

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Elastische Lichtstreuung: Mie-Theorie</b>	<b>15</b>
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
<b>3</b>	<b>Inelastische Lichtstreuung: Der Raman-Effekt</b>	<b>53</b>
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
<b>4</b>	<b>Wechselwirkungen von Mie- und Raman-Streuung</b>	<b>59</b>
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
<b>5</b>	<b>Die Apparatur</b>	<b>77</b>
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
<b>6</b>	<b>Eigenschaften wässriger Lösungen der Schwefelsäure</b>	<b>111</b>
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% $\text{H}_2\text{SO}_4$ . . . . .	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
<b>7</b>	<b>Das Raman-Spektrum der Sulfatgruppe</b>	<b>143</b>
7.1	Struktur und Raman-Banden des Sulfations $\text{SO}_4^{2-}$ . . . . .	143
7.2	Raman-Banden des Hydrogensulfations $\text{HSO}_4^-$ . . . . .	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% $\text{H}_2\text{SO}_4$ . . . . .	155
7.5.5	Raman- und IR-Spektren der Hydrate der Schwefelsäure . . . . .	155
7.5.6	Weitere Eigenschaften der Raman-Spektren von $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungen höherer Konzentrationen und in anderen Spektralbereichen . . . . .	156
7.5.7	Raman-Spektren amorpher Schwefelsäurelösungen . . . . .	158
<b>8</b>	<b>Experimentelle Rahmenbedingungen</b>	<b>161</b>
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
<b>9</b>	<b>Experimente: Phasenübergänge in einzeln levitierten Tröpfchen</b>	<b>177</b>
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
<b>10</b>	<b>Interpretation des Experiments A1</b>	<b>223</b>
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
<b>11</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>239</b>
<b>12</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>241</b>
<b>13</b>	<b>Kurzfassung der Arbeit</b>	<b>253</b>
<b>14</b>	<b>Liste der Publikationen</b>	<b>255</b>
<b>15</b>	<b>Lebenslauf</b>	<b>257</b>
<b>16</b>	<b>Danksagung</b>	<b>259</b>