bildauflösung. Bei 12.5 Hz Bildauflösung ergibt sich damit ein Fehler von $\Delta t = 40 \text{ ms}$

6.2 Messverfahren

Prinzipiell wurden mittels Lichtstreuung zwei verschiedene Arten von Experimenten durchgeführt. Bei der ersten Messung wurde ein einzelner Tropfen in der Falle abgekühlt und seine Gefrieretemperatur T_k bestimmt. Danach wurde er wieder aufgewärmt und seine Schmelztemperatur T_m bestimmt. Auf diese Weise konnten Verunreinigungen ausgeschlossen werden. Mit dieser Methode ließ sich der Temperaturbereich gut bestimmen, in dem mit Gefrierereignissen zu rechnen war. Die Tropfendurchmesser variierten in diesen Experimenten zwischen $43.4 - 90.3 \mu\text{m}$. Die Kühlrate lag zwischen $0.20 - 1.07 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Für die Bestimmung der Nukleationsraten war es nötig, die Nukleationszeit möglichst vieler verschiedener Tropfen zu messen. In der zweiten Messreihe wurden deshalb bei einer geeigneten konstanten Temperatur viele Tropfen hintereinander eingeschossen und die Zeit gemessen, die bis zur Nukleation vergangen war. Ein Ausschnitt einer typischen Messreihe, die mehrere hundert Tropfen beinhaltete, ist in Abbildung 6.2 zu sehen.

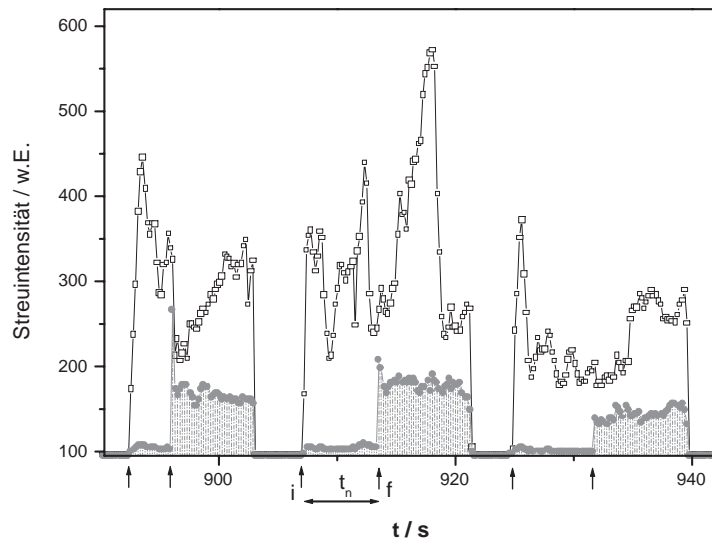


Abbildung 6.2: Streuintensitäten parallel (unausgefüllte Flächen) und senkrecht (ausgefüllte Flächen) zur Ebene des einfallenden Laserstrahls.

Die Abbildung zeigt die Gesamtstreuintensität beider Polarisationskanäle über die Zeit. Der Anstieg der Intensität im Kanal parallel zum einfallenden Laserstrahl zeigt an, dass sich ein neuer Tropfen in der Falle befindet. Der depolarisierte Kanal zeigt kaum Intensität an. Der Zeitpunkt, an dem auch in diesem Kanal Lichtintensität beobachtet wird, markiert den Zeitpunkt des Gefrierens. Der Phasenübergang erfolgte immer schlagartig von einem Kamerabild zum nächsten. Die Zeit zwischen den beobachteten Anstiegen kann demnach der Nukleationszeit gleichgesetzt werden.

6.3 Erfassung der Nukleationszeiten

Für die Alkane mit Kettenlängen von 17 und 15 Kohlenstoffatomen wurden bei jeweils mehreren Temperaturen Nukleationmessungen nach dem in Abschnitt 6.2 erläuterten Messverfahren durchgeführt. Mit dem in Abschnitt 6.1 beschriebenen Programm zur Messdatenerfassung wurde die Zeit, die Gleichspannung, die Tropfengröße, die Temperatur, der Druck und die beiden Gesamtintensitäten des Streulichtes parallel und senkrecht zum einfallenden Laserlicht aufgezeichnet. Um aus diesen Daten Nukleationsraten bestimmen zu können, wurden im Rahmen dieser Arbeit mehrere Labview-Routinen entwickelt. In dem Programm, *nukleationszeiten.vi*, werden aus den Rohdaten die Nukleationszeiten bestimmt. Die Bedienungsoberfläche ist in Abbildung 6.3 zu sehen.

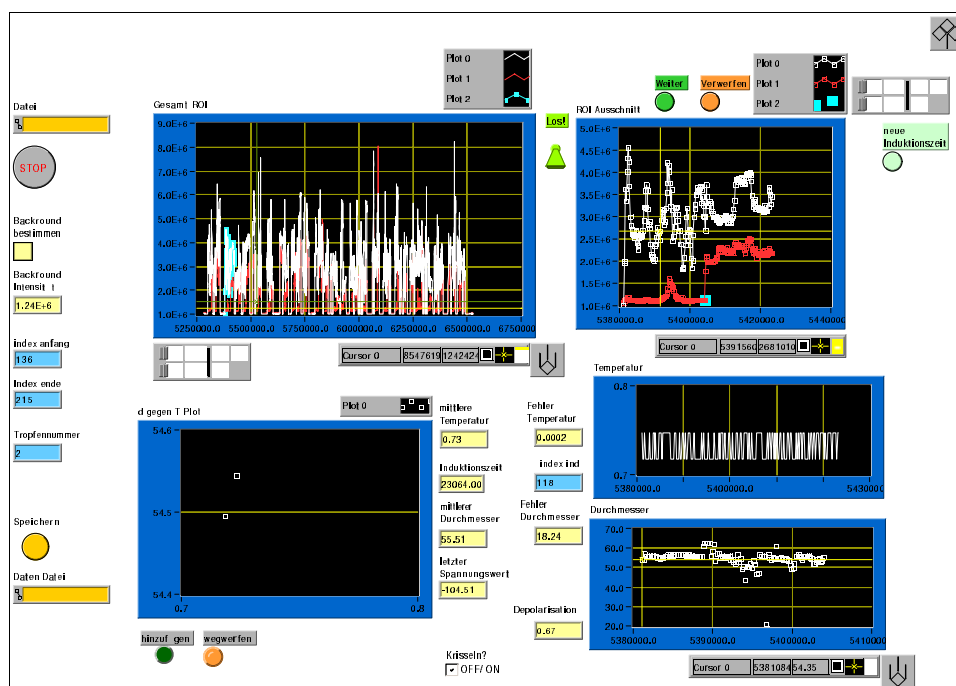


Abbildung 6.3: Bedienungsoberfläche des Programms *nukleationszeiten.vi*.

Die zwei Kanäle der Streulichtintensitäten beider Polarisationsrichtungen werden in dem linken oberen Fenster abgebildet. Um die Anwesenheit eines neuen Tropfens und dessen Nukleation automatisch detektieren zu können, ist es zunächst nötig die Hintergrundsintensität zu ermitteln. Dieser Schwellenwert wird mit Hilfe eines Cursors

in dem Fenster festgelegt. Der Computer schneidet mit Hilfe dieses Schwellenwertes ein einzelnes Nukleationsereignis aus und stellt dieses im rechten oberen Bild dar. In den unteren Bildern ist der Verlauf der Temperatur und des Tropfendurchmessers dieses individuellen Tropfens dargestellt. Einem Tropfen wird daraufhin eine Nukleationszeit, eine mittlere Temperatur sowie ein mittlerer Durchmesser zugeordnet. "Schlechte" Tropfen, die beispielsweise nie richtig gefangen wurden oder bei denen die Temperatur nicht konstant war, können vom Benutzer verworfen werden. Häufig ist das Auge besser in der Lage den richtigen Wert zu erkennen als dies einer Programmroutine möglich ist. Deshalb können alle Werte noch von Hand verbessert werden, bevor sie einer neuen Datei angefügt werden. Die so gewonnene Datei kann in ein neues Programm *nukleationsrate.vi* eingelesen werden, in der die gesammelten Daten in verschiedene Temperaturintervalle eingeteilt werden. Innerhalb eines solchen Intervalls wird zu jedem Tropfen das jeweilige Volumen berechnet. Danach wird das ganze Tröpfchenensemble nach steigenden Produkten von Vt sortiert. Auf der y-Achse wird die sortierte Tropfennummer in der Form $\ln(N_u/N_0)$ aufgetragen. In den weiteren Fenstern wird online die Abhängigkeit der Ladung oder des Volumens von der Nukleationszeit dargestellt. Die Bedienungsfläche dieses Programmes ist in Abbildung 6.4 zu sehen.

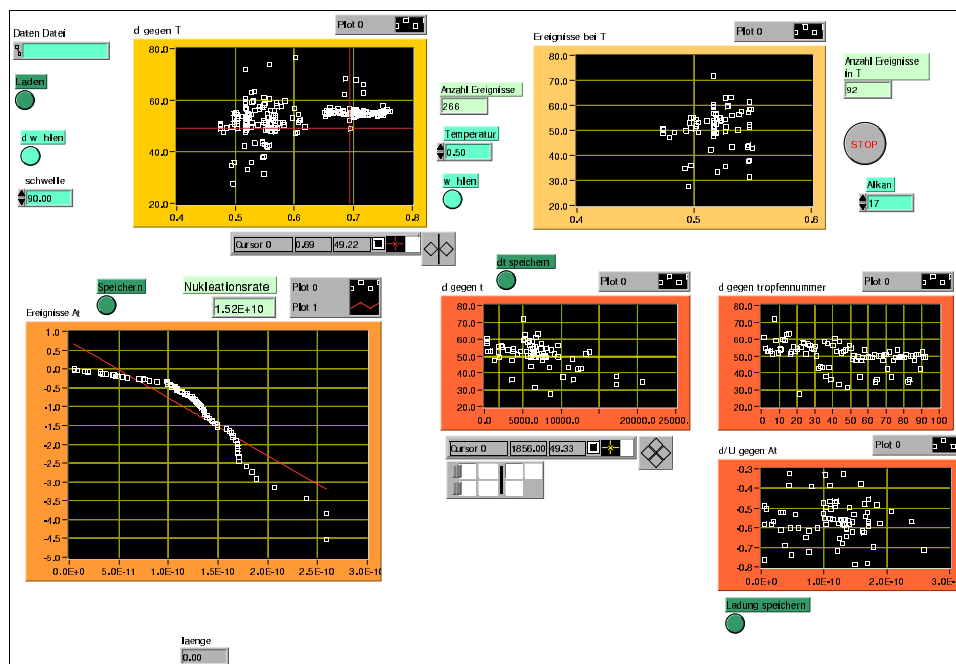


Abbildung 6.4: Bedienungsoberfläche des Programms *nukleationsraten.vi*.

6.4 Schmelzpunktbestimmung makroskopischer Proben

Um die tropfenspezifischen Eigenschaften des Gefrierungsverhaltens herausfiltern zu können, wurden zum Vergleich auch makroskopische Proben untersucht. Hierzu verwendeten wir ein kommerzielles Schmelzpunktbestimmungs-Gerät der Firma *Reichert Thermovar*. Dieses funktioniert ähnlich wie ein normales Mikroskop, nur ist es zusätzlich noch mit zwei drehbaren Polarisationsfiltern ausgestattet. Stehen die Polfilter senkrecht aufeinander, wird die Abbildung dunkel. Die Probe wird auf einer durchsichtigen Unterlage zwischen den beiden Filtern aufgebracht. Ist die Probe flüssig, wird sie das Licht i.A. nicht depolarisieren. Man beobachtet also weiterhin einen dunklen Fleck. Kristallisiert die Probe, wird sie das Licht schlagartig depolarisieren und die Abbildung hellt sich auf. Das herkömmliche Gerät verfügt allerdings lediglich über eine heizbare Unterlage, so dass nur Schmelzpunkte oberhalb der Raumtemperatur gemessen werden können. Aus diesem Grunde wurde zusätzlich noch eine Kühlleitung angebracht, die mit einem Thermostaten verbunden war.

Weiterhin wurde auf der Trägerglasplatte ein Pt100 Widerstandsthermometer angebracht. Die Temperaturbestimmung bei diesem Experiment ist leider nicht sehr genau, da Temperaturgradienten auf der Glasplatte nicht auszuschließen sind. Der Fehler wird deshalb auf $\Delta T = 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ festgesetzt.

Insbesondere der Einfluss von Oberflächenladungen auf das Kristallisationsverhalten war bei diesen Vergleichsmessungen von entscheidendem Interesse. Damit geladene Flüssigkeiten ihre Oberflächenladungen nicht sofort an das Substrat abgeben, wurde das Objektiv durch eine hochisolierende Trägerglasplatte ersetzt. Auf diese Glasplatte wurden Tropfen aus dem in den Fallenmessungen verwendeten Injektor mit kHz-Frequenz geschossen. Bereits nach ein paar Sekunden hatte sich ein kleiner flüssiger Film auf der Glasplatte gebildet. Vor der Spritzendüse war der in Abschnitt 2.3.3 beschriebene Auflader angebracht. Blieb der Auflader ausgeschaltet, war die Flüssigkeit ungeladen, schaltete man ihn ein, entstand ein flüssiger Film aus geladenen Tropfen.

Zunächst wurde mit diesem Gerät ein ungeladener Flüssigkeitsfilm von $C_{17}H_{36}$ abgekühlt, danach wurde das Experiment mit einer geladenen Flüssigkeit wiederholt. Innerhalb der Messgenauigkeit konnte bei mehrfacher Wiederholung des Experimentes keine unterschiedliche Unterkühlung zwischen geladenen und ungeladenen Flüssigkeiten entdeckt werden. Die Kristallisation erfolgte immer in der Nähe des Schmelzpunktes. Zum Vergleich wurde auch ein Wasserfilm untersucht. Dort betrug die Unterkühlung immerhin $12 \text{ }^\circ\text{C}$.