

## 8. EXPERIMENTELLE RAHMENBEDINGUNGEN

In den Hauptexperimenten der vorliegenden Arbeit wurden einzelne Tröpfchen aus wässrigen Lösungen der Schwefelsäure in der elektrodynamischen Falle deponiert und anschließend mit der Fallenkammer abgekühlt. Das Ziel war die Beobachtung von Phasenübergängen in den Tröpfchen bei gleichzeitiger Aufzeichnung der elastischen und inelastischen Lichtstreuung. Der Einschluß der Tröpfchen erfolgte in den meisten Fällen bei Raumtemperatur. Die Fallenkammer wurde so weit wie möglich abgekühlt und anschließend wieder auf Raumtemperatur erwärmt.

Bevor die Experimente selbst beschrieben und interpretiert werden, widmet sich dieses Kapitel den Rahmenbedingungen der Experimente. Dabei wird vielfach von den in den vorangegangenen Kapiteln entwickelten Konzepten und Zusammenhängen Gebrauch gemacht.

Die Variation der Temperatur veränderte die Konzentration der Tröpfchen. Im folgenden Abschnitt werden zwei Methoden zur Konzentrationsbestimmung und zum Verfolgen von Konzentrationsänderungen erläutert. Anschließend werden einige Zusammenhänge dargelegt, die die Veränderung der Luftfeuchtigkeit in der Experimentierkammer bei Temperaturvariationen betreffen.

Die zeitlich lückenlose Aufzeichnung von Raman-Spektren der levitierten Tröpfchen mit hoher Qualität stellte eine technische Herausforderung dar. Der Abschnitt 8.2 beschreibt die auftretenden Schwierigkeiten und wie diese überwunden werden konnten. Dabei wird insbesondere auf Fluoreszenz durch Verunreinigungen, auf die Abhängigkeit des Auftretens von Mie-Resonanzen (MDRs) in den Raman-Spektren von der Justage des Anregungslasers sowie auf Intensitätsspitzen in den Spektren durch kosmische Strahlung eingegangen.

### 8.1. Thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Tröpfchen und Umgebung

Die in der elektrodynamischen Ringfalle gefangenen Lösungströpfchen waren über ihren Wasserdampfpartialdruck an die relative Luftfeuchtigkeit (%RH) gekoppelt. Bei gegebener Temperatur und Luftfeuchte ist eine  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung einer bestimmten Konzentration thermodynamisch stabil. Tröpfchen genau dieser Konzentration (und Temperatur) befinden sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung. Ändert sich die relative Luftfeuchtigkeit oder die Temperatur im Experimentiervolumen, wird das Gleichgewicht durch Aufnahme bzw. Abgabe von Wasserdampf wieder hergestellt. Dabei ändern sich Konzentration und Durchmesser des Tröpfchens. Dieser Zusammenhang wurde im Abschnitt 6.3 der vorliegenden Arbeit bereits ausführlich beschrieben.

Aus dieser Kopplung ergibt sich die Notwendigkeit, die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration und den Durchmesser levitierter Tröpfchen messen zu können. Zur indirekten Konzentrationsbestimmung kann die relative Luftfeuchtigkeit ermittelt werden. Bei den hier beschriebenen Experimenten kam zur Luftfeuchtemessung ein Halbleitersensor (Honey-

well, H1H-3602-C) zum Einsatz, der eine der relativen Luftfeuchtigkeit proportionale Spannung lieferte. Der Sensor war mit einem eigenen Widerstandsthermometer (Typ Pt1000) ausgestattet. Er wurde mit einer werkseitigen Einzelkalibrationsgeraden ausgeliefert. Die Genauigkeit der Auslesewerte wurde mit  $\pm 2$  %RH angegeben.

In den hier vorgestellten Experimenten hing die Genauigkeit der mit diesem Sensor gemessenen Luftfeuchtigkeit jedoch stark von den Temperaturverhältnissen in der Fallenkammer ab. Deshalb wurden bei Temperaturen unterhalb von  $0$  °C Phasenübergänge in den levitierten Tröpfchen als Fixpunkte der Konzentration genutzt. Beide Verfahren werden im folgenden näher erläutert. Anschließend wird diskutiert, welche Faktoren die Konzentration der levitierten Tröpfchen beeinflussten.

### 8.1.1. Konzentrationsbestimmung nahe der Raumtemperatur durch Messung der Luftfeuchtigkeit

Die Wasserdampfpartialdrücke über wässrigen Schwefelsäurelösungen  $p_{H_2O}(T, c)$  liegen konzentrations- und temperaturabhängig vor ([Tabazadeh et al., 1997b]). Die Temperaturabhängigkeit des Partialdrucks über Wasser  $p_{H_2O}^0(T)$  ist ebenfalls bekannt ([Tabazadeh et al., 1997a]). Damit kann zu jedem gemessenen Wertepaar (Temperatur, Luftfeuchtigkeit) die  $H_2SO_4$ -Konzentration  $c$  der jeweils stabilen Lösung berechnet werden. Dazu ist nur diejenige Konzentration zu suchen, die bei der gegebenen Temperatur den Wasserdampfpartialdruck hat, der gleich der absoluten Luftfeuchtigkeit ist:

$$p_{H_2O}(T, c_{stab.}) \stackrel{!}{=} p_{H_2O}^0(T) * \frac{\%RH}{100} \quad (8.1)$$

Die Abbildung 8.1 zeigt auf diese Weise bestimmte Konzentrationen der stabilen Lösung als Funktion der relativen Luftfeuchtigkeit bei  $22$  °C. Je trockener die Luft ist, desto höher ist die Konzentration derjenigen Lösung, die weder verdampft noch Wasser aufnimmt.

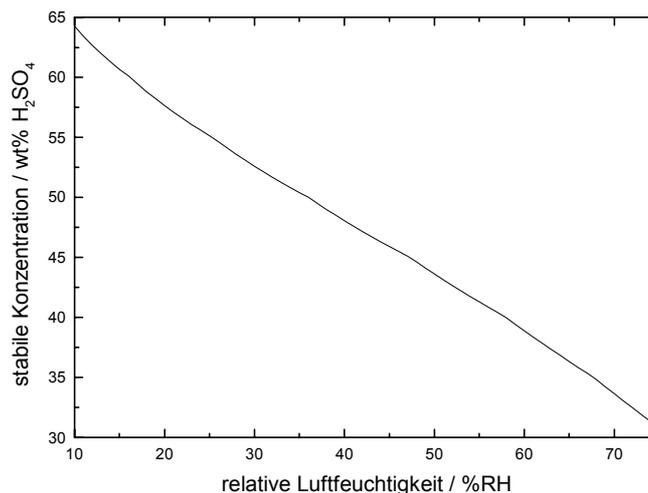


Abbildung 8.1: Zusammenhang zwischen der relativen Luftfeuchtigkeit und der Konzentration der stabilen Lösung bei  $22$  °C.

Tabazadeh et al. geben als Gültigkeitsbereich für ihre Parametrisierung der Gleichgewichtsdampfdrücke der Lösungen Temperaturen zwischen  $185$  K und  $260$  K an. Bei

der Erstellung der Abbildung 8.1 wurde deutlich über die zulässige Höchsttemperatur hinausgegangen. Dies ist jedoch problemlos zu rechtfertigen, denn ein Vergleich mit Tabellendaten aus [Weast et al., 1988] zeigt, daß der maximale Fehler im dargestellten Feuchtebereich 3.5 wt% beträgt. Bei relativen Luftfeuchtigkeiten  $>40$  %RH ist die Abweichung sogar kleiner als 1 wt%. Wegen dieser guten Übereinstimmung werden die Parametrisierungen der Dampfdrücke nach Tabazadeh et al. in der vorliegenden Arbeit auch über den angegebenen Gültigkeitsbereich hinaus verwendet.

Um die Zuverlässigkeit des Halbleitersensors zu überprüfen, wurde ein Konsistenztest entwickelt. Er verbindet die mittels des Halbleitersensors bestimmten relativen Luftfeuchtigkeiten mit Tröpfchendurchmessern, die zeitgleich aus dem winkelaufgelösten Mie-Streubild abgeleitet wurden (siehe Abschnitt 2.5.2).

Konzentrationsänderungen führen zwangsläufig zu Änderungen des Tröpfchendurchmessers. Mit der realistischen Annahme, daß ausschließlich Wasserdampf mit der Umgebungsluft ausgetauscht wird, kann der Zusammenhang zwischen Konzentration und Durchmesser gefunden werden. Weiter soll das Tröpfchen immer im thermodynamischen Gleichgewicht stehen. Dies kann experimentell durch langsame Veränderung der Luftfeuchte leicht sichergestellt werden.

Die Masse an Schwefelsäure im Tröpfchen ist laut der ersten Annahme konstant, nur die Masse von Wasser im Tröpfchen ändert sich. Dadurch können Konzentrationsänderungen eindeutig in Änderungen der Gesamtmasse umgerechnet werden. Mithilfe der bekannten Lösungsdichten  $\rho(T, c)$  (siehe Abschnitt 6.7) lassen sich Massen in Volumina bzw. in Durchmesser umwandeln. Alle Veränderungen werden auf Anfangswerte bezogen. Insgesamt erhält man ausgehend von einem Anfangsdurchmesser  $d_0$  und einer anfänglichen relativen Luftfeuchte  $(\%RH)_0$  bzw. Konzentration  $c_0$  für alle weiteren Feuchtwerte den theoretisch zu erwartenden Durchmesser.

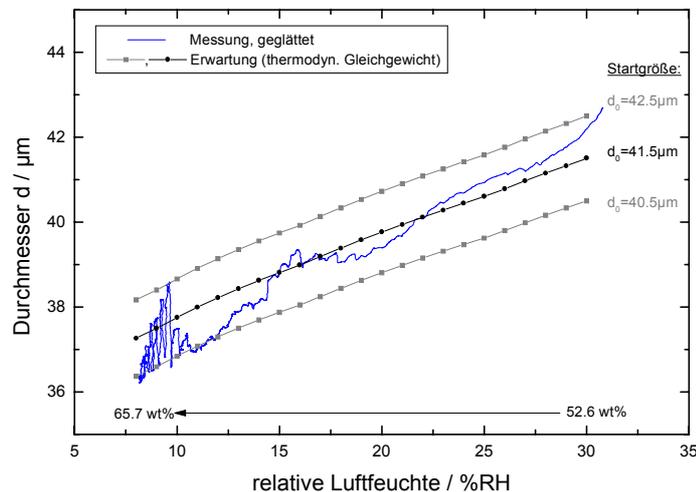


Abbildung 8.2: Anpassung der Konzentration und des Durchmessers  $d$  eines  $H_2SO_4$ -Lösungströpfchens an die relative Luftfeuchtigkeit (%RH) durch Wasserabgabe. Geglättete Meßdaten (unregelmäßige Kurve) und theoretische Erwartung (nahezu lineare Kurven mit Symbolen). Erläuterungen im Text.

Die Abbildung 8.2 stellt auf diese Weise aus relativen Luftfeuchten berechnete

Durchmesser gemessenen Wertepaaren (%RH,  $d$ ) gegenüber. In dem Experiment dampfte bei 22 °C Wasser von einem Schwefelsäuretröpfchen ab, als die relative Feuchte der Luft in der Fallenkammer durch Einleitung von Stickstoff gesenkt wurde. Die abgebildeten Meßwerte wurden in einem Zeitraum von 33 Minuten aufgenommen. Es kann mit hoher Sicherheit davon ausgegangen werden, daß die Konzentrations- bzw. Durchmesseränderungen tatsächlich dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand folgten. Die vom Halbleitersensor angezeigten relativen Luftfeuchtigkeiten schwanken um deutlich erkennbare Mittelwerte (Rauschen). Aus der Streifenanzahl im Mie-Streubild bestimmte Durchmesser streuen unsymmetrisch um den wahren Wert (siehe Abb. 2.20). Die unregelmäßige Kurve in der Abbildung 8.2 gibt die geglätteten Daten wieder.

Dem zeitlichen Ablauf des Experiments folgend ist die Abbildung 8.2 von rechts nach links zu lesen. Das Tröpfchen hatte anfangs einen nominellen Durchmesser von 42.7  $\mu\text{m}$  bei einer relativen Luftfeuchte von 30.8 %RH. Während die Luft in der Fallenkammer trockener wurde, verdampfte das Tröpfchen bis auf einen Durchmesser von 36.2  $\mu\text{m}$  bei 8.2 %RH. Die stärkere Oszillation der experimentell bestimmten Kurve bei Feuchten <10 %RH wurde durch eine schnelle Abfolge von Mie-Resonanzen verursacht, die die Durchmesserbestimmung beeinflussen.

Nach dem oben beschriebenen Verfahren wurden für den Feuchtebereich 30...8 %RH Durchmesserentwicklungen für die drei Startwerte  $d_0 \in \{40.5 \mu\text{m}, 41.5 \mu\text{m}, 42.5 \mu\text{m}\}$  berechnet. Dem Wertebereich der relativen Luftfeuchte entspricht eine Konzentrationszunahme von 52.6 wt% auf 65.7 wt%. Die Ergebnisse (%RH,  $d$ ) sind in der Abbildung 8.2 durch die drei nahezu linearen Kurven mit Symbolen dargestellt.

Fast alle experimentellen Datenpunkte liegen zwischen den Kurven zum größten und zum kleinsten angenommenen Anfangsdurchmesser. Sie folgen also auf  $\pm 1 \mu\text{m}$  dem Verlauf, der bei thermischem Gleichgewicht zu erwarten ist. Daraus ist zu schließen, daß die experimentell bestimmten Feuchte- und Durchmesserdaten im Rahmen der Genauigkeiten der Einzelsignale bei Raumtemperatur konsistent sind. Ausgehend von diesem Ergebnis werden relative Luftfeuchten, die bei Temperaturen nahe 20 °C bestimmt wurden, zur Abschätzung der Schwefelsäurekonzentration in den untersuchten Tröpfchen verwendet.

### 8.1.2. Konzentrationsbestimmung in der gekühlten Fallenkammer durch Phasenübergänge

Laut Hersteller kann der Luftfeuchtigkeitssensor bei Temperaturen zwischen -40 °C und +85 °C eingesetzt werden<sup>1</sup>. In der bei den hier beschriebenen Experimenten verwendeten Apparatur war der Einsatzbereich des Sensors jedoch deutlich kleiner. Wie bereits im Abschnitt 5.4 erläutert wurde, wich die vom Pt1000 im Feuchtesensor angegebene Temperatur bei Kühlung der Fallenkammer stark von der Temperatur der Kammer ab (siehe Abb. 5.7, Seite 91). Die Temperatur der recht massiv gestalteten Fallenkammer wurde durch einen einzelkalibrierten Präzisionswiderstand (Pt100) gemessen, der mit einem professionellen Gerät desselben Herstellers ausgelesen wurde. Die Massivität

<sup>1</sup>Üblicherweise ist die relative Luftfeuchtigkeit definiert als das Verhältnis des vorliegenden Wasserdampfpartialdrucks zum Partialdruck über Wasser bei derselben Temperatur. Unterhalb von 0 °C ist flüssiges Wasser nicht mehr thermodynamisch stabil. Es stellt sich daher die Frage, ob die Luftfeuchtemeßwerte des Sensors bei Temperaturen unter 0 °C auf unterkühltes Wasser oder auf Eis bezogen sind. Diese Frage blieb auch nach mehrfacher Nachfrage beim Hersteller unbeantwortet.

der Kammer stellte eine gute Homogenität der Temperatur im Innern sicher. Daher kann davon ausgegangen werden, daß die Tröpfchen in der Falle die gleiche Temperatur hatten wie die Fallenkammer. Die Kammertemperatur wurde in allen beschriebenen Experimenten als Referenztemperatur der levitierten Tröpfchen verwendet.

Je kälter die Fallenkammer war, desto mehr lag die Temperatur des Feuchtesensors über der der Kammer. Diese Abweichung kam höchstwahrscheinlich durch eine ungünstige thermische Ankopplung des Sensors an die Kammer und durch Wärmezufuhr über die elektrischen Zuleitungen zustande. Da die relative Luftfeuchtigkeit auf die Temperatur bezogen ist, konnten die Sensordaten nur in solchen Situationen verwendet werden, in denen die Differenz der Temperaturen von Fallenkammer und Feuchtesensor ausreichend klein war. Diese Bedingung war im allgemeinen nur bei Temperaturen  $>5\text{ °C}$  erfüllt. Die wesentlichen Experimente dieser Arbeit wurden jedoch bei Temperaturen deutlich unterhalb von  $0\text{ °C}$  durchgeführt. Für die Messung von Luftfeuchten zur Konzentrationsbestimmung kam der Halbleitersensor also bei solchen Temperaturen grundsätzlich nicht in Frage.

Stattdessen wurden in den Tröpfchen bzw. in den festen Partikeln auftretende Phasenübergänge als "Fixpunkte" der Konzentration genutzt. Das Phasendiagramm der Lösungen der Schwefelsäure ist sehr genau bekannt (siehe Abschnitt 6.1, Abb. 6.2, Seite 114). Die Lösungströpfchen lassen sich zwar stark unterkühlen, wenn sie erst einmal kristallisiert sind, lassen sie sich jedoch nicht über ihren thermodynamischen Schmelzpunkt "überwärmen". Aus der beobachteten Schmelztemperatur eines festen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Partikels können also Rückschlüsse auf die Konzentration am Schmelzpunkt gezogen werden. Wegen der nicht umkehrbar eindeutigen Form des Phasendiagramms der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungen ist dieser Zusammenhang jedoch mehrdeutig. Eine eindeutige Zuordnung von Schmelztemperatur und Konzentration erfordert zusätzliche Informationen.

In den hier zu beschreibenden Experimenten waren solche Zusatzinformationen vorhanden. Die Konzentration nahe Raumtemperatur konnte wie oben beschrieben aus der gemessenen relativen Luftfeuchtigkeit abgeleitet werden. Durchmesseränderungen beim Erwärmen vom Schmelzpunkt auf Raumtemperatur wurden praktisch lückenlos über die Mie-Streuung protokolliert. Zusammen mit der beobachteten Schmelztemperatur konnte so aus den möglichen Konzentrationen am Schmelzpunkt die richtige ermittelt werden.

### 8.1.3. Variation der Luftfeuchtigkeit bei Temperaturzyklen

Wie veränderte sich der Wasserdampfpartialdruck bzw. die relative Feuchte in der geschlossenen Fallenkammer, wenn diese abgekühlt und wieder aufgewärmt wurde? Und wie wirkten sich diese Veränderungen auf ein in der Falle schwebendes und mitgekühltes Lösungströpfchen aus?

Entscheidend für die Wasserdampfdrücke während Temperaturzyklen ist die Verteilung der Wassermenge im untersuchten System auf dessen einzelne Komponenten (Tröpfchen, Dampf, Niederschlag etc., s.u.). Der Transport von Wasserdampf verläuft immer vorrangig vom "feuchtesten" zum "trockensten" Teil des Systems, also dahin, wo der geringste  $\text{H}_2\text{O}$ -Partialdruck herrscht. Jede Lösung, die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthält, hat einen geringeren Wasserdampfpartialdruck als reines Wasser bei der gleichen Temperatur. Je höher ihre  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration ist, umso "trockener" ist sie (siehe Abb. 6.6, Seite 121, und Abb. 8.1). Die Geschwindigkeit des Wasseraustauschs wird im wesentlichen durch

die Dampfdruckdifferenzen bestimmt. Diese Punkte wurden bereits im Abschnitt 6.3 diskutiert. Im Abschnitt 6.3.1 wurden zwei mögliche Szenarien beschrieben, die hier noch einmal skizziert werden. Anschließend wird dargestellt, wie die Dampfdruckverhältnisse in den Experimenten dieser Arbeiten waren.

Szenario 1: Eine gewisse Menge an Wasserdampf liegt immer im Experimentiervolumen vor. An den Kammerwänden existiert außerdem ein Wasserfilm. Dieser kann bei Unterschreitung des Gefrierpunktes  $0\text{ °C}$  (heterogen) als Eis kristallisieren. Wenn deutlich mehr Wasser im Dampf und an den Wänden als im untersuchten Tröpfchen existiert, dann wird der Wasserdampfpartialdruck bei Temperaturen über  $0\text{ °C}$  gleich dem Sättigungsdampfdruck über Wasser und unter  $0\text{ °C}$  gleich dem Sättigungsdampfdruck über Eis sein. Maßgeblich ist dabei die kälteste Stelle der Kammerwand, denn von wärmeren Stellen abdampfendes Wasser schlägt sich vorzugsweise am kältesten Punkt nieder. In einem solchen Szenario wird die Konzentration eines  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungströpfchens oberhalb von  $0\text{ °C}$  immer abnehmen, da es einen geringeren Wasserdampfdruck als der Wasserfilm an den Wänden hat ( $\text{RH} < 1$ , siehe Abb. 6.6, Seite 121).

Szenario 2: Wenn jedoch der größere Teil des im Experimentiervolumen vorhandenen Wassers im Tröpfchen vorliegt, so wird sich seine Konzentration während des Temperaturzyklusses kaum verändern. Eine Erhöhung der Konzentration der Lösung ist im thermodynamischen Gleichgewicht nicht möglich, weil der Wasserdampfdruck dann dem Gleichgewichtsdampfdruck über der Lösung entspricht und diesen Wert nicht unterschreiten kann. Eine Verdünnung durch Wasseraufnahme kann nur in den engen Grenzen stattfinden, die durch das geringe Angebot an Wasserdampf vorgegeben sind. Auch die Eiskristallisation im Wasserfilm an der Kammerwand ist dann unerheblich für den Dampfdruck im Kammervolumen und hat deshalb kaum Auswirkungen auf die Konzentration des Tröpfchens.

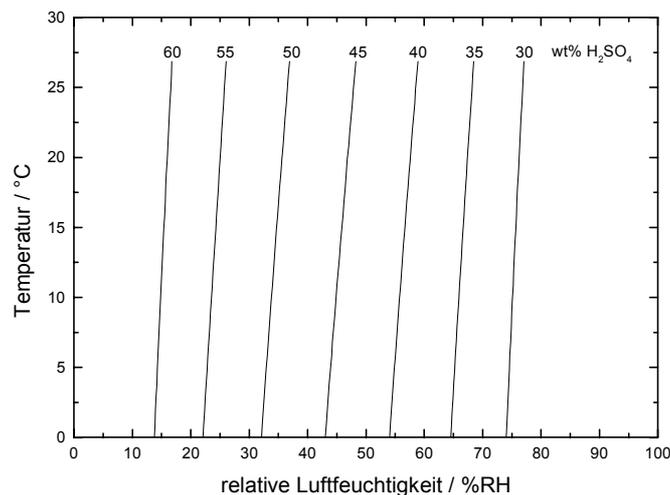


Abbildung 8.3: Veränderung der relativen Luftfeuchtigkeit über Lösungen konstanter Konzentrationen im thermodynamischen Gleichgewicht bei Senkung der Temperatur.

Die Abbildung 8.3 zeigt, wie sich die relative Feuchte im Gleichgewicht mit Lösungen konstanter Konzentration bei Temperaturabnahme bis auf  $0\text{ °C}$  verändert (vgl. die

gestrichelten "Isohumiden" in Abb. 6.6). In dem (hypothetischen) Fall, daß sich die Konzentration des levitierten Tröpfchens überhaupt nicht verändern würde, wäre also auch die relative Luftfeuchtigkeit in der Fallenkammer bis auf eine leichte Abnahme bei Senkung der Temperatur konstant.

Welches der beiden beschriebenen Szenarien den realen Verhältnissen am nächsten ist, wird durch die Bedingungen eines konkreten Experimentes bestimmt. In den hier beschriebenen Versuchen kam noch ein zusätzliches und wichtiges Wasserreservoir hinzu: Vor allen größeren Experimenten wurden Tröpfchen eingespritzt, die nicht eingefangen werden konnten. Dadurch entstand auf dem Bodenfenster der Fallenkammer ein kleiner "See" aus der eingespritzten Lösung, der ebenso wie das letztlich untersuchte Tröpfchen über seinen Wasserdampfpartialdruck an die Umgebung gekoppelt war.

Dadurch lag mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit der größte Teil der Gesamtwassermenge im Gesamtsystem {Tröpfchen, Dampf, Wandfilm, "Bodensee"} in Form dieser Lösungsmenge auf dem Fallboden vor. Wieviele Tröpfchen genau vor den einzelnen Experimenten erfolglos eingeschossen wurden, läßt sich zwar im Nachhinein nicht mehr feststellen. Es reichen aber rechnerisch schon nur etwa zehn Tröpfchen aus, um die genannte Verteilung der Wassermengen herzustellen. Diese geringe Anzahl wurde mit Sicherheit in jedem Experiment übertroffen.

Es ist also davon auszugehen, daß der Wasserdampfpartialdruck in der Fallenkammer und damit auch die Lösungskonzentration im Tröpfchen im wesentlichen durch den Gleichgewichtsdampfdruck über dem "Bodensee" aus Schwefelsäurelösung bestimmt wurde. Die Konzentration des gefangenen Tröpfchens sollte dann weitgehend der Konzentration des Lösungsreservoirs gefolgt sein. Damit entsprechen die Verhältnisse im Experiment eher dem zweiten der beiden oben beschriebenen Dampfdruck-Szenarien, wenn man das Tröpfchen und die Lösung am Boden als eine Einheit betrachtet. Die Konzentration eines untersuchten Tröpfchens sollte sich dementsprechend während einer zyklischen Temperaturvariation nur in relativ engen Grenzen verändert haben. Dieses Verhalten wurde auch beobachtet.

Die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration im Lösungsreservoir auf dem Kammerboden kann höher als die der eingespritzten Lösung gewesen sein, wenn diese "feuchter" war als die Laborluft. Diese Vorstellung und die übrigen bisher gemachten Annahmen wurden durch die folgenden Beobachtungen bei Raumtemperatur bestätigt: Zu Anfang wurde eine Konzentration von 53 wt%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gewählt, weil dies die bei den beobachteten relativen Feuchten um 30 %RH im klimatisierten Labor stabile Lösung ist. Dementsprechend veränderte sich die relative Luftfeuchtigkeit in der Kammer bei Einschluß dieser Lösung kaum. Gefangene Tröpfchen waren praktisch sofort im Gleichgewicht mit der Umgebung.

Bei Umstellung der Konzentration der eingespritzten Lösung von 53 wt% auf 30 wt% nahm die relative Luftfeuchtigkeit in der Fallenkammer erwartungsgemäß zu, da die verdünntere Lösung einen höheren Wasserdampfpartialdruck hat (vgl. Abb. 6.6, Seite 121). Es stellte sich in der geschlossenen Fallenkammer jedoch eine relative Luftfeuchte ein, die signifikant geringer war als es nach dem Gleichgewichtsdampfdruck über dieser Lösung zu erwarten war. Der Wasserdampfpartialdruck der ursprünglich eingespritzten Lösung war höher als in der Laborluft, so daß beim Öffnen der Fallenkammer zum Einschluß Wasserdampf aus dem "Bodensee" an die Umgebungsluft abgegeben wurde. Dadurch nahm die relative Feuchte in der Kammer ab, und entsprechend erhöhte sich die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration der Lösung auf dem Kammerboden.

Wie groß der  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampfdruck in der Fallenkammer bei einer bestimmten Temperatur war, hing auch davon ab, ob in der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung am Kammerboden Phasenübergänge stattfanden, die deren Gleichgewichtsdampfdruck zusätzlich zur Temperatur beeinflussten. Solange die Lösung auf dem Fallenboden eine Konzentration  $>40$  wt% hatte und flüssig blieb, war sie mit Sicherheit "trockener" als ein etwaiger Eisfilm an den Kammerwänden ( $\text{RH}(\text{Eis}) < 1$ , siehe Abb. 6.7, Seite 122).

Trotz des Kontakts mit dem Bodenfenster und der dadurch möglichen heterogenen Nukleation fester Phasen ließ sich der "Bodensee" unterkühlen. Bei ausreichender Unterkühlung traten mehrfach Phasenübergänge auf. Sie konnten beobachtet werden, weil der Strahl des Anregungslasers die Fallenkammer durch das Bodenfenster verließ, auf dem die fragliche Lösungsschicht lag. Phasenübergänge in diesem Lösungsreservoir waren durch Veränderungen des Lichtspots des austretenden Laserstrahls unterhalb der Doppelkammer deutlich erkennbar.

Es kamen mehrere Hydrate der Schwefelsäure als feste Phasen in Frage (siehe Abschnitt 6.6). Deren  $\text{H}_2\text{O}$ -Gleichgewichtsdampfdrücke sind nicht ausreichend bekannt, so daß keine Aussagen darüber gemacht werden können, in welchem Maße ihre Kristallisation am Kammerboden den Wasserdampfdruck beeinflusste. In jedem Fall wurde aber bei Phasenübergängen am Boden der Dampfdruck über dem System aus fester Phase und flüssiger Restlösung noch geringer.

Jede Veränderung des  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampfdruckverhältnisses führte zwangsläufig zu einer Änderung der Tröpfchengröße und wurde somit indirekt beobachtet. Aus den Durchmesseränderungen konnten relative Änderungen der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration im Tröpfchen berechnet werden. Zusammen mit den unabhängigen absoluten Konzentrationsbestimmungen aus der relativen Feuchte nahe Raumtemperatur und aus der Schmelztemperatur (s.o.) war so eine lückenlose Kenntnis der Konzentration im Tröpfchen sichergestellt. Die angewandten Verfahren werden im Rahmen der Beschreibung ausgewählter Experimente erläutert.

## 8.2. Raman-Spektroskopie an levitierten Lösungströpfchen

Das experimentell-technische Ziel dieser Arbeit bestand darin, Serien von Raman-Spektren einzeln levitierter und gekühlter Tröpfchen über lange Zeiträume und mit gleichbleibend hoher Qualität aufzunehmen. Dabei waren einige Schwierigkeiten zu überwinden, die in den folgenden Abschnitten kurz beschrieben werden.

Zu allererst galt es, eindeutig und reproduzierbar Raman-Signale von den Tröpfchen zu erhalten. Dazu waren die nötigen Justagemöglichkeiten zu schaffen, denn die untersuchten Tröpfchen hatten Durchmesser von nur ca.  $50 \mu\text{m}$  und waren daher nicht ohne weiteres mit dem Anregungslaser zu treffen. Ein Tröpfchen dieser Größe enthält bei einer Konzentration von 45 wt% und bei Raumtemperatur nur 88 ng bzw.  $4 \cdot 10^{-10}$  mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Diese geringen Stoffmengen machten eine optimale Justage des Anregungslasers erforderlich. Die Führung des Laserstrahls über vier Spiegel und ein Umlenkprisma wurde solange verbessert, bis eine gute Wiederholbarkeit und hohe Stabilität des Justageergebnisses erreicht war.

Die gefangenen Tröpfchen bewegten sich während derjenigen Experimente häufig leicht in der horizontalen Ebene, bei denen die Temperatur der Apparatur über große Bereiche variiert wurde. Hervorgerufen wurden diese Bewegungen durch thermische

Verschiebungen der Fallenkammer gegen die Isolierkammer. Um eine konstante Position des Tröpfchenabbildes auf dem Eintrittsspalt des Spektrometers sicherstellen zu können, wurde die Doppelkammer von vornherein in allen drei Raumrichtungen gegen das Spektrometer verschiebbar gelagert. Insbesondere die Verschiebungsmöglichkeit in der horizontalen Ebene parallel zum Spalt erwies sich als unverzichtbar.

Es war relativ einfach, spektrale Streusignale einzeln levitierter Tröpfchen zu erhalten, doch nicht immer handelte es sich dabei um Signale der Raman-Streuung. Besonders zu Beginn der experimentellen Arbeit wurden häufig intensive Spektren beobachtet, die zwar eindeutig vom Tröpfchen stammten, aber ebenso eindeutig nicht durch den Raman-Effekt zustande gekommen waren. Es stellte sich letztlich heraus, daß Fluoreszenz-Strahlung von Verunreinigungen für diese Spektren verantwortlich war. Der nachfolgende Abschnitt 8.2.1 widmet sich diesem Thema.

Wie in den Kapiteln 2 und 4 ausgeführt wurde, treten in den kugelförmigen Tröpfchen optische Resonanzen (MDRs) auf. Bei bestimmten Durchmessern des Tröpfchens tritt das Anregungslicht in Resonanz (Input-MDRs). Dabei wird unter Umständen soviel Energie im Tröpfchen deponiert, daß dieses deutlich erwärmt wird (siehe Abschnitt 2.4.7). Output-MDRs führen bei einzelnen Frequenzen des Raman-Spektrums zu einer deutlichen Signalverstärkung. Obwohl diese Resonanzen an sich einen interessanten Untersuchungsgegenstand darstellen, können sie doch die quantitative Analyse aufgezeichneter Spektren erheblich behindern. Im Abschnitt 8.2.2 wird dargestellt, wie das Auftreten von MDRs durch geeignete Justage des Anregungslasers weitgehend unterbunden werden konnte.

Zur Detektion der Raman-Streuung wurde ein auf  $-120\text{ °C}$  gekühlter OMA-Detektor verwendet. Da die hier vorgestellten Raman-Spektren mit Belichtungszeiten von mindestens zehn Sekunden aufgenommen wurden, war die Wahrscheinlichkeit relativ hoch, daß der Detektor-Chip während dieser Zeit von kosmischen Strahlungsquanten getroffen wurde. In den betroffenen Spektren erschienen scharfe hohe Maxima. Im Abschnitt 8.2.3 wird erläutert, wie diese Maxima von Output-MDRs unterschieden werden konnten und wie sie aus den Spektren entfernt wurden.

### 8.2.1. Unerwünschte Fluoreszenz durch Verunreinigungen

Vor allem zu Beginn der experimentellen Arbeit wurden sehr häufig Spektren beobachtet, die zwar sicher den gefangenen Tröpfchen zuzurechnen waren, aber nicht die erwartete Raman-Signatur enthielten. Diese Spektren waren immer sehr viel intensiver als unter gleichen externen Bedingungen aufgenommene Raman-Spektren. Ihre Struktur war im wesentlichen durch Output-Resonanzen bestimmt. Die Abbildung 8.4 zeigt ein Beispiel.

Das dargestellte Spektrum stammt von einem Tröpfchen mit einer Schwefelsäurekonzentration von etwa 53 wt%. Die oben rechts eingesetzte Kurve zeigt ein Raman-Küvettenpektrum derselben Lösung im gleichen Spektralbereich. Dort sind die beiden breiten Raman-Linien von Hydrogensulfat und von Sulfat zu sehen. Das Spektrum des Tröpfchens (großes Bild) zeigt hingegen nichts von der erwarteten Struktur des Raman-Spektrums. Stattdessen erkennt man mehrere Intensitätsmaxima unterschiedlicher Breite auf einem zu höheren Wellenzahlen ansteigenden Untergrund. Die Intensitätsmaxima konnten eindeutig als Output-MDRs identifiziert werden, da sich ihre Positionen bei Änderungen des Tröpfchendurchmessers verschoben.

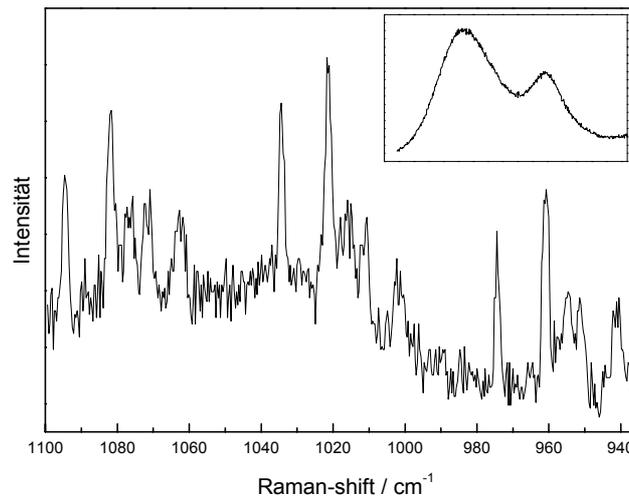


Abbildung 8.4: *Spektrum eines Tröpfchens mit etwa 53 wt%  $H_2SO_4$ : Fluoreszenzstrahlung durch Verunreinigungen, Maxima durch Output-MDRs. Einsatz oben rechts: Raman-Küvettenpektrum von 53 wt%  $H_2SO_4$  im gleichen Spektralbereich.*

Die wahrscheinlichste Ursache für den intensiven und breiten Untergrund ist Fluoreszenzemission von Molekülen, die durch eine unabsichtliche Verunreinigung in das Tröpfchen gelangten. Die Streuquerschnitte der Fluoreszenz sind im allgemeinen größer als die des Raman-Effekts. Das erklärt die höheren Intensitäten in den Spektren. Fluoreszenz durch Kontaminationen wurden auch von Krieger et al. in Raman-Spektren einzelner Tröpfchen nachgewiesen ([Krieger et al., 2000a]). Weiter spricht für diese Erklärung die Tatsache, daß zwar Tröpfchen untersucht wurden, die anfangs Raman-Spektren und später Fluoreszenz-Spektren zeigten (s.u.). Der umgekehrte Effekt wurde jedoch nie beobachtet. Eine einmal "eingefangene" Verunreinigung blieb also im Tröpfchen, und die dadurch verursachte Fluoreszenz überstrahlte die schwächere Raman-Streuung.

Die Abbildung 8.5 verdeutlicht den zeitlichen Verlauf einer solchen Kontamination. Im unteren Teilbild 8.5a sind die mittleren Intensitäten von 300 nacheinander aufgenommenen Spektren dargestellt. Die Belichtungszeit betrug 10 s pro Spektrum. Das Tröpfchen hatte eine Konzentration von etwa 53 wt%  $H_2SO_4$  und war anfangs mit dem Wasserdampfdruck seiner Umgebung im Gleichgewicht. Dies ist an der bis  $t \approx 720$  s nahezu konstanten mittleren Raman-Intensität zu erkennen. Danach wurde die Luftfeuchtigkeit in der Fallenkammer durch Einleitung von Stickstoff verringert. Die Konzentration des Tröpfchens paßte sich durch Abdampfen von Wasser der geringeren Luftfeuchte an. Das Tröpfchen durchlief bei der Durchmesserabnahme mehrere Inputresonanzen, die in Abbildung 8.5a an den lokalen Maxima der mittleren Intensität zu erkennen sind.

Gleichzeitig stieg die mittlere Intensität der aufgenommenen Spektren deutlich an. Am Ende des dargestellten Zeitraums hatte sie sich fast verdoppelt. Währenddessen ging die Raman-Struktur mit den zwei bekannten Linien sukzessive verloren. Die Abbildungen 8.5b und 8.5c zeigen das erste und das letzte der 300 beobachteten Spektren. Das erste Spektrum besteht aus den beiden erwarteten Raman-Linien mit schwachen

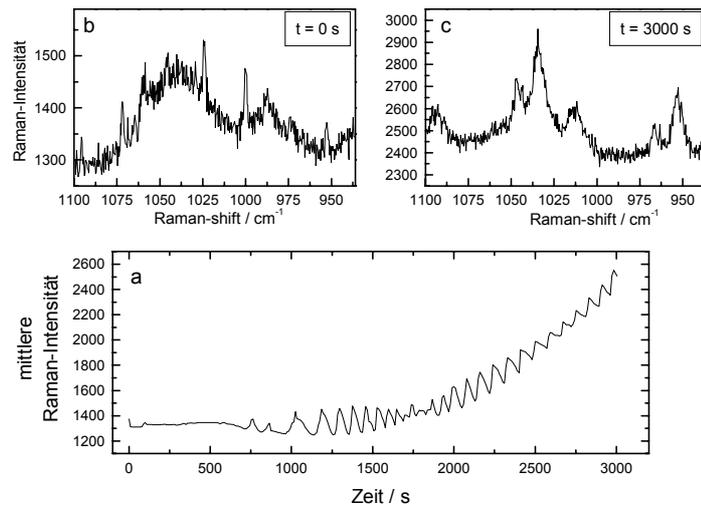


Abbildung 8.5: Verunreinigung eines anfangs sauberen Tröpfchens (53 wt%  $H_2SO_4$ ). a: Zeitliche Entwicklung der mittleren Intensität von 300 Spektren (Beleuchtungszeit 10 s), lokale Maxima durch Input-MDRs. b: Raman-Spektrum zum Zeitpunkt  $t=0$  s. c: Fluoreszenz-Spektrum mit Output-MDRs vom Ende der Messung ( $t=3000$  s).

Output-MDRs. Das letzte Spektrum (Abb. 8.5c) enthält nur noch Output-Resonanzen unterschiedlicher Breite. Die Intensitätsskalen verdeutlichen den Zuwachs an Signalstärke. All dies sind deutliche Anzeichen für eine Kontamination des Tröpfchens.

Wahrscheinlich wurden beim Einleiten des Stickstoffs Partikel aus der Gaszuleitung in die Fallenkammer geblasen und dort vom Tröpfchen aufgenommen. Die kontaminierenden Teilchen müssen sehr klein gewesen sein. Sonst wären sie während des Experiments durch Störungen im Streubild der elastischen Lichtstreuung bemerkt worden. Im weiteren Verlauf dieses Projektes konnten solche Verunreinigungen durch erhöhte Sauberkeit und Sorgfalt fast vollständig vermieden werden.

### 8.2.2. Justage-Abhängigkeiten der MDRs

Das Auftreten von Resonanzen der Anregungswellenlänge (Input-MDRs) bzw. einzelner Frequenzen des Raman-Spektrums (Output-MDRs) war in den hier beschriebenen Experimenten in mehrfacher Hinsicht von Bedeutung. Input-MDRs führten wegen der teilweise recht hohen Energiedichten im Tröpfchen zu einer unerwünschten Erwärmung (Abschnitt 2.4.7). Output-Resonanzen erschwerten die quantitative Auswertung der aufgenommenen Raman-Spektren, wenn sie sehr viel intensiver als die Raman-Linien waren. Andererseits haben beide Resonanztypen den positiven Effekt, daß sie empfindliche Sensoren für Veränderungen des Tröpfchendurchmessers darstellen (Abschnitte 2.5.3 und 4.2).

In den Experimenten wurde daher versucht, die negativen Auswirkungen der Resonanzen möglichst weitgehend auszuschalten. Die dazu zur Verfügung stehenden Möglichkeiten wurden bereits beschrieben. Sie werden hier noch einmal zusammengestellt.

Im Fall einer Input-Resonanz verläßt das Licht das Tröpfchen vorwiegend tangential. Umgekehrt koppelt tangential einfallendes Licht besonders effizient in Input-MDRs

ein. Dementsprechend können Input-Resonanzen, insbesondere solche mit hoher Güte, vermieden werden, wenn das Tröpfchen nicht im Bereich seines Randes beleuchtet wird. (siehe Abb. 2.11, Seite 35). Dies kann durch Fokussierung des Anregungsstrahls auf einen Durchmesser erreicht werden, der am Ort des Tröpfchens kleiner als dessen Durchmesser ist und diesen zentral (koaxial) beleuchtet. Diese optimale Justage ist in der Abbildung 8.6c schematisch dargestellt.

Eine solche optimale Justierung war im Experiment nicht ohne weiteres zu erreichen. Das Tröpfchen befand sich in der Doppelkammerapparatur und konnte nur von der Seite beobachtet werden. Die reale Höhe des Laserbrennpunktes in der Falle war nur rechnerisch aus der Lage der Fokussierlinse zu bestimmen (siehe Abb. 5.9, Seite 97). Es war zudem von außen nicht feststellbar, ob das Tröpfchen mittig auf der Achse des Laserstrahls lag.

Vereinfacht ergaben sich daraus zwei Typen von möglichen Fehljustagen: a) Der Laserstrahl traf das Tröpfchen koaxial, war aber auf dessen Höhe nicht ausreichend fokussiert (Abbildung 8.6a). b) Der Laserfokus war auf Höhe des Tröpfchens kleiner als dessen Durchmesser, beleuchtete dieses aber eher streifend (Abbildung 8.6b). Darüber hinaus konnten beide Fehlertypen in Kombination auftreten.

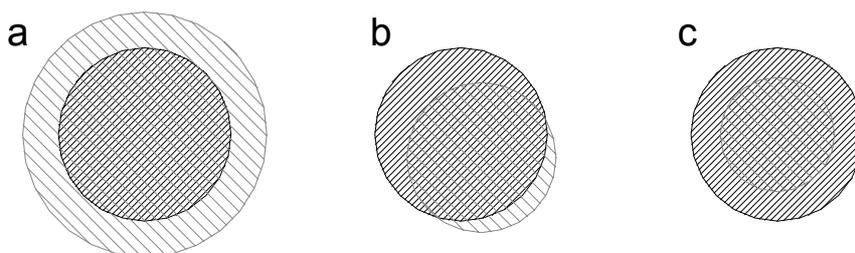


Abbildung 8.6: Mögliche Justagen des Laserstrahls ( $\backslash\backslash\backslash$ ) relativ zum Tröpfchen ( $/\!/ /$ ). a: Laser und Tröpfchen konzentrisch, aber Strahldurchmesser größer als Tröpfchendurchmesser. b: Strahl kleiner als Tröpfchen, aber nicht konzentrisch. c: Optimale Justage. Strahldurchmesser kleiner als Tröpfchendurchmesser, Strahl und Tröpfchen konzentrisch. Erläuterungen im Text.

Die einzige Kontrollmöglichkeit für die Qualität der Laserjustage waren die Raman-Spektren. Diese mußten mit einer Belichtungszeit von mindestens 5 s aufgenommen werden, um aussagekräftig zu sein. Dadurch wurden alle Justagen sehr langwierig und erforderten viel Geduld. Es konnte jedoch eine solche Stabilität und Reproduzierbarkeit erreicht werden, daß eine einmal gelungene Justierung für viele Experimente an mehreren Tagen genutzt werden konnte. Die wesentlichen Verbesserungen an der Apparatur, die zu diesem Ergebnis führten, bestanden in der größtmöglichen Verkürzung des Abstandes des Justierspiegels vom Tröpfchen in der Falle (Spiegel S4 in Abb. 5.9) sowie der Verwendung mechanisch hochwertiger Spiegelhalter.

Durch die optimale Laserjustage wurden die schmalbandigsten Input-MDRs unterdrückt, welche am stärksten zur unerwünschten Erwärmung des Tröpfchens führen. Breitbandigere MDRs traten immer auf, dies wäre auch prinzipiell nur durch ein vollkommen stabiles Tröpfchen mit konstantem, nicht-resonantem Durchmesser zu verhindern.

Die Richtigkeit des in Abbildung 8.6c skizzierten Bildes von der optimalen Justage wurde durch die folgende Beobachtung bestätigt: Zeitweise produzierte das Injektions-system nur Tröpfchen, die offenbar kaum größer waren als der Laserfokus. Wenn ein so kleines Tröpfchen durch Verdampfung weiter an Größe verlor, erreichte es zwangsläufig einen Durchmesser, der von ähnlicher Größe wie der Laserfokus war. Das Licht koppelte dann offensichtlich sehr effizient in schmalbandige Resonanzen ein, denn der Durchmesser des Tröpfchens nahm plötzlich und mit wachsender Geschwindigkeit ab. Ein solches Verhalten ist schlüssig zu erklären durch eine zunehmend stärker werdende Aufheizung des Tröpfchens während der Resonanzen, in die immer mehr Licht einkoppelt. Die betroffenen Tröpfchen gingen letztlich aus der Falle verloren, weil sie so schnell verdampften, daß die Fallenspannungen nicht mehr nachzuregeln waren.

Neben der geometrischen Justage des Anregungslasers war dessen Leistung der zweite kritische Parameter bezüglich des Auftretens der optischen Resonanzen. Aardahl et al. berichten, daß Output-MDRs in Raman-Spektren vermieden werden können, indem die Leistung des Anregungslasers möglichst gering gehalten wird ([Aardahl et al., 1996]).

Da die Anregung optischer Resonanzen der sphärischen Kavität jedoch kein Prozeß ist, der an einen Schwellwert der Leistung gekoppelt ist, sollten Output-Resonanzen immer auftreten, wenn Sekundärlicht erzeugt wird. Die Experimente dieser Arbeit ergaben aber, daß es bei optimaler geometrischer Justage in der Tat möglich ist, die Leistung des Anregungslasers so weit zu reduzieren, daß die Output-MDRs in den Raman-Spektren kaum noch störten. Beispiele dafür werden weiter unten gezeigt.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß durch optimale Justage des Strahlverlaufs und der Leistung des Lasers zur Raman-Anregung Spektren von einzelnen Tröpfchen mit hoher Qualität und Stabilität gewonnen werden konnten. Das Auffinden der günstigsten Einstellungen stellte einen erheblichen Teil des technischen Aufwandes im Vorfeld der Experimente dar.

### 8.2.3. Kosmische Strahlung

Die Raman-Spektren wurden mit einem N<sub>2</sub>-gekühlten OMA-Detektor aufgenommen. Kosmische Strahlung erzeugte beim Auftreffen auf den CCD-Chip des Detektors Zählraten, die oft weit über den Raman-counts lagen. Die resultierenden Intensitätsmaxima in den Spektren waren in den meisten Fällen sehr schmal. Unter Umständen waren sie im Einzelspektrum nicht von Output-MDRs zu unterscheiden. In diesem Abschnitt werden Beispiele für Spektren mit durch kosmische Strahlung verursachten Maxima gezeigt. Es wird erläutert, wie nahezu zweifelsfrei beurteilt werden konnte, ob Intensitätsmaxima durch kosmische Strahlung oder durch Output-MDRs hervorgerufen wurden. Die Methode zur Entfernung der Maxima aus den Spektren und die Häufigkeit solcher Ereignisse werden dargestellt.

In der Abbildung 8.7 sind exemplarisch zwei Raman-Spektren wiedergegeben, die an H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösungströpfchen aufgenommen wurden. Die breiten Raman-Linien liegen bei 1040 cm<sup>-1</sup> (Spektrum b) und 985 cm<sup>-1</sup> (Spektren a und b). Das Spektrum in Abbildung 8.7a enthält keine Output-MDRs. Daher kann das einzige scharfe Intensitätsmaximum eindeutig einem kosmischen Strahlungsereignis zugeordnet werden. Das Maximum ist nur eine Pixelspalte des Detektors breit.

Die Abbildung 8.7b zeigt hingegen ein Spektrum, das mehrere Maxima vergleichbarer Breite enthält. Aus diesem Spektrum allein ist nicht zu sagen, ob ein bestimmtes

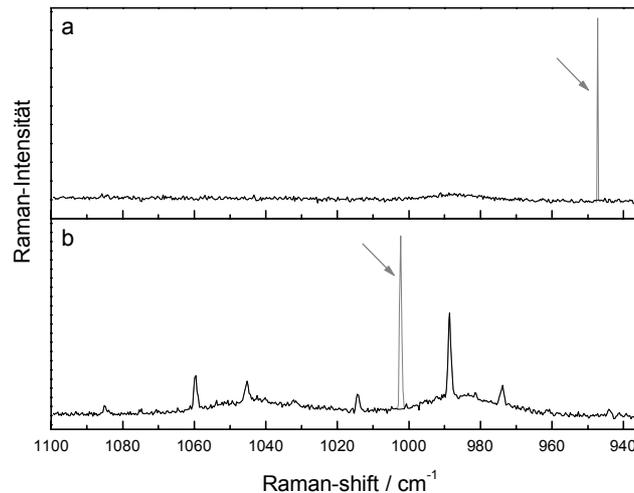


Abbildung 8.7: Raman-Spektren mit scharfen Maxima durch kosmische Strahlung (grau, Pfeile) und Output-MDRs. a: Eindeutig zu erkennen, da das Spektrum keine Output-MDRs enthält. b: Eindeutige Zuordnung im Einzelspektrum nicht möglich. Erläuterungen im Text.

Maximum auf kosmische Strahlung oder auf eine Output-Resonanz zurückzuführen ist. Diese Unterscheidung ist erst bei Betrachtung mehrerer nacheinander aufgenommener Spektren möglich.

In der Abbildung 8.8a sind dazu mehrere Spektren dargestellt, die zeitlich direkt aufeinander folgten. Die vom Detektor gemessene Intensität bzw. Zählrate wird auf einer linearen Grauwertskala von weiß nach schwarz wiedergegeben. Das Teilbild 8.8b ist identisch mit Abb. 8.7b. Das dort abgebildete Spektrum wurde bei der Zeit  $t=190$  s aufgenommen.

Das Tröpfchen hatte während des gesamten dargestellten Zeitabschnittes einen praktisch konstanten Durchmesser. Dies ist an den senkrechten dunklen Spuren in Abbildung 8.8a zu erkennen. Sie zeigen die konstanten spektralen Positionen von sieben Output-MDRs an. Die Pfeile in Abb. 8.8b stellen die Zuordnung zu Maxima im Einzelspektrum her. Das achte Maximum im Einzelspektrum bei  $1002\text{ cm}^{-1}$  (in Abb. 8.8b grau) entspricht in der Spektrenserie keiner Spur einer Output-Resonanz, sondern einem zeitlich isolierten Intensitätshöchstwert bei  $t=190$  s (Kreis in Abb. 8.8a). Dadurch kann es eindeutig einem kosmischen Strahlungsereignis zugeschrieben werden. Diese Ereignisse betreffen bei den hier gewählten Belichtungszeiten um zehn Sekunden immer nur ein Spektrum.

Damit ist ein Kriterium zur automatischen Erkennung von Strahlungsereignissen in Serien von Raman-Spektren gegeben. In einem LabView-Programm wurden so alle potentiell durch kosmische Strahlung verursachten Intensitätsmaxima markiert. Die endgültige Beurteilung erfolgte in jedem Einzelfall visuell. Zur Entfernung solcher Spitzen aus den betroffenen Einzelspektren wurde zwischen zwei Punkten links und rechts des entsprechenden Maximums linear interpoliert. Das Verfahren funktioniert auch beim Zusammentreffen von Output-MDR und Strahlungsereignis.

Die schwarzen Kurven in den Abbildungen 8.7a und b sowie 8.8b zeigen Spektren,

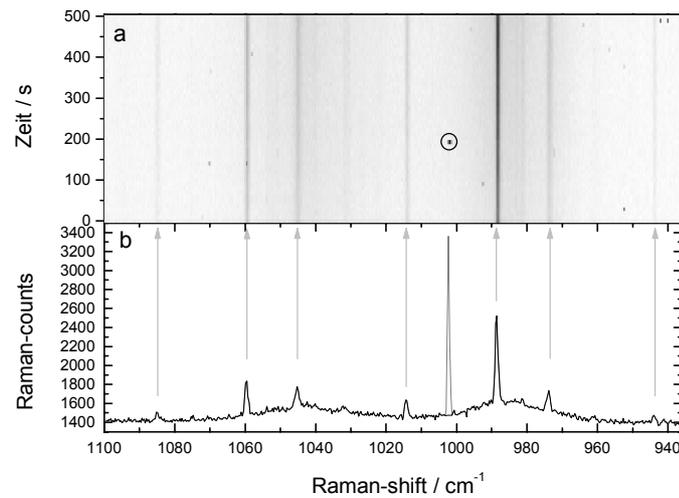


Abbildung 8.8: Unterscheidung von Output-MDRs und kosmischen Strahlungsereignissen. a: Raman-Spektren als Funktion der Zeit. Die Intensität ist linear von weiß nach schwarz kodiert. Belichtungszeit 10 s je Spektrum b: Einzelspektrum bei  $t=190$  s. Erläuterungen im Text.

die auf diese Weise bereinigt wurden. Die Originalspektren in Grau wurden durch die bereinigten Spektren überschrieben, so daß von ihnen nur noch die entfernten Maxima zu sehen sind. In der vorliegenden Arbeit werden mit Ausnahme dieses Abschnittes ausschließlich Spektren gezeigt, aus denen alle Spitzen entfernt wurden, die zweifelsfrei kosmischer Strahlung zuzuordnen sind. Insgesamt wurden 6268 Maxima aus 34328 Spektren entfernt. Diese hohen Anzahlen erlauben eine gewisse Statistik. Interessant ist die Feststellung, daß die Zählrate praktisch konstant 0.0165 Hz betrug. Im selben Zeitraum in Kiel gemessene Zählraten kosmischer Strahlen<sup>2</sup> zeigen eine qualitativ sehr ähnliche Konstanz wie die hier ermittelten Daten.

<sup>2</sup>Daten unter <http://spidr.ngdc.noaa.gov/spidr>.

