

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	7
2	Elastische Lichtstreuung: Mie-Theorie	15
2.1	Problemstellung und Lösungsansatz	15
2.1.1	Die Streukoeffizienten	16
2.1.2	Effizienzen der Extinktion und der Streuung	19
2.1.3	Die Streuwelle	20
2.1.4	Die Polarisation des Streulichtes	21
2.2	Winkelverteilung des Streulichtes	22
2.3	Die Intensitätsverteilung im Partikelinneren	23
2.4	Resonanzen der Mie-Streuung (MDRs)	25
2.4.1	Charakteristika der MDRs	26
2.4.2	Physikalische Bedeutung der MDR-Indizes n und l	28
2.4.3	MDRs im Streulicht	30
2.4.4	MDRs im Partikelinnern	31
2.4.5	Vergleich der Intensitäten im Innern und im Streulicht bei MDRs	33
2.4.6	Weitere physikalische Eigenschaften der MDRs	34
2.4.7	Sprunghafter Temperaturanstieg durch MDRs	37
2.4.8	Numerische Bestimmung der Ordnungsnummer l und der Modennummer n	40
2.5	Größenbestimmung mittels Mie-Streuung	42
2.5.1	Größenbestimmung aus dem winkelaufgelösten Streulicht	42
2.5.2	Alternativmethode: "Streifen zählen"	46
2.5.3	Relative Größenbestimmung aus den MDRs	48
2.6	Detektion von Phasenübergängen mittels Mie-Streuung	50
3	Inelastische Lichtstreuung: Der Raman-Effekt	53
3.1	Klassische Theorie des Raman-Effektes	53
3.2	Rayleigh- und Raman-Streuung im Energie-Diagramm	55
3.3	Depolarisationsgrad von Raman-Linien	56
3.4	Quantenmechanische Berechnung der Raman-Intensität	58
4	Wechselwirkungen von Mie- und Raman-Streuung	59
4.1	Input- und Output-MDRs im Experiment	59
4.2	Bestimmung des Durchmessers aus Doppel-MDRs	64
4.3	Raman-Streuung aus sphärischen Partikeln: Beschreibungsansätze	65
4.3.1	Klassische Dipol-Verteilung	65
4.3.2	Integrierte interne Mie-Intensität und Raman-Spektrum makroskopischer Proben	66

4.3.3	Mie-Feld als Quellstärke der Raman-Streuung und geometrische Optik	67
4.4	Simulation gemessener Raman-Spektren	71
4.5	Forschungsüberblick: Raman-Spektroskopie an sphärischen Einzelpartikeln	75
5	Die Apparatur	77
5.1	Die elektrodynamische Ringfalle	79
5.1.1	Vorüberlegungen	79
5.1.2	Kraftwirkung eines harmonischen Wechselfeldes	79
5.1.3	Die Elektrodenform	80
5.1.4	Die klassische Partikelfalle nach W. Paul	80
5.1.5	Die verwendete Doppelringfalle	82
5.2	Die Fallenkammer	84
5.2.1	Elektronik zum Betrieb der Falle	86
5.3	Die Isoliervakuumkammer	86
5.3.1	Deckel der Isolierkammer mit Prismenschieber	88
5.4	Die Kühlung der Fallenkammer	90
5.5	Produktion und Einfang elektrisch geladener Tröpfchen	92
5.5.1	Der Tröpfcheninjektor	92
5.5.2	Kontrolle der Injektorfunktion	94
5.5.3	Elektrische Aufladung der Tröpfchen	94
5.5.4	Das Einfangen einzelner Tröpfchen	95
5.6	Der Anregungslaser	95
5.7	Optik	96
5.7.1	Anregung	96
5.7.2	Detektion und Beobachtung	97
5.7.3	Spektrale Filter	101
5.8	Das Ramanspektrometer	102
5.8.1	Die Optik des Spektrometers	102
5.8.2	Der OMA-Detektor	103
5.8.3	Kalibrierung der Wellenzahlkala	104
5.8.4	Synchronisation der Ramanspektren mit den übrigen Meßdaten	105
5.9	Computersteuerung und Meßprogramm	107
5.9.1	Erfasste Daten	107
5.9.2	Das Meßprogramm	109
6	Eigenschaften wässriger Lösungen der Schwefelsäure	111
6.1	Das Phasendiagramm des Systems $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ und die Hydrate der Schwefelsäure	111
6.1.1	Das Auftreten des Oktahydrats SAO	115
6.2	Die Mischphasengebiete	115
6.2.1	Ein Gedankenexperiment: Abkühlung von 20 wt% H_2SO_4	116
6.3	Dampfdruck, Luftfeuchtigkeit und Gleichgewichtskonzentration	119
6.3.1	”Wege durchs Phasendiagramm” in Experimenten mit Temperaturzyklen	123
6.4	Viskosität und Diffusion	126
6.5	Übergang zum amorphen Glas	128

6.6	Unterkühlung, Nukleation, Phasenübergänge	129
6.6.1	Raten der homogenen Nukleation	131
6.6.2	Phasenübergänge: Überblick über den aktuellen Forschungsstand	135
6.7	Brechungsindex und Dichte	137
6.8	Dissoziation	139
7	Das Raman-Spektrum der Sulfatgruppe	143
7.1	Struktur und Raman-Banden des Sulfations SO_4^{2-}	143
7.2	Raman-Banden des Hydrogensulfations HSO_4^-	144
7.3	Zuordnung gemessener Raman-Linien	145
7.4	Auswahl des Spektralbereichs des OMA-Detektors	145
7.5	Küvettenpektren wässriger Schwefelsäurelösungen	147
7.5.1	pH-abhängige Intensitätsverhältnisse	147
7.5.2	Linienbreite, Linienform und Lebensdauererweiterung	149
7.5.3	Konzentrationsabhängige Linienpositionen	153
7.5.4	Temperaturabhängige Effekte am Beispiel 30 wt% H_2SO_4	155
7.5.5	Raman- und IR-Spektren der Hydrate der Schwefelsäure	155
7.5.6	Weitere Eigenschaften der Raman-Spektren von H_2SO_4 -Lösungen höherer Konzentrationen und in anderen Spektralbereichen	156
7.5.7	Raman-Spektren amorpher Schwefelsäurelösungen	158
8	Experimentelle Rahmenbedingungen	161
8.1	Thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Tröpfchen und Umgebung	161
8.1.1	Konzentrationsbestimmung nahe der Raumtemperatur durch Mes- sung der Luftfeuchtigkeit	162
8.1.2	Konzentrationsbestimmung in der gekühlten Fallenkammer durch Phasenübergänge	164
8.1.3	Variation der Luftfeuchtigkeit bei Temperaturzyklen	165
8.2	Raman-Spektroskopie an levitierten Lösungströpfchen	168
8.2.1	Unerwünschte Fluoreszenz durch Verunreinigungen	169
8.2.2	Justage-Abhängigkeiten der MDRs	171
8.2.3	Kosmische Strahlung	173
9	Experimente: Phasenübergänge in einzeln levitierten Tröpfchen	177
9.1	Auswahl und Nomenklatur der Experimente	177
9.2	Darstellung des Experiments A1	178
9.3	Experiment A1: Durchführung und Temperaturverlauf	178
9.3.1	Eine Bemerkung zu den Temperaturangaben	180
9.4	Experiment A1: "Weg durch das Phasendiagramm"	180
9.4.1	Abschnitt 1: Leichte Erwärmung	182
9.4.2	Abschnitt 2: Abkühlung und Konzentrationsabnahme	182
9.4.3	Abschnitt 3: Weitere Abkühlung bei konstanter Konzentration	183
9.4.4	Abschnitt 4: Kristallisation und Aufwärmen bis zum Schmelzpunkt	183
9.4.5	Abschnitt 5: Schmelzen und weitere Erwärmung	184
9.5	Experiment A1: Auswertung der Raman-Spektren	185
9.5.1	Peakflächenverhältnisse: Temperaturabhängiger Dissoziationsgrad	186

9.5.2	Linienpositionen im flüssigen Tröpfchen: Geringe Temperaturabhängigkeit	188
9.5.3	Linienbreiten im flüssigen Tröpfchen: Deutliche Temperaturabhängigkeit der Sulfatlinie	189
9.5.4	Beeinflusste der Laserstrahl die Partikeltemperatur?	193
9.6	Experiment A1: Keimbildung und Phasenübergänge im Bild der Mie-Streuung	195
9.6.1	Spuren der Keimbildung im Mie-Streubild	195
9.6.2	Phasenübergang flüssig \rightarrow fest: Auswirkungen auf das Mie-Streubild	198
9.7	Experiment A1: Phasenübergänge im Bild der Raman-Spektren	201
9.7.1	Spuren des festen Partikels im Raman-Spektrum	201
9.7.2	Phasenübergang flüssig \rightarrow fest im Raman-Spektrum	202
9.7.3	Erste interne Umwandlung bei $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$	206
9.7.4	Zweite interne Umwandlung bei $-62\text{ }^{\circ}\text{C}$	208
9.7.5	Der Schmelzvorgang im Raman-Spektrum	210
9.8	Experiment A1: Detailauswertung der Raman-Spektren des Festpartikels	213
9.8.1	Anpassung einer einfachen Gauß-Kurve	214
9.8.2	Anpassung einer Doppellinie aus einer Lorentz- und einer Gauß-Linie	216
9.9	Vergleich der Experimente A1 und A2	219
10	Interpretation des Experiments A1	223
10.1	Zusammenfassung der Daten	223
10.2	Ausschluß der Bildung der reinen Hydrate SAH und SAO	225
10.3	Vergleiche mit thermodynamischen Berechnungen	228
10.4	Ausschluß eines permanenten thermodynamischen Gleichgewichts	230
10.5	Möglicher Verlauf der Partikelzusammensetzung	231
10.5.1	Abschnitt 1: Erster Übergang bis erste Umwandlung	231
10.5.2	Abschnitt 2: Zwischen den internen Umwandlungen	232
10.5.3	Abschnitt 3: Zweite interne Umwandlung bis Schmelzbeginn	233
10.5.4	Abschnitt 4: Der Schmelzprozeß	235
10.6	Zusammenfassung der Interpretation	236
10.7	Beurteilung der Interpretation	237
10.8	Mögliche Implikationen für die Atmosphäre	237
11	Zusammenfassung und Ausblick	239
12	Literaturverzeichnis	241
13	Kurzfassung der Arbeit	253
14	Liste der Publikationen	255
15	Lebenslauf	257
16	Danksagung	259