

9. EXPERIMENTE: PHASENÜBERGÄNGE IN EINZELN LEVITIERTEN TRÖPFCHEN

In den Haupt-Experimenten dieser Arbeit wurden einzeln levitierte Tröpfchen aus wässrigen Schwefelsäurelösungen in der Fallenkammer abgekühlt und wieder aufgewärmt. Das Ziel war die Beobachtung von Phasenübergängen. Dies gelang in mehreren Experimenten. Dabei wurden möglichst lückenlos Raman-Spektren, das elastisch gestreute Licht sowie weitere Daten (siehe Abschnitt 5.9, Seite 107ff) aufgezeichnet. Das elastisch gestreute Licht lieferte dabei wertvolle Informationen über die Morphologie der Tröpfchen, während die Raman-Spektroskopie Aufschluß über Veränderungen auf molekularer Ebene gab.

9.1. Auswahl und Nomenklatur der Experimente

Die umfangreichsten Experimente dauerten insgesamt über zwölf Stunden zuzüglich zwei bis vier Stunden Vorbereitung. In diesem Zeitraum wurde die Temperatur der Fallenkammer auf bis zu -140 °C abgekühlt und wieder auf Raumtemperatur erhöht. Es wurden bis zu 3450 Raman-Spektren eines einzigen Tröpfchens mit einer Belichtungszeit von je 10 s aufgenommen. Die übrigen Meßdaten wurden mit einer Frequenz von etwa 5 Hz aufgezeichnet. Die anfallenden Datenmengen waren daher recht groß. Sie wurden auf zweierlei Art und Weise reduziert. Zum einen wurden die vom Meßcomputer aufgezeichneten Größen jeweils über den Zeitraum der gleichzeitig belichteten Spektren gemittelt. Die Synchronisation der Raman-Detektion mit dem Meßrechner wurde wie im Abschnitt 5.8.4 beschrieben durchgeführt. Zum anderen wurden die Raman-Spektren durch Anpassung von Gauß- bzw. Lorentz-Profilen an die beobachteten Banden ausgewertet.

Zuverlässigkeit und Aussagekraft der gewonnenen Daten waren nicht in allen Experimenten gleich hoch. Wie im vorangegangenen Abschnitt 8.2 erläutert wurde, war es technisch nicht ganz einfach, eine gleichbleibend hohe Qualität der Raman-Spektren zu erreichen. Durch die beschriebenen Maßnahmen und die gesammelte Erfahrung konnten die Raman-Spektren von Experiment zu Experiment immer weiter verbessert werden.

Auch die Aufzeichnung der Mie-Streuung (elastische Streuung) war nicht von vornherein unproblematisch. Beim Übergang vom flüssigen zum festen Tröpfchen stiegen die Streuintensitäten mitunter so stark an, daß die CCD-Kamera übersteuert wurde. Dies führte anfangs zum Absturz des Meßrechners. Dieses Problem konnte später durch Einbau eines geeigneten Graufilters vermieden werden.

Die großen Datenmengen und die unterschiedliche Aussagekraft machen eine Auswahl der darzustellenden Experimente erforderlich. Als erstes und am ausführlichsten wird in den folgenden Abschnitten dasjenige Experiment beschrieben, das die zuverlässigsten Resultate lieferte. Es wird im folgenden mit "Experiment A1" bezeichnet.

Anhand dieses Experimentes werden die Auswertungsverfahren erläutert. Die Resultate eines weiteren Experimentes ("A2"), das bei vergleichbarer Ausgangslage zu praktisch den gleichen Beobachtungen führte, werden ergänzend gezeigt.

9.2. Darstellung des Experiments A1

In den folgenden Abschnitten wird das Experiment A1 im Detail beschrieben. Zunächst werden Durchführung und Verlauf skizziert. Danach werden die Methoden zur iterativen Bestimmung der Konzentration im Tröpfchen beschrieben und angewendet. Das Ergebnis ist der "Weg" des Tröpfchens durch das Phasendiagramm, also seine Konzentration als Funktion der Zeit. Anschließend werden die Raman-Spektren des flüssigen Tröpfchens ausgewertet. Es folgt die Darstellung der Auswirkungen der Bildung eines festen Partikels im Tröpfchen auf die Mie-Streuung. Die Beschreibung der Veränderungen im elastisch gestreuten Licht bei Phasenübergängen sowie internen Umwandlungen schließt daran an. Die genannten Vorgänge im Partikel veränderten auch die Raman-Spektren stark. Die Entwicklung der Spektren wird detailliert ausgewertet. Nachdem alle experimentellen Befunde des Experiments A1 vorgestellt und mit denen des Experiments A2 verglichen wurden, werden sie im Kapitel 10 interpretiert.

9.3. Experiment A1: Durchführung und Temperaturverlauf

Zu Beginn des Experimentes A1 befand sich die Fallenkammer auf Raumtemperatur (22.0 °C). Der Schiebeverschluss der Fallenkammer wurde geöffnet (siehe Abschnitt 5.3.1). Tröpfchen einer Schwefelsäurelösung der Konzentration 30 wt% wurden einzeln in die Falle injiziert. Zur Kontrolle des Einfangs wurde der Innenraum der Fallenkammer dabei von unten mit einer gekühlten Halogenlampe ausgeleuchtet (Abschnitt 5.7.2). Sobald ein einzelnes Tröpfchen eingefangen und in der Falle stabilisiert werden konnte, wurde die Fallenkammer mit dem Prismenschieber verschlossen. Nach Entfernung der Halogenlampe aus dem Strahlengang wurde der Strahl des bereits laufenden Ar⁺-Lasers freigegeben und auf das Tröpfchen justiert. Der Justageaufwand wurde durch Vorexperimente minimiert.

Da die eingespritzte Lösung deutlich feuchter war als die Luft in der Fallenkammer (ca. 38 %RH), dampfte Wasser vom Tröpfchen ab. Dabei nahm sein Durchmesser ab und seine Konzentration solange zu, bis die bei der gegebenen Situation (T, RH) stabile Konzentration erreicht war. Diese Anpassung erfolgte schneller als das Verschließen der Kammer und das Umschalten von der Halogen- auf die Laserbeleuchtung des Tröpfchens. Die Empfindlichkeit der Mie-Detektion war auf die Laserbeleuchtung abgestimmt. Dadurch ergab sich nach dem erfolgreichen Einfang eine "Totzeit" von etwa 30 s, während der das Tröpfchen nicht beobachtet werden konnte. Das beobachtete Verhalten des Tröpfchens zeigte eindeutig, daß die Anpassung seiner H₂SO₄-Konzentration an die Luftfeuchte in der Fallenkammer während der "Totzeit" abgeschlossen war (siehe nächster Abschnitt).

Nach Kontrolle der Qualität des Raman-Signals wurde mit der Kühlung der Fallenkammer begonnen. Die Abbildung 9.1 zeigt den Verlauf der Temperaturen von Fallenkammer und Kryostat in dem Zeitraum, in dem Raman-Spektren des Tröpfchens aufgezeichnet wurden (vgl. Abb. 5.7, Seite 91). Die dargestellten Temperaturwerte

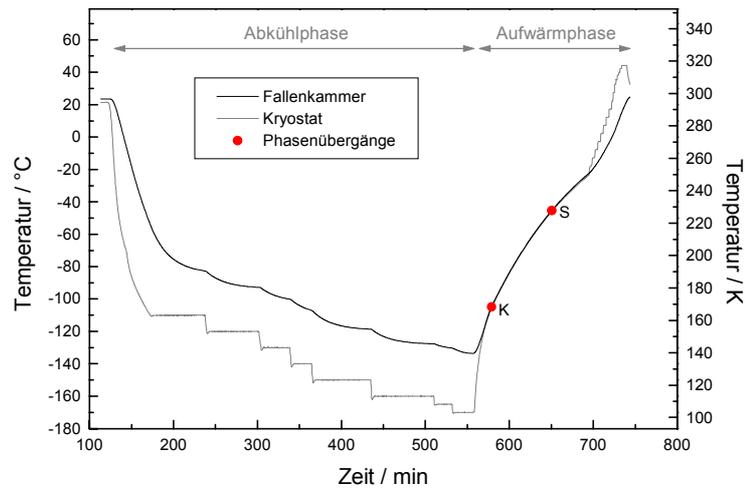


Abbildung 9.1: *Experiment A1: Zeitlicher Verlauf der Temperaturen der Fallenkammer (schwarz) und des Kryostaten (grau). Im dargestellten Zeitraum wurden 3450 Raman-Spektren aufgenommen. Die Punkte markieren Zeitpunkt und Temperatur der Kristallisation (K) bzw. des Schmelzens (S) des untersuchten Tröpfchens.*

wurden über die Belichtungszeiten (je 10 s) der gleichzeitig aufgenommenen Spektren gemittelt.

Als erste Solltemperatur des Kryostaten wurde -110 °C eingestellt. Der Kryostat erreichte diese Temperatur nach etwa 45 Minuten und hielt sie für ca. eine Stunde konstant. Die anfangs leicht ansteigende Temperatur der Fallenkammer fiel mit einiger Verzögerung nach Kühlbeginn ab und strebte dann gegen einen Wert von ca. -85 °C . Im weiteren Verlauf des Experiments wurde die Temperatur des Kryostaten in Schritten von 10 °C bzw. von 5 °C abgesenkt. Der niedrigste Sollwert betrug -170 °C . Alle Solltemperaturen wurden nach ihrem Erreichen auf $\pm 0.2\text{ °C}$ genau gehalten. Wie aus der Abb. 9.1 hervorgeht, folgte die Temperatur der Fallenkammer der des Kryostaten zeitlich verzögert und mit einem Abstand (siehe Abschnitt 5.4).

Die tiefste Temperatur der Fallenkammer betrug -133.7 °C . Noch tiefere Temperaturen ließen die Dichtungen der Kammer nicht zu. Nach Abschaltung der Kühlung stiegen die Temperaturen der Fallenkammer und des Kryostaten steil an. Gegen Ende der Aufwärmphase wurde die Erwärmung der Fallenkammer durch stufenweises Heizen des Kryostaten beschleunigt. Bis zu diesem Eingriff waren die Temperaturverläufe von Fallenkammer und Kryostat bei der Erwärmung quasi identisch. Bei einer Temperatur der Fallenkammer von 26.0 °C wurde das Experiment beendet.

In der gesamten Abkühlphase des Experimentes A1 blieb das untersuchte Tröpfchen flüssig. Während des Aufwärmens fanden zwei Phasenübergänge im Tröpfchen statt. Zeitpunkte und Temperaturen der Phasenübergänge sind in der Abb. 9.1 durch Punkte markiert. Das stark unterkühlte Tröpfchen kristallisierte beim Überschreiten einer Temperatur von -104.9 °C (Punkt K). Das feste Partikel schmolz bei -45.4 °C (Punkt S). Zusätzlich durchlief das feste Partikel zwei strukturelle Umwandlungen. Die Phasenübergänge und Umwandlungen werden in späteren Abschnitten dieses Kapitels

noch ausführlich beschrieben.

9.3.1. Eine Bemerkung zu den Temperaturangaben

Alle angegebenen Meßwerte der Temperatur gelten für die Fallenkammer, da die Partikeltemperatur nicht direkt meßbar war. Es wird hier im allgemeinen davon ausgegangen, daß zwischen dem Partikel und der Fallenkammer thermisches Gleichgewicht herrschte, beide also die gleiche Temperatur hatten.

Diese Gleichsetzbarkeit der Temperaturen gilt nicht uneingeschränkt für die Zeitabschnitte, in denen im Zuge der Phasenübergänge bzw. Umwandlungen des Partikels latente Wärme umgesetzt wurde¹. So wird zum Beispiel beim Schmelzen ein Teil der von außen zugeführten Wärme für den Phasenübergang "verbraucht". Dadurch können Unterschiede zwischen der Temperatur des Partikels und der seiner Umgebung entstehen. Eine genaue Angabe der Höhe der potentiellen Temperaturdifferenzen und ihrer Dauer ist aus den experimentellen Daten nicht möglich. Es ist aber davon auszugehen, daß die Temperaturveränderung durch einen Phasenübergang umso geringer ausfällt, je langsamer der Übergang abläuft und je kleiner der umgesetzte Stoffmengenanteil ist². Von einer detaillierten Berechnung wird hier abgesehen. Einfache Abschätzungen lassen vermuten, daß die maximal auftretenden Temperaturdifferenzen so klein sind, daß sie vernachlässigt werden können.

9.4. Experiment A1: "Weg durch das Phasendiagramm"

In diesem Abschnitt wird der "Weg durch das Phasendiagramm" beschrieben, dem das Tröpfchen im Experiment A1 folgte. Damit ist im Sinne des Abschnittes 6.3.1 die temperaturabhängige H_2SO_4 -Konzentration des Tröpfchens gemeint. Die experimentellen Methoden zur Bestimmung der Konzentration des Tröpfchens wurden bereits im Abschnitt 8.1 erläutert.

Die sicherste Methode zur Verfolgung von Konzentrationsänderungen besteht in der Auswertung der Resonanzen der Mie-Streuung (Input-MDRs). Dazu eignen sich besonders die MDRs der parallelen Polarisationsrichtung. Wie im Abschnitt 2.5.3 erläutert wurde, ändert sich der Durchmesser d des Tröpfchens zwischen je zwei Resonanzen der gleichen Ordnung um etwa $\Delta d = 0.129 \mu\text{m}$. Ist ein Anfangsdurchmesser bekannt, kann die weitere Entwicklung des Durchmessers durch einfaches Abzählen der MDRs im elastisch gestreuten Licht verfolgt werden. In dem genannten Abschnitt wurde auch beschrieben, wie aus der Form der MDR-Peaks geschlossen werden kann, ob das Tröpfchen wuchs oder schrumpfte. Die steilere Flanke der Resonanz-Peaks der parallelen Polarisationsrichtung weist immer zu höheren Durchmessern.

Der Vorteil dieser Methode besteht darin, daß der angegebene Wert der Durchmesseränderung Δd pro MDR nur schwach vom Brechungsindex und damit kaum von Temperatur und Konzentration abhängt (Abb. 2.21, Seite 48). Der richtige Ausgangswert des Durchmessers kann mit der Methode des "Streifenzählens", also dem Zählen der

¹Die Umsetzeung von latenter Wärme wird bei der DSC-Methode (differential scanning calorimetry) zur Detektion von Phasenübergängen ausgenutzt (siehe z. B. [Zhang et al., 1993]).

²Der zeitliche Verlauf des Temperatureausgleichs mit der Umgebung hängt dann von den Stoffmengen, den Wärmekapazitäten, der latenten Wärme des Übergangs und der Diffusionsgeschwindigkeit der Wärme in der Umgebung ab.

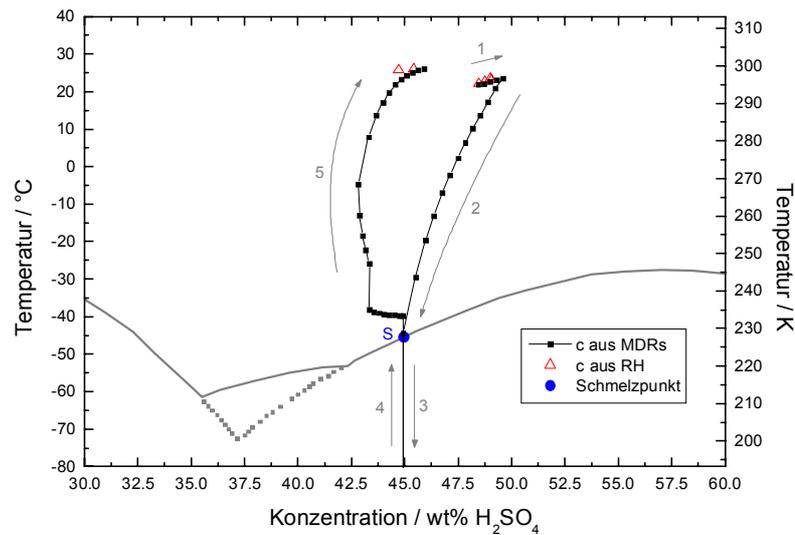


Abbildung 9.2: Experiment A1: Verlauf der temperaturabhängigen Konzentration c des Tröpfchens im Phasendiagramm. Der zeitliche Ablauf folgt den nummerierten Pfeilen. Schwarze Kurve mit Quadraten: aus den MDRs berechnete Konzentrationen. offene Dreiecke: aus der relativen Luftfeuchte (RH) abgeleitete Konzentrationen. Punkt S: Schmelzpunkt. Graue Kurven und Punkte unten: Phasendiagramm. Erläuterungen im Text.

Intensitätsmaxima im winkelaufgelösten Streubild, gewonnen werden (siehe Abschnitt 2.5.2).

Um aus den so gewonnenen Werten des Durchmessers als Funktion der Zeit den Konzentrationsverlauf ableiten zu können, wird ein Fixpunkt benötigt. Dieser ist durch den Schmelzpunkt des gefrorenen Tröpfchens beim Erwärmen gegeben. Da das Phasendiagramm der Schwefelsäurelösungen im mathematischen Sinne nicht uneindeutig ist, liefert die Schmelztemperatur in Bezug auf die Konzentration am Schmelzpunkt ein mehrdeutiges Ergebnis. Weiter unten wird erläutert, wie die richtige Konzentration gefunden werden konnte.

In der Abbildung 9.2 ist der durch Kombination der beschriebenen Methoden gewonnene temperaturabhängige Verlauf der Konzentration c des Tröpfchens im Experiment A1 im Phasendiagramm dargestellt. Die schwarze Kurve mit den Quadraten zeigt die zugehörigen Daten. Jedes Quadrat markiert eine MDR. Der zeitliche Ablauf im Experiment wird durch die nummerierten Pfeile verdeutlicht.

Die Schmelztemperatur von -45.4 °C ist bezüglich der Konzentration zweideutig. Die möglichen Werte sind 32.5 wt\% und 45.0 wt\% . Um die richtige Konzentration des Schmelzpunktes zu finden, wurde die mit dem Halbleitersensor bestimmte relative Luftfeuchtigkeit (RH) ausgewertet. Wie mehrfach erläutert wurde, ist dies nur in der Nähe der Raumtemperatur möglich, weil nur dann Tröpfchen und Sensor die gleiche Temperatur haben. Im Abschnitt 8.1.1 wurde beschrieben, wie zu den Wertepaaren (T, RH) die Konzentration der im thermodynamischen Gleichgewicht stabilen Lösung gefunden werden kann.

Die offenen Dreiecke in der Abbildung 9.2 geben aus der relativen Luftfeuchtigkeit nahe Raumtemperatur ermittelte Konzentrationen wieder. Die Übereinstimmung mit

den aus dem elastischen Streulicht abgeleiteten "Phasenpunkten" ist sehr gut, wenn -wie dargestellt- die Konzentration 45.0 wt% am Schmelzpunkt angenommen wird. Dies trifft besonders auf den Anfang des Experimentes zu (Pfeil 1, oben im Bild). Gegen Ende (in der Abbildung: links) ist die Übereinstimmung etwas schlechter, aber unter Berücksichtigung der Fehler insbesondere der Feuchtedaten immer noch gut. Hier machen sich möglicherweise auch kleine, akkumulierte Fehler der Streulichtmethoden bemerkbar. Außerdem konnten etwaige Konzentrationsänderungen nur am flüssigen Tröpfchen, jedoch nicht am kristallisierten Partikel verfolgt werden. Offenbar ist die dadurch entstehende Unsicherheit aber klein.

Durch diesen Vergleich der beiden Techniken zur Konzentrationsbestimmung kann also die H_2SO_4 -Konzentration zum Schmelzpunkt eindeutig bestimmt werden. Somit ist insgesamt die temperaturabhängige Konzentration im Verlauf des Experimentes A1 bekannt. Sie wird im folgenden diskutiert, und zwar gemäß der Nummerierung der Pfeile in Abbildung 9.2 in fünf Abschnitten.

9.4.1. Abschnitt 1: Leichte Erwärmung

Zu Beginn des Experimentes (Pfeil 1 in Abb. 9.2) nahm die Temperatur der Fallenkammer bzw. des Tröpfchens leicht von 21.9 °C auf 23.5 °C zu. Ausgehend von einem Anfangswert von 48.4 wt% stieg die Konzentration dabei um 1.2 wt%. Diesen Konzentrationen entsprechen im thermodynamischen Gleichgewicht relative Luftfeuchten um 38 %RH, die auch gemessen wurden (offene Dreiecke).

Die sehr gute Übereinstimmung der experimentellen Methoden zur Konzentrationsbestimmung in der Anfangsphase des Experiments ist ein starker Beweis dafür, daß sich das Tröpfchen im thermodynamischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung befand.

9.4.2. Abschnitt 2: Abkühlung und Konzentrationsabnahme

Nach dem Einschalten der Kammerkühlung nahm die Konzentration des Tröpfchens bei fallender Temperatur ab. Der "Phasenpunkt" (c, T) des Tröpfchens bewegte sich dabei entlang des mit dem Pfeil 2 gekennzeichneten Abschnittes in der Abbildung 9.2. Durch die Kühlung der Fallenkammer wurde es in ihrem Inneren trockener, d.h. der absolute Wasserdampfpartialdruck nahm ab.

Zu erklären ist dieses Verhalten durch den Niederschlag von Wasserdampf an der kalten Kammerwand. Unterhalb von 0 °C ist die Kristallisation von Eis im Wasserfilm an der Wand wahrscheinlich. Dadurch übernahm das Lösungsreservoir am Kammerboden die Kontrolle über den Dampfdruck. Dieses Reservoir bestand aus vor dem Experiment eingeschossenen, nicht gefangenen Tröpfchen ("Bodensee", siehe Abschnitt 8.1.3). Da die Konzentration des Tröpfchens und des "Bodensees" über 37 wt% lagen, waren die flüssigen Lösungen immer trockener als das Eis an der Kammerwand (siehe Abb. 6.7, Seite 122: $\text{RH}(\text{Eis}) < 1$). Die Lösung nahm daher Wasser aus dem Dampf auf und verdünnte sich. Dies führte beim Tröpfchen zu den beobachteten Resonanzen der Mie-Streuung (MDRs), deren Form eindeutig eine Zunahme des Durchmessers durch die Wasseraufnahme dokumentieren.

Die Dampfdruckverhältnisse in der Fallenkammer näherten sich also bei Abkühlung erwartungsgemäß dem Szenario 2 an, das in den Abschnitten 6.3.1 und 8.1.3 beschrieben wurde. Das System aus dem Lösungsreservoir am Kammerboden und dem Tröpfchen

wurde zu dem Bestandteil des Gesamtsystems, der den geringsten H_2O -Partialdruck hat. Deshalb wurde freier Wasserdampf zur Lösung transportiert. Eine Zunahme der Konzentration wurde unmöglich, da die Lösung dazu entgegen der Dampfdruckverhältnisse Wasser hätte abgeben müssen.

Die Abnahme der Konzentration im Tröpfchen wurde folgerichtig bei allen Experimenten dieser Arbeit beobachtet. Im dargestellten Fall des Experimentes A1 nahm die Konzentration von 49.6 wt% (23.5 °C) auf 44.9 wt% (-44.3 °C) ab. Diese Abnahme ist gering und läßt den Schluß zu, daß zunehmend weniger freier Wasserdampf in der Kammer vorhanden war.

9.4.3. Abschnitt 3: Weitere Abkühlung bei konstanter Konzentration

Wie aus der Abbildung 9.2 hervorgeht, wurde bei einer Temperatur von -44.3 °C die letzte MDR des parallel polarisierten Streulichtes beobachtet. Bei der weiteren Abkühlung traten keine MDRs mehr auf, der Durchmesser und damit die Konzentration des Tröpfchens blieben also weitestgehend konstant. Dies wird auch durch die zeitgleich aufgenommenen Raman-Spektren bestätigt: Dort auftretende Output-MDRs behielten ihre spektralen Positionen praktisch konstant bei.

Dementsprechend ist für diese Phase des Experimentes A1 der temperaturabhängige Konzentrationsverlauf in Abb. 9.2 durch eine senkrechte Linie dargestellt, die mit dem Pfeil 3 gekennzeichnet ist. Bis herab zur tiefsten Temperatur von -133.7 °C (nicht im Bild) wurde keine Konzentrationsveränderung des Tröpfchens detektiert. Bei Temperaturen unter -109 °C wurden vorübergehend Anzeichen für die Bildung eines Kristallkeims im Tröpfchen beobachtet, der jedoch nicht zur vollständigen Kristallisation des Tröpfchens führte. Mehr Informationen dazu werden weiter unten im Abschnitt 9.6.1 gegeben.

Die letzte MDR bei Abkühlung wurde kurz oberhalb des späteren Schmelzpunktes beobachtet. Dabei handelt es sich höchstwahrscheinlich um einen Zufall. Im Kontrollexperiment A2 veränderten sich in der Abkühlphase Durchmesser und Konzentration auch noch unterhalb der Temperatur des späteren (zu A1 fast identischen) Schmelzpunktes. Der Konzentrationsverlauf des Experimentes A2 ist in der Abbildung 9.3 zum Vergleich dargestellt.

9.4.4. Abschnitt 4: Kristallisation und Aufwärmen bis zum Schmelzpunkt

Beim Aufwärmen der Fallenkammer kristallisierte das Tröpfchen bei einer Temperatur von -104.9 °C (Punkt K in Abb. 9.1). Vorher wurden in diesem durch den Pfeil 4 in Abb. 9.2 markierten ersten Teil der Aufwärmphase keine MDRs beobachtet. Die zur Bestimmung von Konzentrationsänderungen genutzten Methoden basieren auf der Auswertung der Mie-Streuung und sind daher nur auf das flüssige Tröpfchen anwendbar. Der kristallisierte Partikel ist nicht mehr sphärisch, und er beinhaltet mit hoher Wahrscheinlichkeit Korngrenzen im Volumen, die zu einem inhomogenen Brechungsindex führen. Somit liegt er nicht mehr im Gültigkeitsbereich der Mie-Theorie.

Aus diesem Grund können Änderungen des Durchmessers und damit der Konzentration mit den Streulichtmethoden nur am flüssigen Tröpfchen verfolgt werden. Es stehen jedoch weitere Informationsquellen zur Verfügung. Beim Phasenübergang flüssig \rightarrow fest war keine Korrektur der Fallenspannungen erforderlich. Das spricht dafür, daß

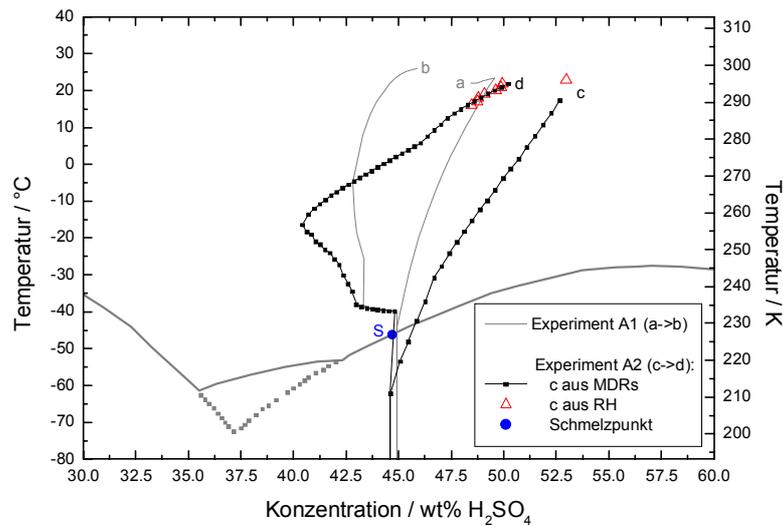


Abbildung 9.3: Vergleich der Experimente A1 und A2: temperaturabhängige Konzentrationen im Phasendiagramm. Graue Kurve (a \rightarrow b): Experiment A1, Konzentrationen aus MDRs, siehe Abb. 9.2. Schwarze Kurve mit Quadraten (c \rightarrow d): Experiment A2, Konzentrationen aus MDRs. Dreiecke: Experiment A2, Konzentrationen aus relativer Luftfeuchte (RH). Punkt S: Experiment A2, Schmelzpunkt.

sich die Konzentration des Tröpfchens beim Phasenübergang und bis zum Schmelzen höchstens minimal veränderte.

9.4.5. Abschnitt 5: Schmelzen und weitere Erwärmung

Bei einer Temperatur von -45.4 °C schmolz das kristallisierte Tröpfchen wieder. Dieser Phasenübergang machte sich zuerst im Mie-Streubild durch eine deutliche Abnahme der Intensität bemerkbar. Der Schmelzpunkt ist in Abb. 9.2 durch den Punkt S auf der SAT-Schmelzkurve markiert.

Wie aus der Abbildung weiter hervorgeht, blieb die Konzentration des Tröpfchens auch über den Schmelzpunkt hinaus noch eine Weile konstant. Der Schmelzvorgang dauerte etwa 9.5 Minuten. Nachdem das Tröpfchen wieder vollständig flüssig war, durchlief es in rascher Folge acht Resonanzen der Mie-Streuung (MDRs). Diese zeigen eine Zunahme des Durchmessers, also eine Abnahme der Konzentration an. Dieses Verhalten wiederholte sich im Kontrollexperiment A2 in fast exakt der gleichen Weise (siehe Abb. 9.3).

Im weiteren Ablauf (Pfeil 5 in Abb. 9.2) nahm das Tröpfchen bis etwa -5 °C erst weiter Wasser auf, gab es dann aber wieder ab. Dadurch nahm seine Konzentration an H_2SO_4 wieder zu. Bis zum Erreichen der Endtemperatur von 26 °C stieg die Konzentration im Tröpfchen auf etwa 46 wt%. Aus der Abbildung 9.2 geht deutlich hervor, daß sich beim Aufwärmen insgesamt geringere Konzentrationen einstellten als bei den gleichen Temperaturen in der Abkühlphase. Auch dies wiederholte sich im Kontrollexperiment A2, der Konzentrationsunterschied war dort sogar noch ausgeprägter (Abb. 9.3).

Offenbar hing das Angebot an freiem Wasserdampf in der Kammer nicht nur von der momentanen Temperatur, sondern vielmehr von den Änderungsraten der Temperatur ab. Der Wasserdampf wurde nicht im gleichen Maße beim Abkühlen an der Kammerwand gebunden, wie er beim Aufwärmen freigesetzt wurde. Man beachte in diesem Zusammenhang auch den Zeitverlauf der Temperatur $T(t)$, der in Abb. 9.1 dargestellt wurde.

9.5. Experiment A1: Auswertung der Raman-Spektren

Nachdem in den beiden vorangegangenen Abschnitten 9.3 und 9.4 der Temperatur- und der Konzentrationsverlauf des Tröpfchens im Experiment A1 beschrieben wurden, werden jetzt erste Resultate der Raman-spektroskopischen Beobachtung dargestellt. Dieser Abschnitt beschränkt sich auf Angaben zu den Raman-Spektren des flüssigen Tröpfchens. Dabei werden die wesentlichen Aspekte der Methode zur Anpassung von Gauß-Profilen an die Linien der beobachteten Spektren erläutert. Spektrale Signaturen der beobachteten Phasenübergänge werden im Abschnitt 9.7 gesondert beschrieben.

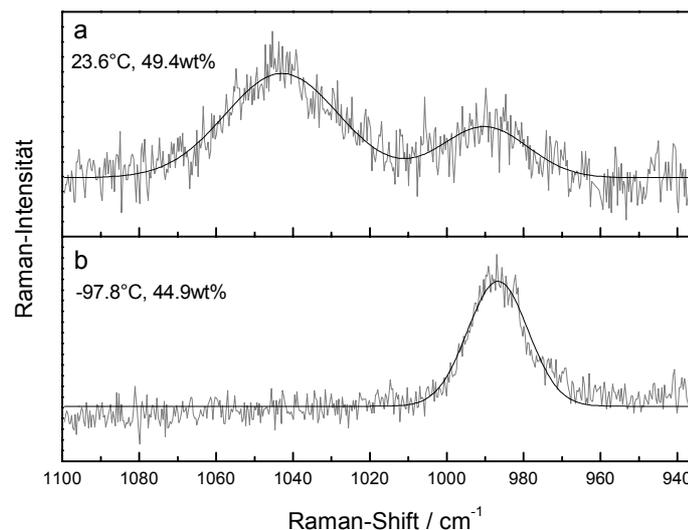


Abbildung 9.4: Experiment A1: Beispielspektren (grau) des flüssigen Tröpfchens kurz vor (a) bzw. in der Abkühlphase (b), aufgenommen bei den angegebenen Temperaturen und Konzentrationen, mit angepaßten Gauß-Profilen (schwarz). a: Zwei Linien (links: HSO_4^- , rechts: SO_4^{2-}). b: Eine Linie (SO_4^{2-}).

Die Abbildung 9.4 zeigt zwei Spektren (graue Kurven) des levitierten Tröpfchens, die kurz vor (a) bzw. während der Abkühlphase (b) des Experiments A1 aufgenommen wurden. Alle in dieser Arbeit gezeigten Raman-Spektren sind Stokes-Raman-Spektren. Der allgemeinen Konvention folgend werden sie auf einer Skala mit von links nach rechts abnehmendem Raman-Shift dargestellt. Diese Darstellungsform entspricht einer von links nach rechts zunehmenden (absoluten) Energie der Streustrahlung. Die Spektren des Experiments A1 umfaßten den Spektralbereich von 936 cm^{-1} bis 1100 cm^{-1}

und wurden durchgehend mit einer Belichtungszeit von je 10 s aufgenommen. Der Spektralbereich wurde während des Experiments nicht verändert.

Das Spektrum in Abbildung 9.4a (graue Kurve) wurde kurz vor Beginn der Abkühlphase bei einer Temperatur von 23.6 °C aufgenommen. Es besteht im erfaßten Spektralbereich aus zwei Raman-Linien, einer breiten bei etwa 1043 cm⁻¹ und einer schmalen bei 988 cm⁻¹. Die erstgenannte und intensivere Linie wird durch die symmetrische Streckschwingung $\nu_1(A_1)$ des Ions HSO₄⁻ hervorgerufen (siehe Abschnitt 7.2). Die zweite, etwas schwächere Linie stammt von der symmetrischen Streckschwingung $\nu_1(A_1)$ des Ions SO₄²⁻ (Abschnitt 7.1). Schwefelsäure dissoziiert in wässriger Lösung in diese beiden Ionen.

Die schwarze Kurve in Abbildung 9.4a zeigt eine an das Spektrum angepaßte Kurve. Die Fitfunktion bestand aus zwei Gauß-Kurven. Sie beschreibt das Spektrum offensichtlich recht gut. Reine Gauß-Profile waren im allgemeinen gut zur Anpassung an Raman-Linien flüssiger Tröpfchen geeignet. Bei tiefen Temperaturen näherte sich die Linienform ein wenig dem Lorentz-Profil an, das bei gleicher Höhe und Breite eine weiter auslaufende Basis als ein Gauß-Profil hat. Dies ist in Abbildung 9.4b ansatzweise zu erkennen. Für die Bestimmung der Linienpositionen und -breiten ist die Wahl der Linienform jedoch unerheblich. Die sehr schmalen Linien der festen Partikel wurden häufig besser durch Lorentz-Profile erfaßt. Dies wird weiter unten im Abschnitt 9.8 ausführlich erläutert. Bezüglich der Linienform sei auch auf den Abschnitt 7.5.2 verwiesen.

Die an das Spektrum in Abbildung 9.4a angepaßte Fitfunktion hatte sieben Parameter. Davon entfiel einer auf den als konstant angenommenen additiven Untergrund und je drei auf die beiden Gauß-Profile. Die einzelne Gauß-Linie wird beschrieben durch

$$I(\bar{\nu}) = A \exp\left(-\frac{(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)^2}{2\sigma^2}\right). \quad (9.1)$$

Darin ist $I(\bar{\nu})$ die Intensität beim Raman-Shift $\bar{\nu}$, A die Amplitude und $\bar{\nu}_0$ die Position des Maximums. Die volle Breite bei halbem Maximalwert der Gauß-Kurve (FWHM) ist gegeben durch $FWHM = 2\sigma \sqrt{2 \ln 2}$. Für die Fläche F unter der Gauß-Kurve gilt

$$F = \int_{-\infty}^{+\infty} A \exp\left(-\frac{(\bar{\nu} - \bar{\nu}_0)^2}{2\sigma^2}\right) d\bar{\nu} = \sqrt{2\pi}\sigma A. \quad (9.2)$$

Alle im folgenden angegebenen Flächen unter Raman-Linien des flüssigen Tröpfchens wurden nach der Gleichung (9.2) aus den Parametern σ und A der angepaßten Gauß-Kurven berechnet. Entsprechende Ausdrücke für das Lorentz-Profil wurden für die Spektren des festen Partikels verwendet.

9.5.1. Peakflächenverhältnisse: Temperaturabhängiger Dissoziationsgrad

Im Abschnitt 7.5.1 wurde erläutert, daß die Flächen unter den beiden beobachteten Raman-Linien direkt proportional zu den Stoffmengen der zuzuordnenden Ionen sind. Das Flächenverhältnis gibt also Aufschluß über das Verhältnis der Mengen, in denen die beiden Ionen gerade vorliegen³. Da die Ionen HSO₄⁻ und SO₄²⁻ die beiden Dissoziationsstufen der Schwefelsäure darstellen, ist ihr Mengenverhältnis ein Maß für den

³Zur Berechnung absoluter Stoffmengen wäre die Kenntnis der molaren Streukoeffizienten erforderlich, die im vorliegenden Fall nicht gegeben ist.

Dissoziationsgrad der untersuchten Lösung. Wie im Abschnitt 7.5.1 gezeigt wurde, hängt der Dissoziationsgrad vom pH-Wert, also letztlich von der Konzentration der Lösung ab.

Darüber hinaus ist der Dissoziationsgrad eine Funktion der Temperatur (Abschnitt 7.5.4). Diesen Effekt zeigt auch ein Vergleich des in Abbildung 9.4a gezeigten Spektrums bei Raumtemperatur mit dem Spektrum in Teilbild b. Letzteres wurde bei einer Temperatur von -97.8 °C aufgenommen. Es besteht nur aus der Linie des Ions SO_4^{2-} , die Linie von HSO_4^- ist nicht mehr zu sehen. An Spektren wie dieses wurde nur ein einzelnes Gauß-Profil angepaßt (schwarze Kurve). Bis auf einen ganz leicht abfallenden Untergrund⁴ wird auch dieses Spektrum durch die Fitfunktion in seinen wesentlichen Merkmalen gut erfaßt (s. o.).

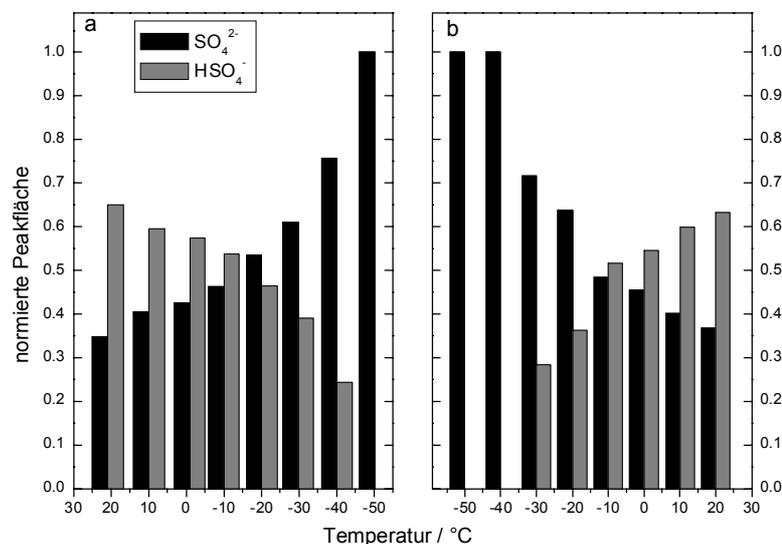


Abbildung 9.5: Experiment A1: Normierte Flächen unter den Raman-Peaks der Ionen SO_4^{2-} (schwarz) und HSO_4^- (grau) als Funktion der Temperatur. a: bei Abkühlung. b: in der Aufwärmphase. Der feste Partikel schmolz bei -45.4 °C .

Die HSO_4^- -Linie verlor beim Abkühlen des Tröpfchens stetig an Intensität und verschwand bei Temperaturen unter -45 °C schließlich ganz. Dies zeigt, daß die H_2SO_4 -Lösung im Tröpfchen bei tiefen Temperaturen vollständig dissoziierte. Diese Beobachtung steht im Einklang mit Ergebnissen anderer Gruppen (z.B. [Kanno, 1990]). Das direkte Flächenverhältnis der Linien veränderte sich im Experiment A1 bei abnehmender Temperatur in sehr ähnlicher Weise wie in einem Experiment an 30 wt% H_2SO_4 von Tomikawa und Kanno (Abb. 7.9 links, Seite 155, [Tomikawa und Kanno, 1998]). Eine von Martin et al. veröffentlichte thermodynamische Berechnung des Sulfatanteils (Abb. 6.17, Seite 141, [Martin et al., 1997]) gibt diesen Anteil hingegen ganz offensichtlich nicht richtig wieder.

Zur Verdeutlichung der temperaturabhängigen Dissoziation zeigt die Abbildung 9.5 normierte Flächen unter den Raman-Peaks als Funktion der Temperatur bei Abkühlung

⁴Die Steigung des linearen Untergrundes wurde bei der Auswertung der Spektren des festen Partikels berücksichtigt, da dort die Anpassungsergebnisse durch den abfallenden Untergrund beeinflusst wurden.

(a) und während der Aufwärmphase (b) des Experiments A1. In Schritten von etwa $10\text{ }^\circ\text{C}$ geben die Säulen die normierten Flächen unter den Raman-Peaks der beiden Ionen an. Die Normierung der Einzelflächen auf deren Summe war notwendig, um Effekte der elastischen Lichtstreuung zu entfernen. Die absoluten, also nicht-normierten Flächen hingen zusätzlich von der jeweiligen Intensität der Anregungsstrahlung ab, die durch die Resonanzen der elastischen Lichtstreuung moduliert wurde (Input-MDRs). Diese Modulation beeinträchtigte die Vergleichbarkeit von Peakflächen aus Spektren, die zu unterschiedlichen Zeiten aufgenommen wurden. Der Kehrwert der Summe der Flächen erwies sich als geeigneter Normierungsfaktor zur Lösung dieses Problems.

Wie an den schwarzen Säulen in Abbildung 9.5a abzulesen ist, nahm die Fläche unter dem SO_4^{2-} -Peak relativ zur HSO_4^- -Linie bei Abkühlung erst wenig, dann stärker zu. Der umgekehrte Effekt wurde in der Aufwärmphase beobachtet (Abb. 9.5b). Dabei trat scheinbar eine Art Hysterese auf, d.h. die gleichen Flächenverhältnisse wurden beim Aufwärmen bei höheren Temperaturen beobachtet als beim Abkühlen. Zum Teil entsteht dieser Eindruck dadurch, daß das feste Tröpfchen erst bei einer Temperatur von $-45.4\text{ }^\circ\text{C}$ zu schmelzen begann. Der Schmelzvorgang war bei einer Kammertemperatur von etwa $-40\text{ }^\circ\text{C}$ beendet. Erst dann konnte sich das der Temperatur entsprechende Dissoziationsgleichgewicht wieder einstellen. Je weiter die Temperatur nach dem Schmelzen anstieg, desto mehr glichen die normierten Peakflächen wieder denen, die bei den gleichen Temperaturen in der Abkühlphase beobachtet wurden.

9.5.2. Linienpositionen im flüssigen Tröpfchen: Geringe Temperaturabhängigkeit

Die Abbildung 9.6 zeigt die Temperaturabhängigkeiten der Linienpositionen der beiden Ionen für das Experiment A1. Dabei wurden für beide Linien Daten aus der Abkühl- sowie aus der Aufwärmphase, jedoch ausschließlich vom flüssigen Tröpfchen, berücksichtigt. Die Anpassung zweier Gauß-Profile an die Spektren war sowohl beim Abkühlen als auch in der Aufwärmphase nur bei Temperaturen oberhalb von $-40.5\text{ }^\circ\text{C}$ sinnvoll. Bei tieferen Temperaturen war nur noch die Sulfatlinie (SO_4^{2-}) vorhanden (s. o.).

Dementsprechend zerfällt die Abbildung 9.6 bei $-40.5\text{ }^\circ\text{C}$ in zwei Teile. Oberhalb dieser Temperatur streuen die Positionen beider Linien deutlich um in etwa konstante Mittelwerte. Nahezu konstante Linienpositionen stehen im Einklang mit Ergebnissen von Tomikawa und Kanno. Diese Autoren geben Daten zur Temperaturabhängigkeit der Linienpositionen in $30\text{ wt}\%$ H_2SO_4 an ([Tomikawa und Kanno, 1998]), welche bereits in Abb. 7.9 rechts (Seite 155) gezeigt wurden. Die Werte für die Sulfatlinie sind dort mit ν_1 und die für die Hydrogensulfatlinie mit ν_s bezeichnet. Bis auf eine minimale Abnahme der Position der HSO_4^- -Linie fanden auch Tomikawa und Kanno konstante Linienpositionen bei abnehmender Temperatur.

Im Experiment A1 nahm die Streuung der Position der SO_4^{2-} -Linie bei sinkender Temperatur deutlich ab (Abb. 9.6b), während die Streuung der Position der HSO_4^- -Linie gleichzeitig etwas zunahm (Teilbild a). Dies hat zwei Gründe. Zum einen ist die Position einer Linie umso genauer zu bestimmen, je dominanter sie ist und je weniger sie sich mit der anderen Linie überschneidet. Zum anderen traten im oberen Temperaturbereich wegen des zunehmenden Durchmessers des Tröpfchens viele Resonanzen (MDRs) auf (siehe schwarze Quadrate in Abb. 9.2). Insbesondere die Output-Resonanzen beeinflussten die durch Anpassung von Gauß-Profilen bestimmten Linienpositionen, da sich

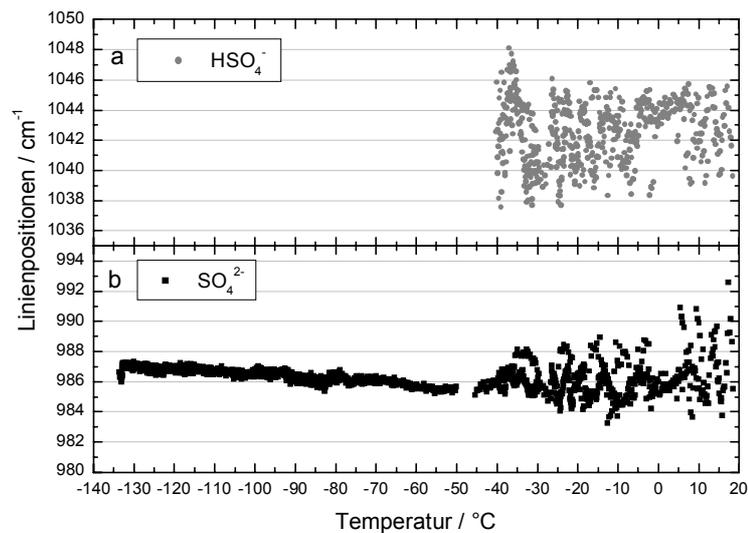


Abbildung 9.6: *Experiment A1: Spektrale Positionen der Raman-Linien des flüssigen Tröpfchens als Funktion der Temperatur. a: HSO₄⁻. b: SO₄²⁻. Der Abbildung liegen insgesamt 2834 Spektren zugrunde.*

ihre spektralen Positionen bei Änderungen des Durchmessers über die Raman-Linien hinweg verschoben (siehe nächster Abschnitt).

Unterhalb von -40.5 °C war nur noch die Sulfatlinie deutlich zu erkennen. Daher wurde im unteren Temperaturbereich eine einzelne Gauß-Kurve an die Spektren angepaßt. Die Daten in diesem Temperaturbereich stammen ausschließlich aus der Abkühlphase des Experiments. Die Streuung der Position des SO₄²⁻-Peaks war unterhalb von -40.5 °C sehr viel geringer, wie aus Abb. 9.6b hervorgeht. Man erkennt einen leichten Trend der Position zu höheren Raman-Shifts. Im Bereich bis -132 °C verschiebt sich die Linienposition um maximal 2 cm^{-1} . Dies ist wahrscheinlich ein echter Temperatureffekt, denn zwei erkennbare Output-MDRs im Bereich der Sulfatlinie, die das Fitresultat beeinflussen, verfälschten praktisch nur die Breite der Sulfatlinie etwas (s. u.). Unterhalb von -80 °C blieben diese Output-MDRs spektral konstant.

Die plötzliche Verschiebung der Position der SO₄²⁻-Linie bei den tiefsten Temperaturen in Abb. 9.6b ($< -132\text{ °C}$) wurde durch einen Kristallkeim im Tröpfchen verursacht. Mehr Informationen dazu werden weiter unten im Rahmen der Beschreibung der Phasenübergänge gegeben.

9.5.3. Linienbreiten im flüssigen Tröpfchen: Deutliche Temperaturabhängigkeit der Sulfatlinie

In der Abbildung 9.7 sind die spektralen Breiten der Linien des flüssigen Tröpfchens über der Temperatur dargestellt. Alle gezeigten Daten zu Linienbreiten der angepaßten Profile enthalten die Größe FWHM, also deren volle Breite bei halbem Maximalwert. Ebenso wie die Abbildung 9.6 und aus denselben Gründen zerfällt auch die Abbildung 9.7 bei -40.5 °C in zwei Temperaturbereiche. Ebenfalls aus denselben Gründen wie die Positionen streuten die Breiten im oberen Temperaturbereich deutlich mehr als im unteren. Insbesondere das Auftreten von Output-MDRs führte dort zu einer starken

Streuung der Linienbreiten. Nach dem Schmelzen des Partikels in der Aufwärmphase machte dieser Effekt eine Auswertung der Linienbreiten unmöglich. Die in Abbildung 9.7 dargestellten Werte stammen deshalb ausschließlich aus der Abkühlphase des Experiments A1. Sie wurden außerdem über je acht Spektren gemittelt. Der Effekt der scheinbaren Linienverbreiterung durch MDRs wird am Ende dieses Abschnitts erklärt, und zwar am Beispiel der Daten, die in Abbildung 9.7 durch das Rechteck markiert sind.

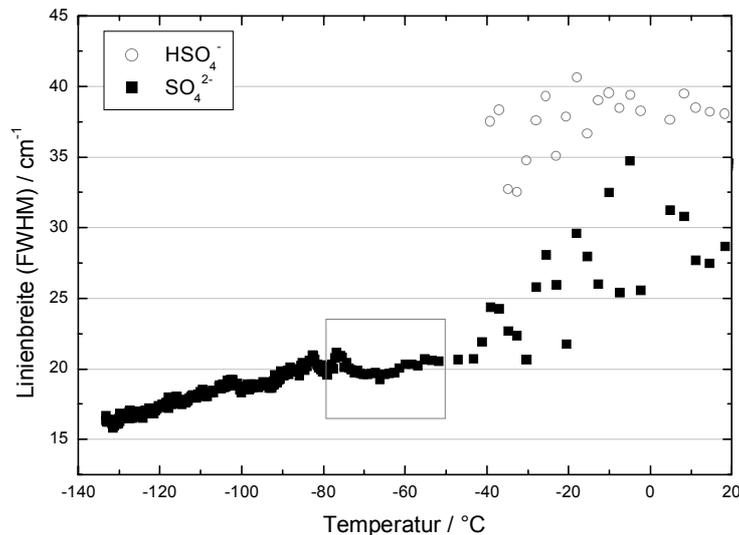


Abbildung 9.7: *Experiment A1: Spektrale Breiten (FWHM) der Raman-Linien des flüssigen Tröpfchens in der Abkühlphase als Funktion der Temperatur (gemittelt über je 8 Spektren). Schwarze Quadrate: SO_4^{2-} . Graue Kreise: HSO_4^- . Das graue Rechteck im Bereich $T = -50\text{ °C} \dots -80\text{ °C}$ markiert einen Ausschnitt, der in Abb. 9.8 vergrößert dargestellt ist.*

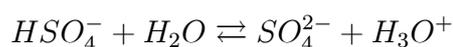
Im oberen Temperaturbereich ist bei der Breite der HSO_4^- -Linie (graue Kreise) keine signifikante Tendenz zu erkennen. Die Werte lagen im Mittel bei ca. 38 cm^{-1} . Hingegen nahm die Breite der Sulfatlinie (schwarze Quadrate) mit abnehmender Temperatur eindeutig ab. Im oberen Temperaturbereich war die Streuung zwar aus den genannten Gründen recht groß, sie verdeckte aber den Trend zu geringeren Linienbreiten bei sinkender Temperatur nicht und wurde dabei deutlich geringer. Im unteren Temperaturbereich streute die Breite der SO_4^{2-} -Linie ebenso wie ihre Position nur sehr wenig. Die vorübergehende scheinbare Abnahme der Sulfatlinienbreite zwischen -50 °C und -80 °C ist ein durch Output-MDRs verursachtes Artefakt (s. u.). Unterhalb von -80 °C sank die Breite eindeutig von 21 cm^{-1} auf 16 cm^{-1} . Bei Raumtemperatur hatte die Breite im Mittel noch etwa 30 cm^{-1} betragen.

Als Gründe für die abnehmende Linienbreite bei sinkender Temperatur kommen prinzipiell mehrere Effekte in Frage. Im Abschnitt 7.5.2 wurden die wesentlichen Prozesse genannt, die zur Verbreiterung der Spektrallinien führen: Doppler-, Stoß- und Lebensdauererweiterung. Sowohl die Doppler- als auch die Stoßverbreiterung werden bei sinkender Temperatur kleiner, da sie von der kinetischen Energie der Moleküle abhängen. Die Temperaturabhängigkeit der Lebensdauererweiterung wird vom jeweiligen System bestimmt (s. u.).

Die drei genannten Prozesse laufen nebeneinander ab, führen aber zu deutlich unterschiedlich großen Linienverbreiterungen. Die Doppler-Verbreiterung ist bei Raumtemperatur gegenüber der Stoßverbreiterung vernachlässigbar klein. Die Stoßverbreiterung führt bei Raumtemperatur zu Linienbreiten von etwa 10 cm^{-1} (w_0 , s. u.). Das ist signifikant weniger als die bei Raumtemperatur beobachtete Breite der Sulfatlinie von etwa 30 cm^{-1} . Daher ist anzunehmen, daß die im Experiment gemessenen Linienbreiten zum großen Teil auf die Lebensdauererbreiterung zurückzuführen sind.

Neben den drei aufgezählten Prozessen sind weitere Effekte möglich, die die Raman-Linien verbreitert haben könnten. Ein denkbarer direkter Einfluß der zunehmenden Viskosität (Abschnitt 6.4) des gekühlten Tröpfchens auf die Breite der Raman-Linien kann mit einiger Sicherheit ausgeschlossen werden. In pH-neutralen Ammoniumsulfatlösungen mit Viskositäten zwischen 2 cP und 500 cP⁵ wurde für die Streckschwingungslinie des Sulfations keine solche Abhängigkeit gefunden ([Irish und Meatherall, 1971]). Dieses Ergebnis entspricht insofern der Erwartung, als der Einfluß der viskosen Reibung auf die totalsymmetrische Streckschwingung des tetraedrischen Ions SO_4^{2-} mit isotropem Polarisierbarkeitstensor gering sein sollte. Die hohe Viskosität schränkt eher die Rotationsbewegung des Ions als seine inneren Schwingungen ein. Bei Raumtemperatur ist die Sulfatlinie in Ammoniumsulfatlösungen nach Irish und Meatherall $w_0 = 14.5 \text{ cm}^{-1}$ breit⁶. In diesen Lösungen hängt die Linienbreite auch nicht von der Sulfatkonzentration ab ([Irish und Chen, 1970]).

Übertragen auf die experimentellen Befunde bedeutet dies, daß neben der Lebensdauererbreiterung wahrscheinlich keine weiteren Effekte die Linienbreiten direkt und signifikant beeinflußt haben. Nach Gleichung (7.3) (Seite 150) ist die Lebensdauererbreiterung $w - w_0$ umgekehrt proportional zur Lebensdauer τ des entsprechenden Moleküls oder Ions. Dabei ist mit w die gemessene Linienbreite bezeichnet und mit w_0 die Linienbreite, die sich ohne den Prozeß ergäbe, welcher die Lebensdauer der Ionen verkürzt. Im Experiment wurde die Lebensdauer der Sulfationen in der Lösung durch die Dissoziationsreaktion



begrenzt. Wie aus den Raman-Spektren eindeutig hervorgeht, lag das Gleichgewicht dieser Reaktion bei tiefen Temperaturen nahezu vollständig auf der rechten Seite, denn es wurde kein Hydrogensulfat (HSO_4^-) mehr beobachtet (Abb. 9.5). Die Protonierung von Sulfationen wird sicherlich nicht ganz aufgehört haben. Sie fand aber nur noch in so geringem Maße statt, daß Hydrogensulfatmengen unterhalb der Nachweisgrenze des Experiments vorlagen.

Die wesentliche Ursache der beobachteten Abnahme der Sulfatlinienbreite bei Senkung der Temperatur ist also die durch Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes immer geringer werdende Lebensdauererbreiterung. Diese Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten von SO_4^{2-} erhöhte die Lebensdauer dieser Ionen mit abnehmender Temperatur deutlich. Deshalb wurde der Beitrag der Lebensdauererbreiterung zur Linienbreite immer kleiner (siehe Gl. (7.3)). Ein zusätzlicher, kleinerer Effekt in der

⁵Die Viskosität der Lösung in den unterkühlten Tröpfchen der hier dargestellten Experimente war zwar bei tiefen Temperaturen um viele Zehnerpotenzen größer. Es wird aber dennoch davon ausgegangen, daß auch diese hohen Viskositäten keinen direkten Einfluß auf die Linienbreiten hatten.

⁶Dieser Wert ist wahrscheinlich noch zu groß. Siehe dazu die Diskussion der Abb. 7.6 (Seite 151).

gleichen Richtung durch Abnahme der Stoßverbreiterung bei Abkühlung ist wahrscheinlich vorhanden.

Ein indirekter Einfluß der Viskosität auf die Lebensdauererweiterung könnte dadurch entstanden sein, daß alle Diffusionsprozesse im Tröpfchen durch die hohen Viskositäten bei tiefen Temperaturen verlangsamt wurden. Dies hätte sich besonders dann auswirken müssen, wenn dadurch das Zusammentreffen der jeweiligen Partner der Dissoziationsreaktion erschwert worden wäre. Da aber in einer Schwefelsäurelösung der Konzentration 45 wt% etwa sechsmal soviel Wasser vorliegt wie Sulfat und Hydrogensulfat zusammen, ist ein solcher indirekter Effekt wahrscheinlich auszuschließen.

Die "ungestörte" Linienbreite w_0 ist in den vorliegenden Experimenten nicht zugänglich. Wie in Abb. 9.7 abzulesen ist, wurde die Sulfatlinie bei sinkender Temperatur immer schmaler. Bis zu den tiefsten Temperaturen des Experiments ist keine signifikante Abschwächung dieser Temperaturabhängigkeit auszumachen, die eine Abschätzung der "ungestörten" Linienbreite erlauben würde. Eine Ableitung von Ionen-Lebensdauern aus den gemessenen Linienbreiten nach Gleichung (7.3) ist deshalb leider nicht möglich. Etwas mehr Information wird dennoch aus den Linienbreiten im flüssigen Tröpfchen zu ziehen sein, wenn diese im Abschnitt 9.8 mit den Linienbreiten im festen Partikel verglichen werden.

Scheinbare Linienverbreiterung durch Output-MDRs

Output-MDRs führen bei der Anpassung von Gauß-Profilen an die Raman-Linien unter Umständen zu scheinbar breiteren Linien. So wurde zum Beispiel die scheinbare vorübergehende Abnahme der Breite der Sulfatlinie im Temperaturbereich von -50 °C bis -80 °C (in Abb. 9.7 markiert durch das graue Rechteck) durch zwei Output-MDRs verursacht, deren spektrale Positionen sich verschoben. Die Abbildung 9.8a zeigt die ungeglätteten Linienbreiten aus dem markierten Bereich der Abb. 9.7 zusammen mit einem Ausschnitt der Spektren dieses Temperaturbereichs (unteres Teilbild b) als Funktion der Temperatur. Die Spektren wurde dabei durch eine lineare Grauskala dargestellt. Die einzelnen Spektren entsprechen den Spalten des Teilbildes b. Für diese Darstellung wurden die Spektren zweifach bearbeitet. Zum einen wurde in jedem Spektrum der jeweils minimale Intensitätswert abgezogen, um alle Spektren besser auf einer Grauwertskala abbilden zu können. Zum anderen wurden die Spektren im Experiment bei nicht linear abnehmender Temperatur ausgenommen. Für die Abbildung 9.8b wurden die Temperaturen linear interpoliert.

Die Pfeile an der Abbildung 9.8b markieren Anfangs- und Endpositionen zweier Output-MDRs im Bereich der Sulfatlinie. Die Sulfatlinie selbst ist an dem dunklen horizontalen Balken um etwa 986 cm^{-1} zu erkennen. Entsprechend dem zeitlichen Ablauf des Experiments ist die Abbildung 9.8 von rechts nach links zu lesen. In dieser Richtung betrachtet verschob sich die untere Output-MDR aus der Flanke der Sulfatlinie heraus, während sich die Position der oberen Output-MDR dem Maximum der Sulfatlinie näherte. Dadurch erschien die Linie bei der Anpassung von Gauß-Profilen zunehmend schmaler, wie aus dem Teilbild a zu ersehen ist.

Dort ist weiter abzulesen, daß unterhalb von etwa -70 °C die Breiten der angepaßten Gauß-Profile wieder zunahm, obwohl sich die Positionen der beiden Output-Resonanzen kaum noch veränderten (siehe unteres Teilbild). Hier wirkte sich ein zweiter Effekt aus, nämlich eine langsam ansteigende Intensität des elastischen Streulichtes.

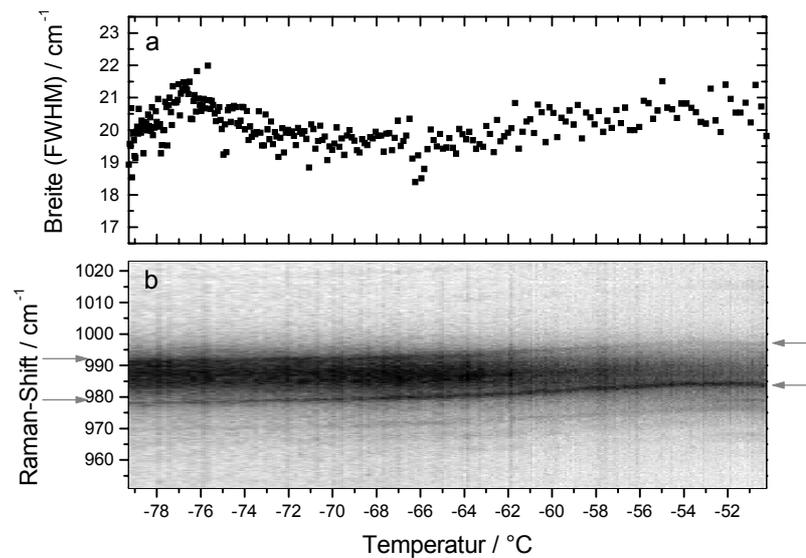


Abbildung 9.8: *Experiment A1: Auswirkung von Output-MDRs auf die Linienbreite.* a: *Linienbreiten (SO_4^{2-}) der angepaßten Gauß-Kurven. Ausschnitt aus Abb. 9.7 (dort durch Rechteck eingerahmt), jedoch ungeglättete Originaldaten.* b: *Ausschnitt aus den Raman-Spektren. Die Pfeile markieren Anfangs- und Endpositionen zweier Output-MDRs. Erläuterungen im Text.*

Das Tröpfchen näherte sich einer Input-MDR der senkrechten polarisierten Streustrahlung, die im Experiment die Anregungsstrahlung für den Raman-Effekt darstellte. Bei $-76,7\text{ °C}$ erreichte das senkrecht polarisierte Streulicht ein breites Maximum. Bei dieser Temperatur erreichten auch die angepaßten Breiten die lokal höchsten Werte. Diese Kopplung ist zu erklären durch eine Verstärkung sowohl der Output-MDRs als auch des Rauschanteils in den Spektren bei zunehmender Anregungsstrahlung im Tröpfchen, die insgesamt zu breiter erscheinenden Linien führt.

Unterhalb von $-79,3\text{ °C}$ (nicht mehr im Bild) wurde die Leistung des Anregungslasers reduziert, wodurch die beschriebenen störenden Effekte weitgehend unterdrückt wurden. Die bei tieferen Temperaturen bestimmten Breiten der Sulfatlinie wurden bis zur Bildung des ersten Kristallkeimes (s.o.) zwar noch von den Output-MDRs beeinflusst, aber alle in der gleichen Weise.

9.5.4. Beeinflußte der Laserstrahl die Partikeltemperatur?

Das flüssige Tröpfchen bzw. der feste Partikel wurden vom Strahl des Ar^+ -Lasers beleuchtet. Die eingestellte Laserleistung wurde im Verlauf des Experiments zwischen 115 mW und 250 mW variiert⁷. Der Strahl wurde auf eine Fläche von der Größenordnung der Querschnittsfläche des Partikels fokussiert. Durch die Fokussierung könnten prinzipiell am Ort des Partikels ausreichend hohe Leistungsdichten entstanden sein, um dessen Temperatur zu erhöhen.

⁷Die Leistung wurde direkt nach Austritt aus der Laserkavität gemessen und ist um die Transmissionsverluste an Spiegeln und Fenstern zu reduzieren.

Um zu überprüfen, ob ein Heizeffekt durch den Laser vorhanden war, wurde der Strahl in der Abkühlphase des Experiments A1 zweimal unterbrochen. Bei einer Kamertemperatur von etwa -100 °C wurde der Laserstrahl erst für 30 Sekunden und etwa drei Minuten später für weitere zwei Minuten vor dem Eintritt in die Fallenkammer blockiert. Die Abbildung 9.9 zeigt einen spektralen Ausschnitt aus den in dieser Phase des Experiments aufgezeichneten Spektren.

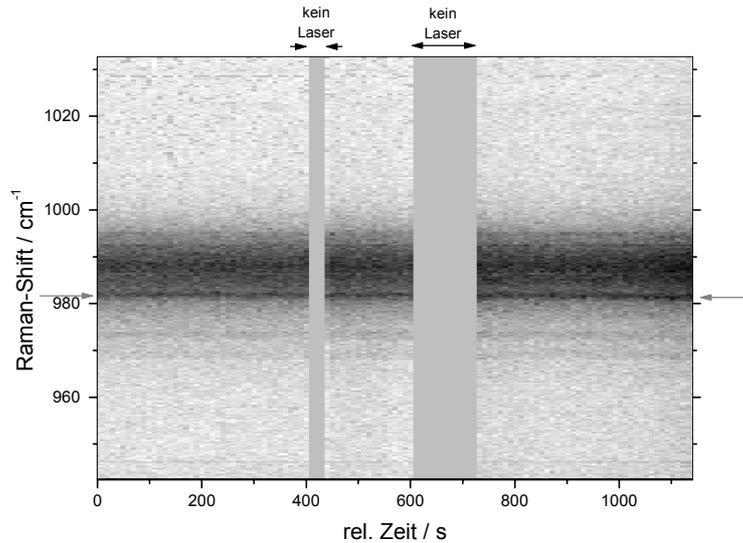


Abbildung 9.9: *Experiment A1: Zwei Laserabschaltungen im Bild der Raman-Spektren. Spektraler Ausschnitt im Bereich der Sulfat-Linie. Die Pfeile links und rechts markieren die unveränderte Position einer Output-MDR in der Flanke der Linie.*

Der dargestellte spektrale Ausschnitt ist um die Sulfatlinie des stark unterkühlten Tröpfchens zentriert. Die Linie ist an dem horizontal verlaufenden dunklen Balken zu erkennen. Die Temperatur der Fallenkammer fiel im abgebildeten Zeitabschnitt von -98.5 °C auf -102.0 °C . Die beiden senkrechten grauen Balken entstanden durch die Unterbrechungen des Laserstrahls.

In der Flanke der Sulfatlinie zu niedrigeren Raman-Shifts lag zu Beginn eine Output-MDR, deren Position von 981.8 cm^{-1} am linken Bildrand durch einen Pfeil markiert ist. Wie aus der Abbildung eindeutig hervorgeht, blieb die spektrale Position der Output-Resonanz völlig unverändert (siehe Pfeil rechts). Das ist gleichbedeutend mit einem konstanten Durchmesser und Brechungsindex des Tröpfchens⁸. Dies ist ein deutlicher Beweis dafür, daß zumindest bei den tiefen Temperaturen dieses Tests die Temperatur des Tröpfchens nicht durch den Laserstrahl erhöht wurde.

⁸Die theoretische Möglichkeit, daß Brechungsindex und Durchmesser gegenläufig gerade so verändert wurden, daß die MDR-Position scheinbar konstant blieb, ist so unwahrscheinlich, daß sie ausgeschlossen werden kann.

9.6. Experiment A1: Keimbildung und Phasenübergänge im Bild der Mie-Streuung

Im Experiment A1 bildete sich beim Abkühlen knapp unterhalb einer Temperatur von -109 °C offensichtlich ein fester Keim im untersuchten Tröpfchen. Die Entstehung eines festen Partikels im Tröpfchen äußerte sich durch strukturelle Fluktuationen im Mie-Streubild. Das regelmäßige Muster senkrechter Streifen (vgl. Abb. 2.16, Seite 43) wurde kurzfristig und vorübergehend durch eine zusätzliche Struktur gestört. Diese zusätzliche Struktur bestand aus etwa diagonal verlaufenden, sich bewegenden Streifen und überlagerte zuerst nur kleine Teile des Streubildes. Die Störungen des Streubildes wiederholten sich im weiteren Verlauf und wurden dabei stärker. In der Aufwärmphase wurde dann ein Phasenübergang flüssig \longleftrightarrow fest des ganzen Tröpfchens beobachtet. Während dieses Übergangs veränderte sich die Struktur des Streubildes weitgehend. In diesem Abschnitt werden die Einflüsse der Keimbildung und des ersten Phasenübergangs auf die elastische Lichtstreuung beschrieben und diskutiert.

9.6.1. Spuren der Keimbildung im Mie-Streubild

Die Intensität der Störungen im Streubild durch den festen Keim war anfangs sehr gering. Es war daher nicht möglich, den Effekt auf repräsentativen Einzelbildern festzuhalten. Man erkennt ihn jedoch recht gut im Signal der Mie-Streuintensitäten, die über die beiden erfaßten Ausschnitte (einer je Polarisationsrichtung) des Streubildes integriert wurden. Die Abbildung 9.10 zeigt dies anhand der winkelintegrierten Streuintensitäten, die als Funktion der Temperatur aufgetragen wurden. Das obere Teilbild (a) enthält Daten aus einem Zeitraum von 192.9 min während der Abkühlphase. Im unteren Teilbild (b) werden Streuintensitäten wiedergegeben, die beim Aufwärmen von Fallenkammer und Tröpfchen in einem Zeitraum von 128.5 min aufgezeichnet wurden. Die Streuintensitäten sind in beiden Teilbildern im gleichen Maßstab abgebildet. Die Richtungen der Temperaturskalen wurden so gewählt, daß beide Teilbilder dem zeitlichen Ablauf entsprechend von links nach rechts zu lesen sind. Der zeitliche Verlauf der Kammertemperatur wurde bereits durch die schwarze Kurve in Abb. 9.1 dargestellt (Seite 179).

In dem in Abbildung 9.10a dargestellten Teil der Abkühlphase war die Streuintensität im parallel polarisierten Kanal (untere, graue Kurve) bis auf die hier zu diskutierenden Störungen konstant. Die obere, schwarze Kurve gibt die Intensität des senkrecht polarisierten Streulichtes wieder, welche leicht abnahm. Die erste Störung des Streubildes durch einen festen Partikel im Tröpfchen bei etwa -109 °C ist durch den Pfeil 1 markiert. Man erkennt kleine Abweichungen der Streuintensitäten nach unten. Diese Intensitätsabnahmen sind gering, aber deutlich vom Rauschen zu unterscheiden. Ähnlich geringe Störungen traten im weiteren Verlauf häufig auf, bis zwischen -113 °C und -115 °C die erste stärkere Störung zu verzeichnen war. Noch heftigere Ereignisse traten zwischen -128 °C und -130 °C bzw. zwischen -132 °C und -134 °C auf. In den dazwischen liegenden, ruhigeren Phasen nahm die Größe der Intensitätsschwankungen insbesondere des senkrecht polarisierten Streulichtes nach jedem dieser Ereignisse zu.

Während dieser stärkeren Störungen war der Effekt auch in Einzelbildern deutlich erkennbar. Die Abbildung 9.11 zeigt als Beispiel Ausschnitte aus drei Streubildern (senkrechte Polarisation), die in der Abkühlphase bei einer Temperatur von ca. -128 °C

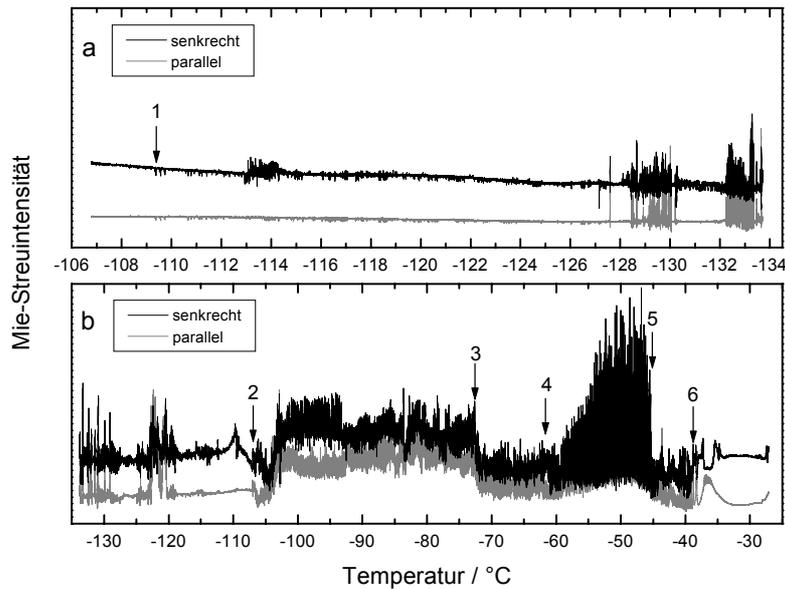


Abbildung 9.10: *Experiment A1: Winkelintegrierte Mie-Streuintensitäten als Funktion der Temperatur (a) beim Abkühlen und (b) beim Aufwärmen. Grau: parallele Polarisation. Schwarz: senkrechte Polarisation. Die Pfeile markieren folgende Ereignisse bzw. Temperaturen: 1: erster sichtbarer Keim, 2: Phasentübergang flüssig \rightarrow fest, 3: metastabiles Eutektikum SAT + Eis, 4: stabiles Eutektikum SAH + Eis, 5: Beginn des Schmelzens (Schmelzpunkt), 6: Ende des Schmelzens.*

in Abständen von je einer Sekunde aufgenommen wurden. Das linke und das rechte Bild zeigen beide das regelmäßige Muster vertikaler Streifen, welches nach der Mie-Theorie für ein sphärisches und homogenes Partikel erwartet wird. Im mittleren Teilbild ist hingegen die oben beschriebene zusätzliche Struktur zu sehen, die wie eine Überlagerung des Streubildes mit etwa diagonal verlaufenden hellen Streifen erscheint. Am deutlichsten ist diese noch schwache Zusatzstruktur links im mittleren Teilbild zu erkennen.

Zum Zeitpunkt der ersten erkennbaren Störung im Streubild war das flüssige Tröpfchen um etwa $64\text{ }^{\circ}\text{C}$ unterkühlt, denn der Schmelzpunkt nach der späteren Kristallisation lag bei $-45.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($45\text{ wt}\%$). Die Bildung einer festen Phase im untersuchten Tröpfchen war also aus thermodynamischer Sicht längst "überfällig". Als kristalline Phasen kommen mehrere Hydrate der Schwefelsäure (SAT, SAH, SAO, Abschnitt 6.1) sowie Eis in Frage. Nach der gängigen Modellvorstellung beginnt die Phasenneubildung mit der Entstehung eines sogenannten (kritischen) Keims dieser Phase (siehe Abschnitt 6.6). Der Übergang zu der geordneteren Phase ist aus entropischen Gründen zunächst ungünstig. Erst wenn das Molekülaggregat der festen Phase eine gewisse kritische Größe erreicht hat, ist sein weiteres Anwachsen mit einer Abnahme der Freien Energie des Systems verbunden. Im Fall von Eis in reinem Wasser besteht ein kritischer Keim aus wenigen hundert Molekülen ([Pruppacher und Klett, 1978], [Vortisch, 1998]). Die feste Phase hat mindestens lokal Kristallstruktur, auch wenn sie vielleicht nicht monokristallin ist.

Die Keimbildung ist ein stochastischer Prozeß und als solcher nicht eindeutig vorhersagbar. Die Nukleationstheorie kann nur Aussagen über Raten der Keimbildung

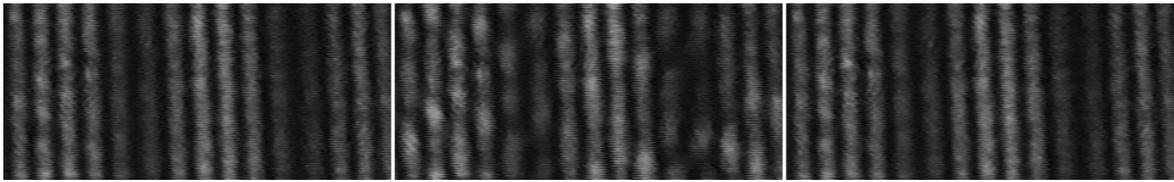


Abbildung 9.11: Störungen im Streubild durch einen (oder mehrere) Kristallkeime in der Abkühlphase des Experiments A1. Ausschnitte aus dem senkrecht polarisierten Streubild bei ca. $-128\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zeitlicher Abstand der Bilder: etwa eine Sekunde. Die Störungen sind im mittleren Teilbild zu erkennen.

machen. Die Konzentration des Tröpfchens von 45 wt% im Experiment A1 fällt in den Bereich um etwa 40 wt%, in dem experimentell besonders niedrige Nukleationsraten gefunden werden (vgl. Abb. 6.13, Seite 133). Die geringe Nukleationsrate spiegelt sich im Experiment in der starken Unterkühlbarkeit wider.

Das regelmäßige Streubild des flüssigen Tröpfchens, das durch die Mie-Theorie beschrieben wird, setzt einen sphärischen und homogenen Streuer voraus. Jede Verletzung von mindestens einer dieser Bedingungen führt zwingend zu einer Veränderung des Streubildes. Wie stark und in welcher Weise ein fester Partikel in einem flüssigen Tröpfchen dessen Streubild verändert, hängt von mehreren Faktoren ab. Neben den Größen- und Brechungsindexverhältnissen von Tröpfchen und Partikel wirken sich die Oberflächenstruktur des Partikels und seine Position im Tröpfchen auf Art und Stärke der Störung des Streubildes aus ([Bronk et al., 1993], [Videen et al., 1997], [Braun und Krieger, 2001]). Die Position ist insofern von Bedeutung, als die Mie-Streuung stärker auf Partikel in der Oberflächenschicht des Streuers als auf solche nahe dem Zentrum reagiert.

Es ist eine sehr schwierige Aufgabe, umgekehrt aus beobachteten Streubildstörungen auf die Eigenschaften des verursachenden Partikels zu schließen (vgl. [Bohren und Huffman, 1983], S. 9f). Für die weitere Diskussion sind besonders Größe und Position gebildeter Festpartikel von Bedeutung. Simulationen haben gezeigt, daß Partikel, die groß genug sind, um das Streubild des Wirtströpfchens erkennbar zu stören, mit hoher Wahrscheinlichkeit größer sind als die kritischen Keime ([Vortisch, 1998]).

Damit wäre auszuschließen, daß die experimentell beobachteten Fluktuationen im Streulicht durch Partikel ausgelöst wurden, die kleiner als die kritische Keimgröße waren und deshalb wieder zerfielen. Solche Partikel wären zu klein gewesen, um sie zu detektieren. Weitaus wahrscheinlicher ist, daß die Störungen deshalb stärker und wieder schwächer wurden, weil der oder die verursachenden Festpartikel sich aus dem Volumen des Tröpfchens auf dessen Oberfläche zu und wieder von ihr weg bewegten. Anhand der Streulichtdaten ist nicht zu entscheiden, ob alle beobachteten Störungen des Streubildes im Experiment A1 vor dem eigentlichen Phasenübergang durch ein und denselben Kristallkeim verursacht wurden. Es besteht auch die Möglichkeit, daß nacheinander mehrere Kristallkeime gebildet wurden.

Interessant ist die Beobachtung, daß das Tröpfchen im Experiment A1 trotz der massiven Unterkühlung nach der Entstehung des Keims bzw. der Keime der kristallinen Phase(n) nicht vollständig kristallisierte. Als Erklärung dafür kommt eigentlich nur eine

”kinetische Hinderung” in Frage. Die Viskosität einer Schwefelsäurelösung mit 45 wt% H_2SO_4 bei $-109\text{ }^\circ\text{C}$ ist sehr groß (siehe Abschnitt 6.4). Der genaue Wert ist nicht bekannt. Als Anhaltspunkt kann die Temperatur dienen, bei der eine Lösung dieser Konzentration glasartig erstarrt: Der Glaspunkt liegt etwa bei $-120\text{ }^\circ\text{C}$ (Abb. 6.11, Seite 128). Der Lösung wird beim Übergang zum amorphen Glas eine Viskosität von etwa 10^{15} cP zugeordnet (Abschnitt 6.5)⁹.

Es ist darauf hinzuweisen, daß die experimentell bestimmten Glaspunkte von der Kühlrate abhängen ([Koop et al., 1997b], Ref. 42). Üblicherweise werden Glasübergänge durch direkte Einbringung der Probe in flüssigen Stickstoff herbeigeführt. Dieses Verfahren setzt die Proben sehr hohen Kühlraten aus (Abschnitt 6.5). In den Experimenten dieser Arbeit wurden die in der Literatur angegebenen Übergangstemperaturen bei vergleichsweise geringen Kühlraten unterschritten, ohne daß jemals die Bildung eines glasartigen Zustandes beobachtet wurde. So zeigte sich z. B. in den Breiten der Sulfatlinie im Experiment A1 keine Änderung der Temperaturabhängigkeit unterhalb von $-120\text{ }^\circ\text{C}$ (Abb. 9.7). Auch die übrigen Meßgrößen enthielten keinen Hinweis auf die Bildung von amorphem Glas. Die Angabe der Glasübergangstemperatur dient hier ebenso wie die Anwendung der Gleichung (6.4) (Seite 127) über ihren Gültigkeitsbereich hinaus nur als Anhaltspunkt für die Viskosität in dem stark unterkühlten Tröpfchen.

Das Tröpfchen war bei Detektion des ersten sichtbaren Keimes nur $11\text{ }^\circ\text{C}$ wärmer als die Glasübergangstemperatur. Es war also sicher bereits sehr viskos. Die Kristallisation des ganzen Tröpfchens nach der Keimbildung hätte den Transport von Molekülen durch diese hochviskose Lösung zum Keim erfordert. Dieser diffusive Transport war offenbar weitgehend unterbunden, denn der Phasenübergang des ganzen Tröpfchens fand trotz vorhandenem Keim nicht statt.

9.6.2. Phasenübergang flüssig \rightarrow fest: Auswirkungen auf das Mie-Streubild

Der Phasenübergang des ganzen Tröpfchens erfolgte erst in der Aufwärmphase des Experiments, und zwar bei einer Temperatur von etwa $-107\text{ }^\circ\text{C}$ (Punkt K in Abb. 9.1). Dabei stieg die Streuintensität in beiden Polarisationsrichtungen deutlich an und ihre zeitliche Schwankung wurde größer (siehe Abb. 9.10b, Pfeil 2). Das regelmäßige Streifenmuster im Streubild ging fast vollständig verloren. Verglichen mit diesem Strukturwandel waren die beschriebenen Störungen vor dem Phasenübergang nur geringfügig. Die Abbildung 9.12 gibt exemplarisch drei Streubilder wieder, die die strukturellen Veränderungen im Streubild beim Phasenübergang zeigen. Das erste Streubild (a) wurde unmittelbar vor Beginn des Phasenübergangs und das dritte (c) nach dessen Ende aufgenommen. Die genaue Zuordnung der Aufnahmezeitpunkte ist der Bildunterschrift zu entnehmen (vgl. Abb. 9.13b).

Die Abbildung 9.13 verdeutlicht den zeitlichen Verlauf des Strukturwandels am Beispiel des senkrecht polarisierten Streulichtes. Das Teilbild a zeigt Streuintensitäten dieser Polarisation auf einer Grauwertskala als Funktion des Streuwinkels θ und der Zeit. Jede Spalte dieser Abbildung entspricht den Intensitätswerten, die in einem Ausschnitt des senkrecht polarisierten Streubildes entlang der Mie-Streifen, also entlang des Azimutwinkels φ , integriert wurden (siehe Abb. 2.17, Seite 44). Der dargestellte Winkelausschnitt $\Delta\theta$ ist 10.3° breit. Der zeitliche Abstand der zugrundeliegenden

⁹Nach Gleichung (6.4) (Seite 127) erhält man für 45 wt% und $-120\text{ }^\circ\text{C}$ eine Viskosität von $3 \cdot 10^{17}$ cP. Die Gleichung ist aber nur im Bereich 200 K bis 300 K gültig.

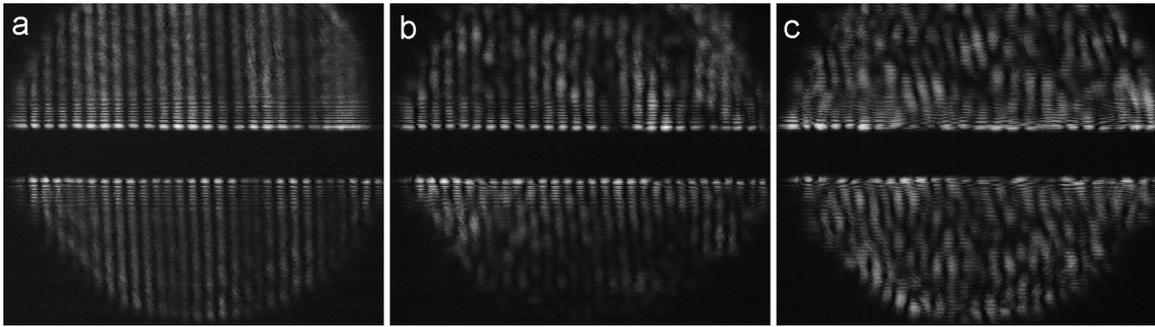


Abbildung 9.12: Experiment A1, Phasentübergang flüssig \longleftrightarrow fest: Drei ausgewählte Streubilder. Aufnahmezeitpunkte (a) $t_{rel} = 66.5$ s, (b) $t_{rel} = 199.2$ s und (c) $t_{rel} = 360.0$ s (siehe Abb. 9.13b). Oberer Halbkreis: Senkrechte Polarisation. Unterer Halbkreis: Parallele Polarisation.

Streubilder betrug 1 s. Jedes Streubild wurde für sich auf den verfügbaren Wertebereich skaliert, um die strukturellen Veränderungen optimal herauszustellen. Die absoluten Intensitäten sind deshalb nicht vergleichbar. Zum Ausgleich für den durch die Normierung entstandenen Verlust an Information sind im Teilbild 9.13b die winkelintegrierten Streuintensitäten beider Polarisationsrichtungen zu den gleichen Zeitpunkten wie die winkelaufgelösten Intensitäten in Teilbild a dargestellt (siehe Abb. 9.10b).

In Abbildung 9.13a ist zu erkennen, daß die winkelintegrierten Intensitäten trotz der beschriebenen Störungen vor Beginn des Phasentübergangs ($t_{rel} = 66$ s in Abb. 9.13b) nahezu konstant waren (parallele Polarisation) bzw. leicht abnahmen (senkrecht). Das Streubild zeigte deutlich die für die Mie-Streuung charakteristischen hellen Streifen (vgl. Abb. 9.12a). Der Übergang dauerte etwa bis zum Zeitpunkt $t_{rel} = 300$ s. Auch noch eine ganze Weile nach Beginn des Übergangs waren diese Streifen zu sehen, anfangs noch deutlich, später zunehmend schwächer. Nach $t_{rel} \approx 206$ s verschwand die regelmäßige Mie-Streifenstruktur praktisch völlig aus dem Streubild.

Es mag verwundern, daß die Temperatur des Phasentübergangs nur ca. 2°C über der Temperatur lag, bei der in der Abkühlphase die erste Keimbildung beobachtet wurde. Wie konnte diese geringe Temperaturdifferenz darüber entscheiden, ob das Tröpfchen vollständig kristallisierte? Zwei Dinge sind zu beachten. Zum einen hängt die Viskosität exponentiell von der Temperatur ab (siehe Gleichung (6.4), Seite 127). Geringe Unterschiede in der Temperatur führen besonders in der Nähe der Glasübergangstemperatur zu deutlich unterschiedlich großen Viskositäten¹⁰. Zum anderen wuchs der Keim möglicherweise während der Zeit zwischen seiner Entstehung und dem Phasentübergang des Tröpfchens etwas an bzw. es bildeten sich weitere Keime. Beide Effekte machten die Kristallisation des gesamten Tröpfchens bei der höheren Temperatur in der Aufwärmphase wahrscheinlicher.

Das kristallisierte Tröpfchen begann im Experiment A1 bei -45.4°C zu schmelzen (Pfeil 5 in Abb. 9.10b, Punkt S in Abb. 9.1, Seite 179). Am Schmelzpunkt (Pfeil 5) nahm die Streuintensität des Partikels in beiden Polarisationskanälen schlagartig ab.

¹⁰Nach Gleichung (6.4) steigt die Viskosität bei 45 wt% zwischen -107°C und -109°C um fast eine Zehnerpotenz. Wegen der starken Extrapolation über den Gültigkeitsbereich der Gleichung (200 K bis 300 K) hinaus ist das aber nur ein Anhaltspunkt.

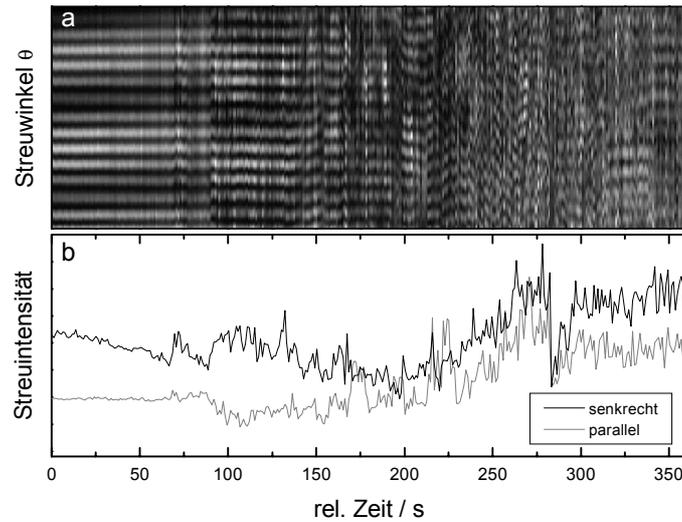


Abbildung 9.13: *Experiment A1: Verlust der regelmäßigen Streubildstruktur beim Phasenübergang flüssig \rightarrow fest. a: Streuintensitäten (senkrechte Polarisation) als Funktion des Streuwinkels θ und der Zeit. Winkelausschnitt von 10.3° Breite, Zeitauflösung 1 s. b: Winkelintegrierte Streuintensitäten beider Polarisationen, Zeitauflösung 1 s (siehe Abb. 9.10b, Pfeil 2).*

Der Schmelzvorgang dauerte etwa 9.5 Minuten. Sein Ende ist in Abb. 9.10b durch Pfeil 6 markiert. Nach dieser Zeit zeigte das Streubild wieder die regelmäßige und zeitlich rauscharme Mie-Struktur des flüssigen und homogenen Tröpfchens und es traten nacheinander mehrere Mie-Resonanzen auf. Diese MDRs spiegeln sich in Abb. 9.2 (181) in der deutlichen Abnahme der Konzentration oberhalb von -40°C wider. Auch die Raman-Spektren des Tröpfchens glichen sich wieder denen an, welche bei vergleichbaren Temperaturen in der Abkühlphase beobachtet wurde (Abb. 9.5, Seite 187).

Zwischen Kristallisation und Schmelzen fanden noch zwei weitere Umwandlungen im festen Partikel statt. Die Pfeile 3 und 4 in Abb. 9.10b zeigen auf deutliche Veränderungen in der Dynamik der Streuintensitäten. Zeitgleich wurden signifikante Veränderungen in den Raman-Spektren beobachtet. Die Temperaturen lagen an diesen Umwandlungspunkten sehr nahe bei der des metastabilen Eutektikums SAT + Eis (-73.1°C) bzw. des stabilen Eutektikums SAH + Eis (-62.0°C). Die zweite dieser Umwandlungen machte sich erst im parallel und dann im senkrecht polarisierten Streulicht bemerkbar. Die Abnahme von Mittelwert und Varianz der Streuintensitäten des parallel polarisierten Kanals wird in Abb. 9.10b (Pfeil 4, schwarze Kurve) durch die Daten zum senkrecht polarisierten Licht (graue Kurve) teilweise verdeckt. Die Art der Umwandlungen im Partikel kann aus den Raman-Spektren abgeleitet werden. Ihre Auswirkungen auf die Spektren werden im folgenden beschrieben. Dabei werden auch weitere Beispiele für Streubilder gezeigt.

9.7. Experiment A1: Phasenübergänge im Bild der Raman-Spektren

Die Bildung eines festen Keims und der Phasenübergang flüssig \rightarrow fest des ganzen Tröpfchens waren nicht nur im elastisch gestreuten Licht, sondern auch in den Raman-Spektren zu sehen. Die Raman-Spektroskopie liefert hier eine Fülle von zusätzlichen Informationen über die Abläufe auf molekularer Ebene. Besonders interessant ist die Verbindung der Raman-Spektroskopie, die Vorgänge im Volumen erfaßt, mit der oberflächensensitiven Mie-Streuung: Sie ergibt zusätzliche Erkenntnis über den räumlichen Ablauf der Umwandlungen des Aggregatzustandes.

In den folgenden Abschnitten werden die Auswirkungen der Keimbildung und der Phasenübergänge und internen Umwandlungen auf die Raman-Spektren am Beispiel des Experiments A1 dargestellt. Anschließend werden die experimentellen Befunde zusammengefaßt und interpretiert.

9.7.1. Spuren des festen Partikels im Raman-Spektrum

In den Raman-Spektren war die Entstehung eines festen Partikels im Tröpfchen des Experimentes A1 sehr viel später als in der Mie-Streuung zu sehen. Wie im Abschnitt 9.5.1 dargestellt wurde, bestand das Raman-Spektrum des Tröpfchens bei Temperaturen unter -40 °C nur noch aus der Linie des Sulfations (Abb. 9.5a). Im Mie-Streubild machte sich der feste Partikel erstmals bei -109 °C bemerkbar (s. o.). Erst bei Temperaturen unterhalb von -130 °C waren kleine Veränderungen in den Raman-Spektren wahrzunehmen. Gleichzeitig nahm die Varianz im winkelintegrierten, senkrecht polarisierten Streulicht zu (Abb. 9.10a).

Die Veränderungen im Raman-Spektrum bestanden im Auftreten zusätzlicher schmaler Spitzen in den Flanken der Sulfatlinie. Die Abbildung 9.14 zeigt dies und weitere Effekte anhand von ausgewählten Spektren¹¹. Die Temperaturangaben zu den Einzelspektren beziehen sich immer auf die über die Belichtungszeit gemittelten Temperaturen. Die Belichtungszeit aller Spektren betrug im Experiment A1 jeweils 10 s.

Die beiden Spektren in der Abbildung 9.14a wurden in der Abkühlphase des Experimentes A1 bei -130.2 °C und -130.3 °C mit einem Zeitabstand von 40 s aufgenommen. Im unteren der beiden Spektren ist der beschriebene erste Effekt des festen Partikels im Tröpfchen auf das Spektrum zu sehen: Aus beiden Flanken der Sulfatlinie traten schmale Spitzen hervor. Zu diesem Zeitpunkt existierte bereits etwa 161 Minuten lang ein fester Partikel (oder mehrere) im unterkühlten Tröpfchen, dessen Größe ausreichte, um das Mie-Streubild erkennbar zu stören. Daß dieser Partikel über diesen langen Zeitraum hinweg keine sichtbaren Veränderungen im Raman-Spektrum verursachte, spricht für eine geringe Größe. Ein kleiner Festkörper in Oberflächennähe stört das Mie-Streubild offenbar bereits deutlich, bevor sein Volumen ausreicht, um ein signifikantes Raman-Signal hervorzurufen.

Stärker wurde der Einfluß des kleinen Kristalls im Tröpfchen auf die Raman-Spektren

¹¹Die Form der Darstellung wird im folgenden noch mehrfach Anwendung finden: Mehrere Spektren mit gleichen Zeitabständen zueinander werden vertikal gegeneinander versetzt dargestellt. Der Versatz und die Skalierung der Raman-Intensitäten sind in jedem (Teil-)Bild konstant, relative Intensitätsunterschiede also vergleichbar. Der zeitlichen Abfolge entsprechend sind die Spektren jeweils von oben nach unten zu lesen.

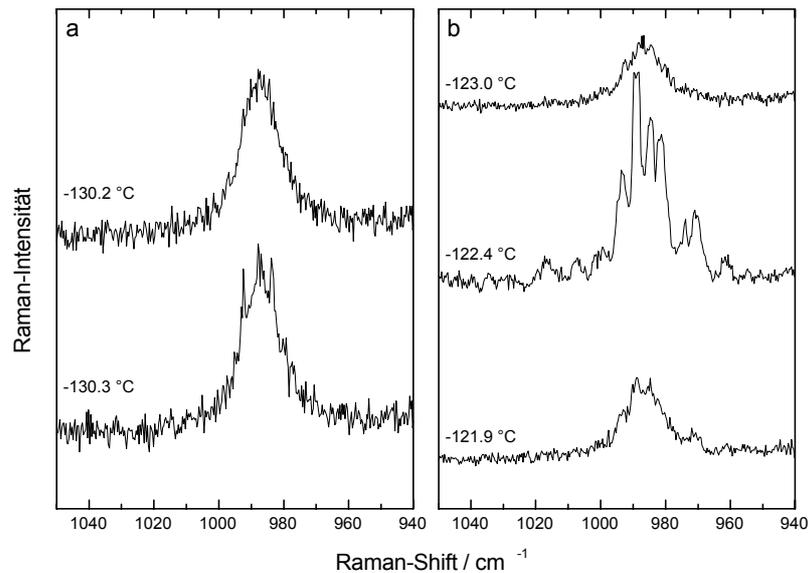


Abbildung 9.14: *Experiment A1: Auswirkungen des festen Partikels auf die Raman-Spektren. a: Abkühlphase, Zeitabstand 40 s. b: Aufwärmphase, Zeitabstand 20 s. Die Spektren wurden vertikal gegeneinander verschoben. Alle Spektren eines Teilbildes sind jeweils mit der gleichen Skalierung der Raman-Intensitäten wiedergegeben. Zeitliche Reihenfolge: Jeweils von oben nach unten. Belichtungszeit 10 s.*

erst in der Aufwärmphase. Dort wurden wiederholt und vorübergehend sehr deutliche Veränderungen im Spektrum beobachtet. Die Abbildung 9.14b zeigt das erste von drei solcher Ereignisse im mittleren Spektrum (-122.4 °C). Statt der einfachen Sulfatlinie wurden mehrere äquidistante, schmale Linien aufgezeichnet, die in etwa durch die Sulfatlinie eingehüllt wurden. Die Raman-Intensität stieg dabei insgesamt an. Gleichzeitig wuchsen auch die Mie-Streuintensitäten beider Polarisationsrichtungen sehr stark an (Abb. 9.10b). Jedes dieser drei Ereignisse erstreckte sich über zwei Spektren (20 s) und zwischen je zwei Ereignissen verstrichen 20 s.

Eine eindeutige Erklärung für die beobachtete spektrale Signatur ist nicht bekannt. Mit Sicherheit handelte es sich nicht einfach um das Spektrum von Sulfationen im Kristallgitter eines Schwefelsäurehydrates. Dies wird der nächste Abschnitt zeigen. Der geringe Abstand der Peaks läßt eine Kopplung zwischen Mie- und Raman-Streuung ähnlich der MDRs vermuten, die möglicherweise nur bei bestimmten räumlichen Konstellationen von Tröpfchen und Festpartikel auftrat.

9.7.2. Phasenübergang flüssig \rightarrow fest im Raman-Spektrum

Der Phasenübergang flüssig \rightarrow fest des ganzen Tröpfchens trat im Experiment A1 in der Aufwärmphase bei einer Temperatur von -107 °C auf. Ebenso wie die vorausgegangene Bildung eines (poly-)kristallinen Partikels im Tröpfchen äußerte sich dieser Phasenübergang zuerst in der elastischen Lichtstreuung (Abb. 9.10b, Seite 196, Pfeil 2). Erste Veränderungen im Raman-Spektrum waren etwa zwei Minuten später bei etwa -105 °C zu erkennen.

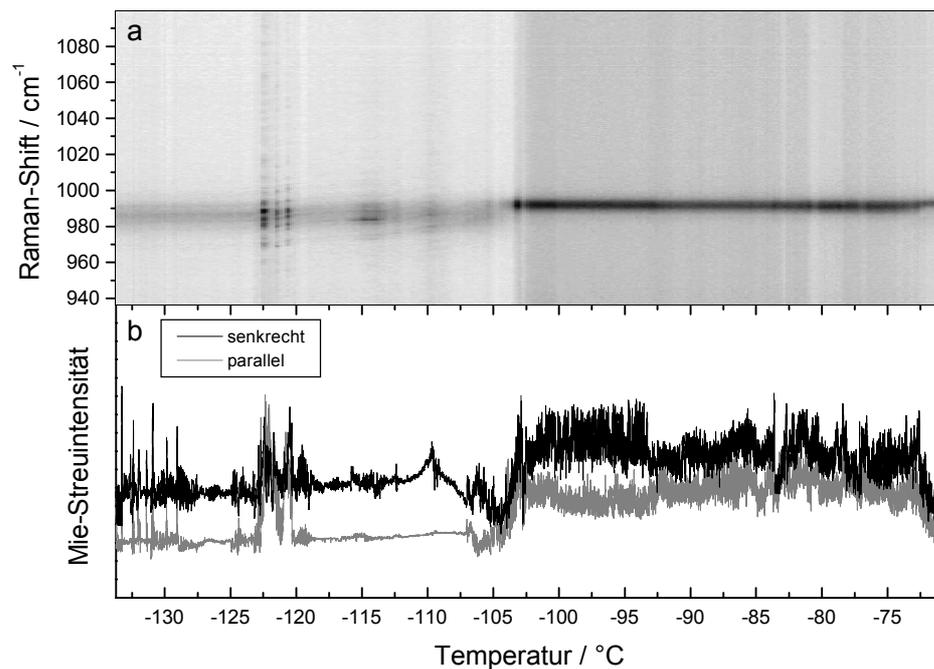


Abbildung 9.15: *Experiment A1: Auswirkungen des Phasenübergangs flüssig \rightarrow fest auf Raman- und Mie-Streuung. a: Raman-Intensitäten als Funktion von Raman-Shift und Temperatur, Grauwertskala von weiß nach schwarz. 350 Spektren. b: Winkelintegrierte Mie-Streuintensitäten als Funktion der Temperatur (schwarz: senkrechte Polarisation, grau: parallele Polarisation).*

Zusätzlich zur bekannten Raman-Linie des Sulfations in flüssiger Umgebung tauchte in deren Flanke zu höheren Raman-Shifts eine zweite, schmalere Linie auf. Diese zweite Linie gewann gegenüber der bekannten Linie rasch an Intensität und ersetzte diese schließlich ganz. Die neue Linie wurde offensichtlich durch die totalsymmetrische Streckschwingung des Ions SO_4^{2-} im entstehenden Festkörper hervorgerufen. Die Differenz der Linienpositionen betrug etwa 6 cm^{-1} .

Die Abbildung 9.15a zeigt eine Serie von 350 vor, während und nach dem Phasenübergang aufgenommenen Raman-Spektren als Funktion der Temperatur. Die Raman-Intensitäten werden dort durch Grauwerte auf einer Skala von weiß nach schwarz wiedergegeben. Im Teilbild b der Abbildung 9.15 sind zur Orientierung die gleichzeitig gemessenen Mie-Streuintensitäten nach Polarisation getrennt aufgetragen (vgl. Abb. 9.10b). Zwischen $-122.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-120.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sind noch einmal die drei Momente zu sehen, während denen der Festpartikel im Tröpfchen das Spektrum wie in Abb. 9.14b (mittleres Spektrum) gezeigt beeinflusste.

Bei Temperaturen $> -103.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ist in Abb. 9.15a deutlich zu erkennen, wie die breite und relativ schwache Linie des Sulfations in Lösung durch die schmalere und höhere Linie des Ions im Festkörper ersetzt wurde. Gleichzeitig stiegen die Raman-Intensitäten im gesamten erfaßten Spektralbereich an, wie am dunkleren Untergrund abzulesen ist. Die schon erwähnte zeitliche Verzögerung der "Reaktion" des Raman-Spektrums auf den Phasenübergang ist durch Vergleich der Teilbilder a und b der Abb.

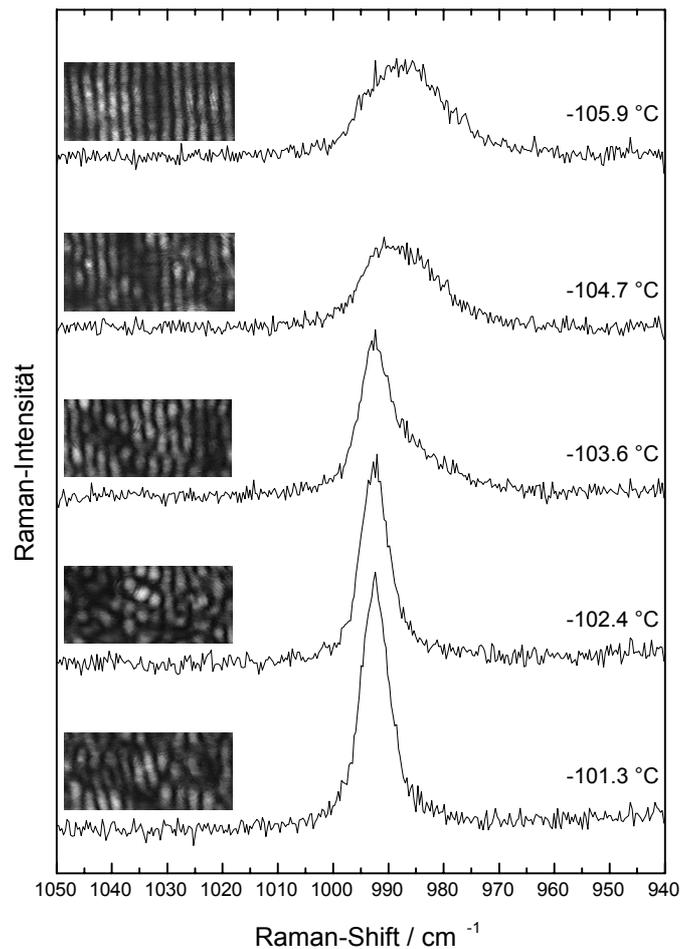


Abbildung 9.16: *Experiment A1, Phasenübergang flüssig \rightarrow fest: Veränderungen der Sulfat-Linie in Breite, Höhe und Position. Zeitabstand der Spektren: 60 s. Links über jedem Spektrum: Ausschnitt aus dem senkrecht polarisierten Streubild, aufgenommen während der Belichtungszeit des Spektrums. Die Spektren wurden vertikal gegeneinander versetzt. Die Skalierung der Raman-Intensitäten ist bei allen Spektren gleich.*

9.15 ersichtlich. Erst nach dem Anstieg zuerst der Varianz (-107 °C) und dann der Mittelwerte der Mie-Streuintensitäten wandelten sich Breite und Höhe der Sulfatlinie wie beschrieben. Diese Verzögerung ist dadurch zu erklären, daß das Festkörpervolumen erst eine gewisse Größe erreichen mußte, um die Nachweisgrenze der Raman-Detektion zu überschreiten (s. o.). Außerdem ist es recht wahrscheinlich, daß die Kristallisation an der Oberfläche begann, und auf morphologische Veränderungen dort reagiert die Mie-Streuung besonders empfindlich.

Die Abbildung 9.16 verdeutlicht noch einmal den Effekt des Phasenübergangs auf das Spektrum anhand von Ausschnitten aus fünf Raman-Spektren, die im Abstand von jeweils 60 s aufgezeichnet wurden. Die (mittleren) Temperaturen der Fallenkammer sind in der Abbildung rechts über jedem Spektrum angegeben. Zusätzlich befindet sich links über jedem Spektrum ein Ausschnitt aus einem Streubild der senkrechten Polarisation, das etwa nach der Hälfte der Belichtungszeit des betreffenden Spektrums

aufgenommen wurde (vgl. Abb. 9.12). Eine weitergehende Analyse der Spektren und die Zuordnung zu bestimmten Phasen erfolgen weiter unten nach der Darstellung aller experimentellen Befunde (Abschnitt 9.8 und Kapitel 10).

Hier ist festzuhalten, daß eine ggü. der Flüssigkeit geringere Breite der Linie der Sulfationen im Festkörper verständlich ist. Die drei bereits im Abschnitt 9.5.3 diskutierten Prozesse, die zur Verbreiterung von Spektrallinien führen (Doppler-, Stoß- und Lebensdauererweiterung), werden durch den Übergang zum Festkörper weitgehend unterbunden. Doppler- und Stoßverbreiterung verschwinden wegen der praktisch zu Null reduzierten Translationsgeschwindigkeiten. Die Lebensdauererweiterung ist an die Dissoziationsreaktion gebunden, die im Festkörper ebenfalls stark reduziert wird.

Steigung im Untergrund

In den Spektren, die zwischen dem Phasenübergang und der ersten internen Umwandlung bei -73 °C (s. u.) aufgenommen wurden, fiel folgendes Detail auf: Auf der Seite der schmalen Sulfatlinie zu kleineren Raman-Shifts steigt der Untergrund leicht an. Diese Entwicklung ist z. B. auch in den unteren drei Spektren der Abbildung 9.16 zu erkennen. Der ansteigende Untergrund legt die Vermutung nahe, daß jenseits des spektralen Fensters der Raman-Detektion eine weitere Spektrallinie auftrat, deren Ausläufer bis in das Detektionsfenster hineinreichten.

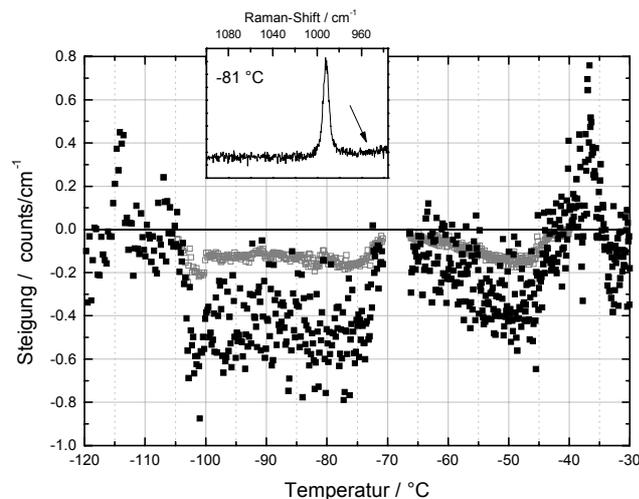


Abbildung 9.17: *Experiment A1: Steigungen im Untergrund.* Schwarz: Steigungen einer Geraden, die im Bereich von 936.6 cm^{-1} bis 963.6 cm^{-1} an den Untergrund der Spektren angepaßt wurde, als Funktion der Temperatur. Grau: Anstieg des gesamten Untergrundes. Eingesetzte Grafik: Beispielspektrum (-81 °C) mit rechts ansteigendem Untergrund (siehe Pfeil).

Zur näheren Auswertung dieses Effekts wurde am betroffenen Rand der Spektren eine Gerade an den Untergrund angepaßt. Die Abbildung 9.17 zeigt die Steigung dieser Geraden (schwarze Quadrate) als Funktion der Temperatur und anhand eines Beispielspektrums (eingesetzte Grafik). Man erkennt trotz der starken Streuung im Temperaturbereich zwischen dem Phasenübergang bei -107 °C und etwa -70 °C deutlich negative

Steigungen, die eindeutig größer sind als der Anstieg des Untergrundes insgesamt (graue offene Quadrate). Vor diesem Phasenübergang und nach dem Schmelzen, also bei mehr als -40 °C , streuen die Steigungen dagegen um Null.

Es ist nicht klar, durch welche zusätzliche Linie außerhalb des Detektionsfensters der Anstieg im Untergrund verursacht wurde. Die Tatsache, daß dieser Effekt bei einer Temperatur (ca. -70 °C) wieder weitgehend verschwand, bei der noch weitere deutliche Veränderungen im Spektrum auftraten, spricht jedoch deutlich für einen Effekt im Partikel als Ursache.

9.7.3. Erste interne Umwandlung bei -73 °C

Bei genauerer Betrachtung der Abbildung 9.15 fällt auf, daß gegen Ende des dargestellten Zeitabschnittes die Sulfatlinie noch einmal schmaler wurde (Teilbild a), während gleichzeitig die Mie-Streuintensitäten beider Polarisierungen deutlich sanken (Teilbild b, siehe Pfeil 3 in Abb. 9.10b, Seite 196).

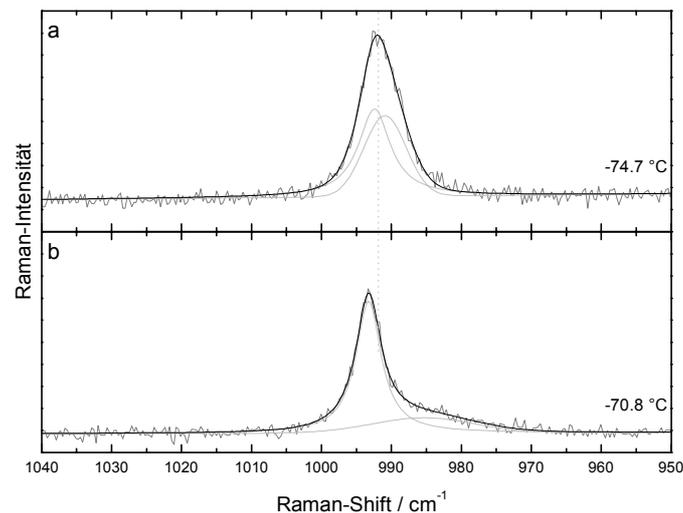


Abbildung 9.18: *Experiment A1: Aufspaltung der Raman-Linie des Sulfat-Ions in zwei Linien in der Nähe der Temperatur des metastabilen Eutektikums SAT + Eis (-73.1 °C). a: Kurz vor Beginn der Umwandlung. b: Nach der Umwandlung (240 s nach Spektrum a). Graue Kurven mit Rauschen: Ausschnitte aus den gemessenen Spektren. Schwarz: Angepaßte Kurven aus einem Lorentz- und einem Gauß-Profil. Hellgrau: Beiträge der beiden Einzelkurven.*

Diese Veränderung trat in der oberflächensensitiven Mie-Streuung bei einer Kamertemperatur von -72.6 °C auf. Das Raman-Spektrum wandelte sich bereits ab -74.7 °C . Diese Temperaturen liegen nahe bei der Temperatur des metastabilen Eutektikums von SAT + Eis¹², die mit -73.1 °C angegeben wird¹³ (siehe Abb. 6.2 und

¹²SAT = Schwefelsäure-Tetrahydrat

¹³Der Vollständigkeit halber ist darauf hinzuweisen, daß in der Literatur von einer Umwandlung von SAO in SAH bei -72.1 °C berichtet wird.

Tabelle dazu, Seite 114). Diese Tatsache deutet zusammen mit den beobachteten Modifikationen des Raman-Spektrums auf eine interne Umwandlung des festen Partikels hin.

Die Abbildung 9.18 zeigt Ausschnitte aus zwei Spektren, die kurz vor Beginn (a) bzw. nach dem Ende (b) der Umwandlung des Partikels beim Überschreiten der Temperatur des metastabilen Eutektikums SAT + Eis aufgezeichnet wurden. Die Spektren sind auf gleichen Skalen wiedergegeben. Der Vergleich der beiden Spektren (graue Kurven) offenbart drei Effekte: Die Linie wird noch schmaler, sie verschiebt sich noch weiter zu höheren Raman-Shifts, und ihre Basis wird deutlich asymmetrisch. Dieser letztgenannte Effekt ist hochinteressant: Um ihn noch deutlicher herauszustellen, zeigt die Abb. 9.18 Linienprofile (schwarze Kurven), die an die Spektren angepaßt wurden. Diese wurden aus einem Lorentz- und einem Gauß-Profil (hellgraue Kurven) zusammengesetzt. Im Abschnitt 9.8 zur Detailauswertung der Raman-Spektren des festen Partikels wird erläutert, daß die Raman-Linie von Sulfat im Feststoff am besten durch eine Lorentz-Linie anzupassen war. Dort wird auch die Fitfunktion genauer beschrieben.

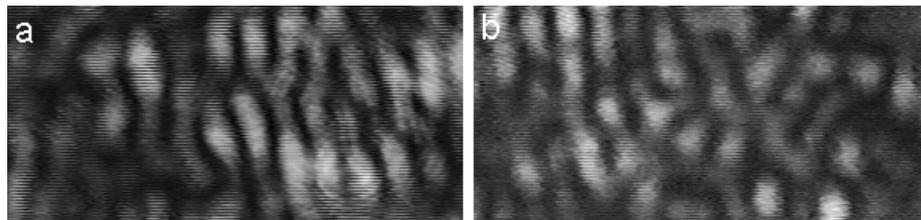


Abbildung 9.19: Leichte Veränderungen des Streuverhaltens bei der Temperatur des metastabilen Eutektikums SAT + Eis ($-73.1\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ausschnitte aus Streubildern. Senkrechte Polarisierung, Zeitabstand 157 s. a: Vor Abnahme der Mie-Streuintensitäten bei $-73.7\text{ }^{\circ}\text{C}$. b: Danach bei $-71.5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Wie in Abbildung 9.18b zu sehen ist, läßt sich dieses zweite Spektrum sehr gut durch die Summe der zwei gegeneinander versetzten Profile unterschiedlicher Form, Breite und Höhe beschreiben. Dieser Befund spricht dafür, daß zur Zeit der Aufnahme dieses Spektrums Sulfationen im festen Partikel in zwei unterschiedlichen Umgebungen vorlagen (s. u.). Auch im vor Erreichen der Temperatur des metastabilen Eutektikums aufgenommenen Spektrum in Abb. 9.18a hat die Sulfatlinie eine leicht asymmetrische Basis, der Effekt ist jedoch viel geringer. Eine Zerlegung des Spektrums in eine Lorentz- und eine Gauß-Linie ist wie gezeigt auch dort möglich. Dieses Spektrum würde jedoch auch durch eines der beiden Profile allein recht gut beschrieben werden, denn deren Positionen unterscheiden sich kaum.

Als feste Phasen kommen bei der Schwefelsäurekonzentration des Partikels von knapp 45 wt% in diesem Temperaturbereich prinzipiell die Hydrate SAO ($8\text{ H}_2\text{O}$), SAH (6.5) und SAT (4) der Schwefelsäure und Eis in Frage. Die Zusammensetzung des Festpartikels und die Art der Umwandlungen werden im Kapitel 10 analysiert.

Die Struktur des Streubildes veränderte sich beim Überschreiten der Temperatur des metastabilen Eutektikums leicht. Die Abbildung 9.19 zeigt dies anhand zweier Streubildausschnitte (senkrechte Polarisierung). Streubild a wurde vor und Streubild b 157 s

später und nach der Umwandlung aufgenommen. Man erkennt eine geringfügige Veränderung hin zu kleinräumigeren Strukturen im Streubild. Allerdings muß hier betont werden, daß die Beurteilung struktureller Veränderungen aus einzelnen Standbildern schwierig ist. Hier gibt der laufende Originalfilm einen besseren Eindruck.

9.7.4. Zweite interne Umwandlung bei -62 °C

In der Abbildung 9.10b (Seite 196) deutet der Pfeil 4 auf eine weitere deutliche Veränderung im Streuverhalten des Partikels, die bei etwa -62 °C stattfand. Dies entspricht genau der Temperatur des stabilen Eutektikums SAH + Eis, die mit -62.0 °C angegeben wird. Bei der obigen Diskussion der genannten Abbildung wurde bereits erwähnt, daß die Veränderung am deutlichsten im parallel polarisierten Streulicht zu erkennen ist. Die entsprechenden Daten sind in Abb. 9.10b teilweise durch die Kurve der senkrecht polarisierten Streuintensitäten verdeckt. Sie werden deshalb in der Abbildung 9.20 noch einmal gesondert wiedergegeben.

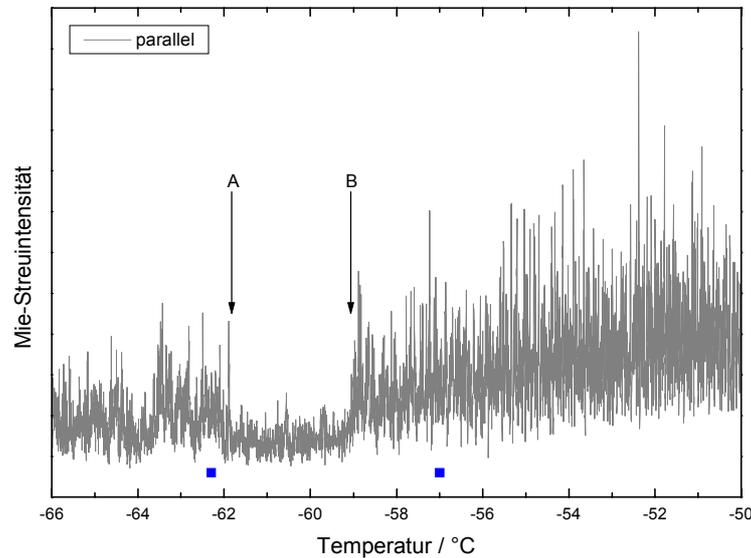


Abbildung 9.20: Winkelintegrierte Mie-Streuintensitäten der parallelen Polarisation als Funktion der Temperatur: Hinweise auf eine zweite Umwandlung im Festpartikel. Die beiden Quadrate unter der Kurve markieren die mittleren Temperaturen zu den in Abb. 9.21 dargestellten Spektren.

Man erkennt dort eine deutliche Abnahme der Intensität sowie der Schwankungsbreite des parallel polarisierten Streulichtes bei -61.9 °C (Pfeil A in Abb. 9.20). Bei -59.0 °C nahmen dann Streuintensität und Schwankungsbreite wieder deutlich zu (Pfeil B in Abb. 9.20) und wuchsen in der Folge stetig weiter an.

Die Veränderungen in Streubildstruktur und Raman-Spektrum sind bei dieser internen Umwandlung relativ gering, aber erkennbar. Die Abbildung 9.21 zeigt dazu Beispielspektren und Ausschnitte aus Streubildern. Das Spektrum in Teilbild a wurde vor dem Überschreiten der Temperatur des stabilen Eutektikums SAH + Eis aufgenommen und das Spektrum im Teilbild b danach. Die mittleren Temperaturen zu beiden Spektren sind in Abb. 9.20 durch die Quadrate unter der Kurve markiert.

Die Spektren der Abbildung 9.21 wurden in der gleichen Weise in je eine Lorentz- und eine Gauß-Komponente zerlegt, die bereits anhand der Abb. 9.18 eingeführt wurde. Diese Zerlegung ist in beiden Fällen offensichtlich sinnvoll. Die hellgrauen Kurven geben auch in Abb. 9.21 die Beiträge der beiden Einzelprofile wieder, deren Summe schwarz dargestellt ist. Die Originalspektren sind in grau gezeigt. Beide Spektren sind auf gleichen Skalen abgebildet.

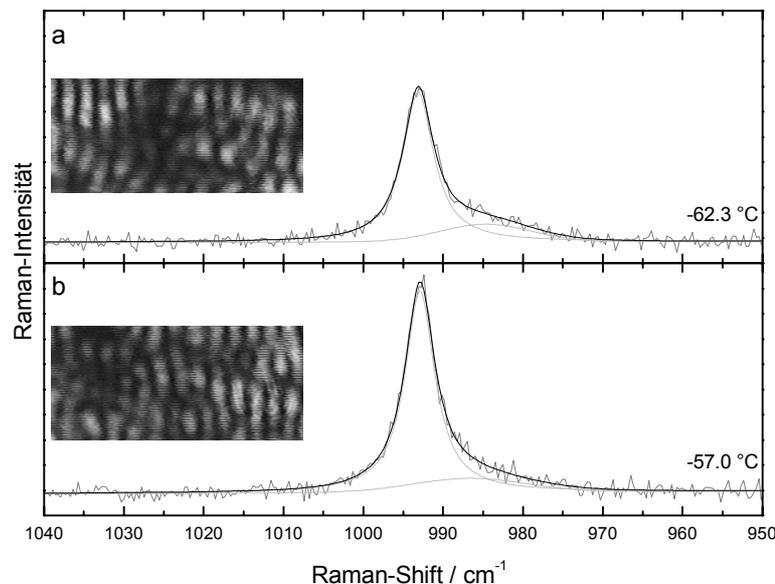


Abbildung 9.21: Experiment A1: Veränderung der Raman-Doppellinie des Sulfations und des Streubildes oberhalb der Temperatur des stabilen Eutektikums SAH + Eis ($-62.0\text{ }^{\circ}\text{C}$). a: Bei $-62.3\text{ }^{\circ}\text{C}$. b: Bei $-57.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (430 s nach Spektrum a). Graue Kurven mit Rauschen: Ausschnitte aus den gemessenen Spektren. Schwarz: Angepaßte Kurven aus einem Lorentz- und einem Gauß-Profil. Hellgrau: Beiträge der beiden Einzelkurven. Links in jedem Teilbild: Ausschnitt aus dem senkrecht polarisierten Streubild in der Mitte der Belichtungszeit des Spektrums.

Ein Vergleich der beiden Spektren und ihrer Zerlegungen in die beiden Komponenten zeigt geringere Veränderungen als bei der ersten internen Umwandlung. Man erkennt eine leichte Verschiebung der breiteren Komponente auf die schmalere Linie zu. Desweiteren trat eine Veränderung der Intensitätsverhältnisse beider Komponenten auf, die weiter unten noch explizit dargestellt wird.

Jeweils links über den Spektren in Abb. 9.21 sind Ausschnitte aus Streubildern (senkrechte Polarisation) abgebildet, die etwa nach der Hälfte der Belichtungszeit des entsprechenden Spektrums aufgezeichnet wurden. Es sind keine signifikanten Unterschiede in der Struktur der Bilder zu erkennen. Für diese Phase des Experiments trifft allerdings die bereits im vorangegangenen Abschnitt gemachte Einschränkung besonders zu. Einzelne Streubilder geben die strukturellen Entwicklungen im Streubild nur sehr unzureichend wieder. Im bewegten Filmbild sind Veränderungen der Struktur wesentlich besser von Rotationsbewegungen des Partikels zu trennen.

Es ist davon auszugehen, daß die beobachtete interne Umwandlung des Partikels

durch das Schmelzen des Eutektikums aus SAH und Eis hervorgerufen wurde (s. o.). Dies ist bereits ein wichtiger Hinweis auf die Zusammensetzung des Festpartikels bei tieferen Temperaturen. Die Umwandlungen des Festkörpers und daraus abgeleitete Zusammensetzungen werden im 10. Kapitel im Gesamtbild des Experiments A1 interpretiert.

9.7.5. Der Schmelzvorgang im Raman-Spektrum

In der Aufwärmphase des Experiments A1 nahmen die winkelintegrierten Streuintensitäten des Partikels bei einer Temperatur von -45.4 °C plötzlich ab. Dieser Moment ist in der Abbildung 9.10 (Seite 196) durch den Pfeil 5 markiert. Der Partikel begann hier zu schmelzen. Der Schmelzvorgang dauerte 9.5 Minuten, danach lag wieder ein vollständig flüssiges Tröpfchen vor. Die Abbildung 9.22 zeigt die Auswirkungen des Schmelzvorganges (a) auf die Raman- und (b) auf die Mie-Streuung.

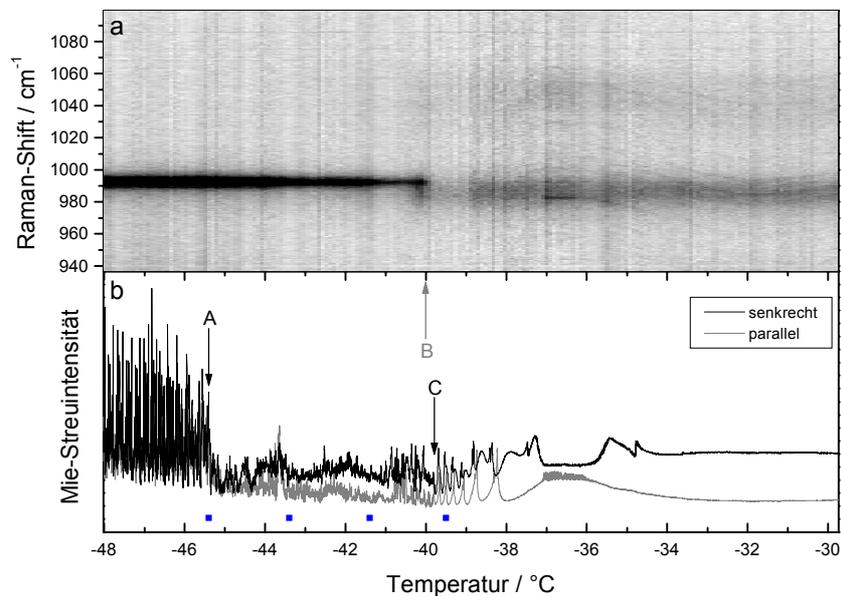


Abbildung 9.22: Das Schmelzen des Partikels im Bild von (a) Raman- und (b) Mie-Streuung. a: Teilnormierte Raman-Spektren als Funktion der Temperatur. b: Winkelintegrierte Mie-Streuintensitäten als Funktion der Temperatur. Die Quadrate unter den Kurven markieren die mittleren Temperaturen zu Spektren und Streubildern in Abb. 9.23. Erläuterungen im Text.

In der Abbildung 9.22a wurden Raman-Spektren als Funktion der Temperatur auf einer Grauwertskala wiedergegeben. Da die Spektren je nach Aggregatzustand deutlich unterschiedliche Intensitätswerte enthalten und zusätzlich nach dem Schmelzen die Leistung des Anregungslasers erhöht wurde (bei -38.9 °C), mußten die Spektren für diese Darstellung bearbeitet werden. In jedem Spektrum wurde der kleinste Intensitätswert von allen Intensitäten abgezogen. Außerdem wurde die Grauwertskala so gewählt, daß auch die sehr viel schwächeren Linien des flüssigen Tröpfchens zu sehen sind. Auf

diese Weise treten die hier relevanten strukturellen Merkmale der Spektren besser zutage. Die Entwicklung der absoluten Intensitäten ist der Abbildung 9.23 zu entnehmen. Desweiteren wurden die Spektren auf eine lineare Temperaturskala interpoliert. Die winkelintegrierten Intensitäten der Mie-Streuung sind wie üblich nach Polarisationen getrennt dargestellt.

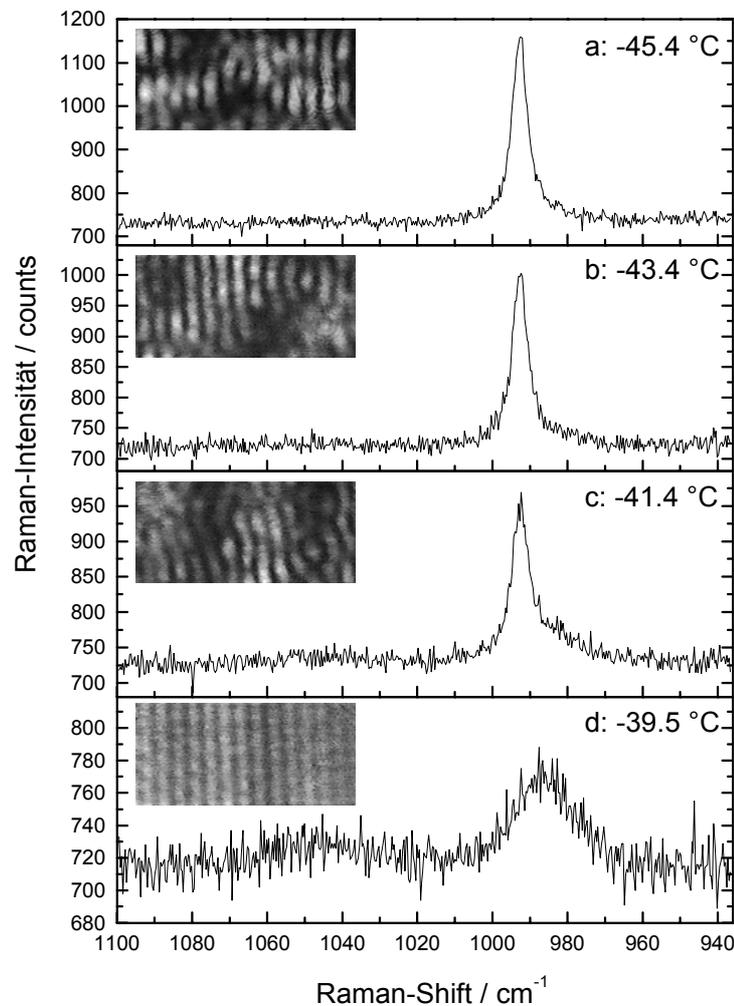


Abbildung 9.23: Der Schmelzvorgang des Partikels in ausgewählten Spektren (Abstand 200 s) und Streubildausschnitten (senkrechte Polarisation). Die mittleren (nominellen) Temperaturen sind angegeben und in Abb. 9.22b durch die Quadrate markiert.

Der Pfeil A in Abbildung 9.22b markiert die Temperatur, bei der die Streuintensitäten plötzlich abnehmen. Gleichzeitig ging die Schwankungsbreite der Streuintensitäten stark zurück. Die entsprechende Temperatur (-45.4 °C) wird als Schmelztemperatur interpretiert (s. u.). Bis zum Punkt C (-39.8 °C) blieben die Streuintensitäten auf einem relativ konstanten, niedrigen Niveau. Bei noch höheren Temperaturen sind in der Abbildung eindeutig Mie-Resonanzen (MDRs) mit sehr geringem Rauschen zu erkennen. Diese zeigen sich z. B. in der parallelen Polarisation (graue Kurve) durch die sechs charakteristischen Maxima zwischen -39.7 °C und -38.2 °C . Das Auftreten der

MDRs, das sehr geringe Rauschen und die gleichzeitig beobachteten Streubilder zeigen eindeutig, daß das Tröpfchen oberhalb von -39.8 °C (Pfeil C) wieder vollständig flüssig war.

Wie dem oberen Teilbild a der Abbildung 9.22 zu entnehmen ist, änderte sich im Raman-Spektrum beim Erreichen der Schmelztemperatur (Pfeil A in Teilbild b) zunächst nichts. Der dunkle horizontale Balken entspricht der schmalen und hohen Linie von Sulfationen im Festkörper. Die asymmetrische Basis der (Doppel-)Linie ist hier nicht zu erkennen, aber noch vorhanden. Erst im weiteren Verlauf nahm die Intensität der schmalen Linie langsam ab¹⁴. Bei Temperaturen über -39.8 °C (Pfeil C) ging das Spektrum in das der flüssigen Lösung über. Es bestand dann wieder aus den zwei breiten Linien der Ionen SO_4^{2-} (um 987 cm^{-1} , also bei einem etwas geringeren Raman-Shift als die Feststofflinie) und HSO_4^- (um 1047 cm^{-1} , in Abb. 9.22b kaum zu sehen).

Es ist bemerkenswert, daß die schmale, für den Feststoff typische Linie in Abb. 9.22a bis zu einer Temperatur von etwa -40 °C (Pfeil B) deutlich zu erkennen ist. Diese Temperatur liegt nur unwesentlich unter derjenigen, bei der das Tröpfchen wieder völlig flüssig war (Pfeil C). Diese Tatsache deutet zusammen mit den Mie-Streudaten auf zwei Dinge hin: 1) Der Schmelzvorgang setzte offensichtlich an der Oberfläche des Partikels ein, denn er beeinflusste zuerst die oberflächenempfindliche Mie-Streuung. Ein Schmelzen von außen nach innen ist ohnehin naheliegend. 2) Die Nachweisgrenze der Raman-Detektion lag offenbar bei sehr geringen Mengen an festem Sulfat, denn die entsprechende schmale Linie verschwand erst unmittelbar ($< 10\text{ s}$) vor Ende des Schmelzvorgangs. Zu diesem Zeitpunkt war der Partikel wahrscheinlich bereits weitgehend flüssig¹⁵.

Die Abbildung 9.23 verdeutlicht noch einmal die Entwicklungen im Spektrum und im Streubild (senkrechte Polarisation) in Schritten von je 200 s. Die Abnahme der Intensität der schmalen Sulfatlinie ist an den Intensitätsskalen abzulesen. Alle Spektren sind auf Skalen abgebildet, die bei 680 counts beginnen. Die Streubilder wurden jeweils etwa in der Mitte der Belichtungszeiten der Spektren aufgenommen, mit denen sie abgebildet sind.

Wie aus den Spektren c und d in der Abbildung 9.23 zu ersehen ist, setzte bereits während des Schmelzens die Dissoziations- bzw. Protonierungsreaktion wieder ein. Solange der Partikel fest war, war diese Reaktion im Wortsinne eingefroren. Bereits im Spektrum c deutet sich die Linie des Hydrogensulfations an. Im Spektrum d unmittelbar nach Ende des Schmelzens ist sie eindeutig erkennbar. Im weiteren Verlauf wurde das der Temperatur entsprechende Dissoziationsgleichgewicht im Lösungströpfchen wieder hergestellt (vgl. Abb. 9.5, Seite 187).

Das mit Spektrum d abgebildete, gleichzeitig aufgenommene Streubild zeigt eindeutig die regelmäßige Streifenstruktur, die nach der Mie-Theorie charakteristisch für einen sphärischen und innerlich homogenen Streuer ist. Diese Struktur hatte sich während des Schmelzvorganges zunehmend gegenüber der unregelmäßigen kleinräumigen Streubildstrukturen des festen Partikels durchgesetzt (siehe Abb. 9.23a - c). Sowohl im Raman-Spektrum als auch im Mie-Streubild verläuft der Schmelzvorgang also im Vergleich zur Kristallisation (Abb. 9.16) im wesentlichen einfach in umgekehrter zeitlicher

¹⁴Die Abbildung 9.23a suggeriert, daß die Linie auch schmaler wurde. Dies liegt im Wesentlichen an der gewählten Grauwertskala, die die Linie anfangs etwa auf halber Höhe "abschneidet".

¹⁵Die theoretisch mögliche Variante, daß die Geschwindigkeit des Schmelzprozesses in dessen letzten Sekunden sprunghaft zunahm, erscheint recht unwahrscheinlich.

Reihenfolge.

Damit ist die erste Darstellung der Auswirkungen von Phasentübergängen und internen Umwandlungen des levitierten Partikels auf die elastische und die inelastische Lichtstreuung abgeschlossen. Im folgenden Abschnitt werden die Raman-Spektren des festen Partikels detailliert ausgewertet. Dazu wurden verschiedene Funktionen an die Linien des Sulfations angepaßt, um die Linienparameter Position, Breite und Fläche zu bestimmen.

9.8. Experiment A1: Detailauswertung der Raman-Spektren des Festpartikels

In diesem Abschnitt werden die am festen Partikel¹⁶ des Experiments A1 beobachteten Raman-Spektren detailliert ausgewertet. Wie oben beschrieben wurde, spaltete sich die Sulfatlinie im festen Partikel im Zuge der ersten internen Umwandlung offensichtlich in zwei Linien auf (siehe Abb. 9.18b, Seite 206). Die eine dieser beiden Linien war schmal und hoch, die andere breiter und von geringerer Amplitude. Die Flächen unter den beiden Linienkomponenten überschnitten sich stark. Die breitere Linie war gegen die schmale und zu niedrigeren Raman-Shifts hin versetzt. Ansatzweise war diese Struktur auch in den Spektren zu finden, die unmittelbar vor der ersten Umwandlung aufgenommen wurden (vgl. Abb. 9.18a). Während der zweiten internen Umwandlung wurde die Aufspaltung in zwei Linien zunehmend weniger deutlich (Abb. 9.21, Seite 209).

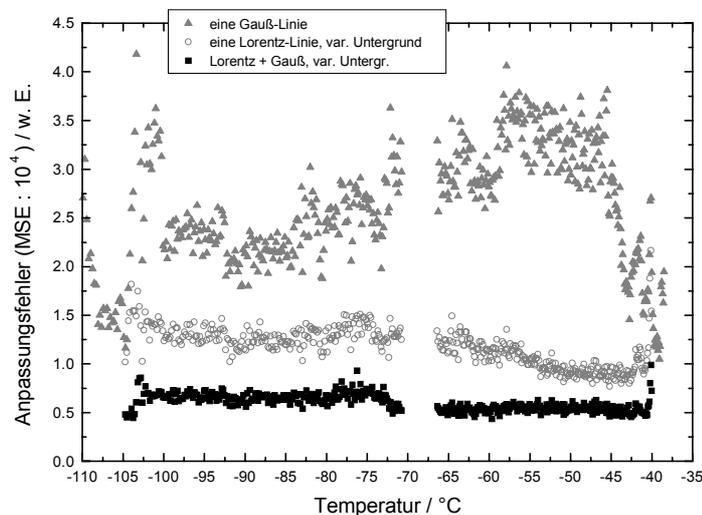


Abbildung 9.24: Vergleich der Anpassungsfehler (MSE) dreier im Text beschriebener Fitfunktionen an die Spektren des festen Partikels des Experiments A1. Graue Dreiecke: Einfache Gaußkurve. Graue Kreise: Eine Lorentz-Kurve mit linearem Untergrund variabler Steigung. Schwarze Quadrate: Eine Lorentz- und eine Gauß-Kurve mit linearem Untergrund mit variabler Steigung.

¹⁶Als Festpartikel wird durchgehend der Partikel bezeichnet, der zwischen dem ersten Phasentübergang und dem Ende des Schmelzens vorlag. Es wird sich zeigen, daß dieser Partikel nicht immer vollständig fest war.

Es wurde untersucht, inwieweit man aus dem Auftreten einer Doppellinie darauf schließen kann, daß tatsächlich zwei verschiedene Spezies von Sulfationen in dem festen Partikel vorhanden waren. Dazu wurden insgesamt fünf verschiedene Funktionen an die Sulfatlinie angepaßt. Die Fitfunktionen setzten sich aus Gauß-Kurven, Lorentz-Kurven und einem linearen Untergrund mit variabler Steigung zusammen. Das Ziel war es, die optimale Fitfunktion zu finden, die sowohl die Fehler der Anpassung möglichst durchgehend minimierte als auch die wesentlichen Charakteristika der Spektren erhielt. Als "Fehler der Anpassung" wird hier der Mittelwert der quadrierten Differenzen zwischen Spektrum und Fitfunktion bezeichnet (MSE, engl. "mean squared error"). Es sei hier bereits vorweggenommen, daß die Position sowie die Breite der schmalen Komponente der Sulfatlinie von der Wahl der Fitfunktion weitgehend unabhängig sind.

In den beiden nächsten Abschnitten werden die Resultate von drei Fitfunktionen dargestellt. Die erste dieser drei und die einfachste aller untersuchten Funktionen war ein Gauß-Profil. Welche Funktion am besten anzupassen war, hing von der Temperatur ab (siehe Abschnitt 9.8.2). Oberhalb von -78 °C bestand die beste Fitfunktion aus einem Lorentz- und einem Gauß-Profil auf einem linearen Untergrund mit variabler Steigung. Bei tieferen Temperaturen war ein einzelnes Lorentz-Profil auf variablem Untergrund besser geeignet. Die Abbildung 9.24 zeigt die Anpassungsfehler der drei Fitfunktionen in Abhängigkeit von der Temperatur, bei der die Spektren aufgenommen wurden. Die drei Funktionen, die Begründungen für ihre Konstruktion sowie die jeweils gewonnenen Linienparameter werden im folgenden erläutert.

9.8.1. Anpassung einer einfachen Gauß-Kurve

Um die Veränderungen gegenüber den Spektren des flüssigen Tröpfchens bei jeweils gleicher Temperatur möglichst einfach darstellen zu können, wurde im ersten Schritt der Auswertung an die Sulfatlinie in allen Raman-Spektren eine einfache Gauß-Kurve angepaßt. Das Gauß-Profil wurde gewählt, weil es sehr gut an die breiten Linien in den Spektren des flüssigen Tröpfchens anzupassen war. Die dabei gewonnenen Linienparameter Position und Breite wurden für das flüssige Tröpfchen bereits im Abschnitt 9.5 dargestellt (Abb. 9.6 und 9.7, Seiten 189 und 190). Sie werden in der Abbildung 9.25 zusammen mit den Daten für das feste Partikel gezeigt. Die zugehörigen Anpassungsfehler (MSE) sind in Abbildung 9.24 als graue Dreiecke dargestellt.

Die beiden Teilbilder der Abbildung 9.25 zeigen Position (a) und Breite (b) der an die Sulfatlinie angepaßten einzelnen Gauß-Kurve. Die Parameter wurden im Abschnitt 9.5 definiert. Die Daten zum flüssigen Tröpfchen stammen aus der Abkühlphase des Experiments A1. Die Pfeile in den Bildern geben den zeitlichen Ablauf der Veränderungen an¹⁷. Die Position der Sulfatlinie (Abb. 9.25a) im flüssigen Tröpfchen betrug im dargestellten Temperaturbereich von -110 °C bis -40 °C etwa 986 cm^{-1} mit leicht zunehmender Tendenz bei sinkender Temperatur¹⁸ (siehe auch Abb. 9.6). Gleichzeitig nahm die Breite der Linie im flüssigen Tröpfchen leicht ab (Abb. 9.25b). Die Werte lagen zwischen 17 cm^{-1} und 26 cm^{-1} .

¹⁷Die Lücken in den Daten entstanden dadurch, daß nach jeder Serie von jeweils 350 Spektren diese auf Diskette gespeichert werden mußten. Das dauerte etwa fünf Minuten. In dieser Zeit konnten die Raman-Spektren nicht dokumentiert werden.

¹⁸Pye und Rudolph haben diesen Effekt in der gleichen Größenordnung in Ammoniumsulfatlösungen bei sehr viel höheren Temperaturen beobachtet ([Pye und Rudolph, 2001]).

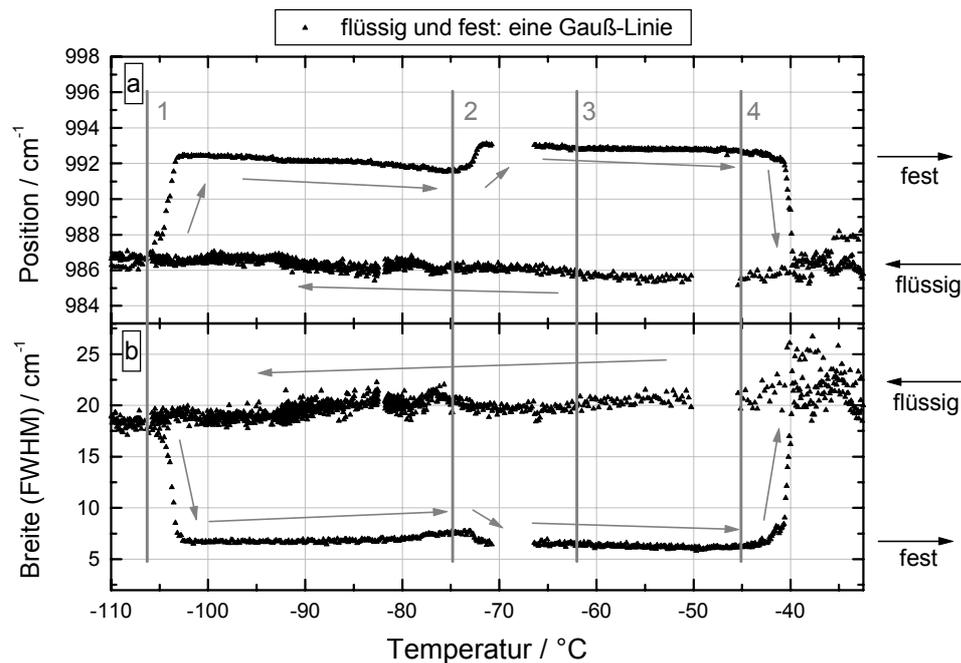


Abbildung 9.25: Experiment A1: Parameter der Sulfatlinie des flüssigen Tröpfchens und des festen Partikels bei Anpassung einer Gauß-Linie als Funktion der Kammertemperatur. a: Position der Linien. b: Breite (FWHM). Die vier breiten senkrechten Linien markieren 1) den Phasenübergang flüssig \rightarrow fest, 2) die erste interne Umwandlung, 3) die zweite interne Umwandlung, 4) den Schmelzbeginn. Die Pfeile geben den zeitlichen Ablauf an. Erläuterungen im Text.

In der Aufwärmphase fand der Phasenübergang flüssig \rightarrow fest bei -107 °C statt (senkrechte Linie 1). Dabei verschob sich die Position der Linie auf 992.3 cm^{-1} , und ihre Breite sank auf 6.8 cm^{-1} (siehe Abb. 9.16, Seite 204). Im weiteren Verlauf der Aufwärmphase verschob sich die Linie etwas zu kleineren Raman-Shifts und wurde geringfügig breiter.

Die erste interne Umwandlung des Festpartikels äußerte sich im Raman-Spektrum bei -74.7 °C (senkrechte Linie 2). Die Position der Linie wanderte von 991.6 cm^{-1} auf 993.1 cm^{-1} . Ihre Breite sank von 7.8 cm^{-1} auf 6.5 cm^{-1} . Die zweite interne Umwandlung bei -62 °C (senkrechte Linie 3) ist in den Parametern der Einzellinie nicht zu bemerken.

Bei einer Temperatur von -45.4 °C (senkrechte Linie 4) gab es erste Hinweise auf den Schmelzvorgang im Mie-Streulicht (siehe Abb. 9.22b). Wie aus Abbildung 9.25 hervorgeht, traten die ersten Veränderungen im Raman-Spektrum oberhalb von -42 °C auf. Die Sulfatlinie verschob sich wieder zu niedrigeren Raman-Shifts und die Linie wurde breiter, bis oberhalb einer Kammertemperatur von -40 °C beide Parameter wieder die Werte erreicht hatten, die in der Abkühlphase am flüssigen Tröpfchen beobachtet wurden¹⁹.

¹⁹Bei Kammertemperaturen $> -40\text{ °C}$ ist die Streuung der Linienparameter deshalb größer als bei tieferen Temperaturen, weil dort gleichzeitig die HSO_4^- -Linie angepaßt wurde. Da diese aber sehr

9.8.2. Anpassung einer Doppellinie aus einer Lorentz- und einer Gauß-Linie

Im weiteren Verlauf der Auswertung wurde die Fitfunktion schrittweise verbessert. Am Ende des Abschnittes 9.7.2 wurde bereits auf einen erkennbaren Anstieg des Untergrundes am Rand der Spektren zu kleineren Raman-Shifts hingewiesen. Auch der Untergrund insgesamt verlief nicht immer ganz horizontal (siehe Abb. 9.17, Seite 205, graue Quadrate). Eine erste deutliche Verringerung der Anpassungsfehler wurde dementsprechend durch die Einführung eines linearen Untergrundes mit variabler Steigung in die Fitfunktion erzielt. Eine genauere Analyse der Linienform ergab außerdem, daß eine Lorentz-Linie die Spektren des Festpartikels wesentlich besser beschreibt als eine Gauß-Linie. Die Anpassung einer Lorentz-Linie auf einem Untergrund mit variabler Steigung reduzierte die Anpassungsfehler gegenüber dem einfachen Gauß-Profil erheblich (Abb. 9.24, graue Kreise \leftrightarrow graue Dreiecke).

Ein Wechsel der Linienform vom Gauß- zum Lorentz-Profil beim Phasenübergang flüssig \mapsto fest ist erklärbar. Im Abschnitt 7.5.2 wurden die drei relevanten Prozesse beschrieben, die zur Verbreiterung der Spektrallinien beitragen. Doppler-, Stoß- und Lebensdauererweiterung haben in Flüssigkeiten einen in dieser Reihenfolge zunehmenden Einfluß. Die Lebensdauer der Sulfationen ist in der flüssigen Lösung durch Protonentransfers (Dissoziationsgleichgewicht mit HSO_4^-) begrenzt. Protonentransfers sollten im Festkörper weitgehend unterbunden sein, ebenso wie Stöße und Translationsbewegungen. Daher ist zu vermuten, daß im Festpartikel anders als im flüssigen Lösungströpfchen die Stoßverbreiterung dominierte. Dies würde zu einem Lorentz-Profil der betreffenden Linie führen ([Chen und Irish, 1971]).

Wegen der beobachteten offenkundigen Aufspaltung der Sulfatlinie im Zeitraum zwischen den beiden internen Umwandlungen wurde im nächsten Schritt der Auswertung an alle Spektren des festen Partikels eine Doppellinie angepaßt. Angeregt durch die oben genannten Befunde wurde die Doppellinie aus einer schmalen Lorentz-Kurve und einer breiten Gauß-Kurve konstruiert. Dabei wurde ein linearer Untergrund mit variabler Steigung einbezogen. Insgesamt wurden die Anpassungsfehler dadurch noch einmal deutlich reduziert (Abb. 9.24, schwarze Quadrate \leftrightarrow graue Kreise). Die besten Übereinstimmungen zwischen Fitfunktion und Originaldaten wurden erwartungsgemäß im Zeitraum nach der ersten internen Umwandlung erzielt.

Im Temperaturbereich unterhalb von -78 °C brachte die Anpassung der Doppellinie zwar auch eine Verringerung der Fehler mit sich (Abb. 9.24), sie führte dort aber zu völlig inkonsistenten Ergebnissen. Die Inkonsistenz bestand darin, daß die für die Gauß-Linie ermittelten Parameter willkürliche und sehr stark streuende Werte annahmen. Das ist dadurch begründet, daß die schmale Sulfatlinie in diesem unteren Temperaturbereich allein durch das Lorentz-Profil bereits vollständig zu beschreiben war. Das Gauß-Profil wurde deshalb beliebig an geringfügige Krümmungen des Untergrundes der Spektren angepaßt²⁰.

Dieser Sachverhalt führt zu dem Schluß, daß unterhalb von -78 °C praktisch alle Sulfationen in der gleichen Umgebung im Festpartikel vorlagen. Deshalb wurde in diesem Temperaturbereich ein einzelnes Lorentz-Profil an die Sulfatlinie in den Spektren des festen Partikels angepaßt. Oberhalb von -78 °C bis zum Ende des Schmelzvorgangs

schwach war, führte sie zu größeren Unsicherheiten bei der Anpassung.

²⁰Das zeigt, daß die Anpassungsfehler allein kein hinreichendes Kriterium zur Auffindung der optimalen Fitfunktion darstellen.

bei -40 °C wurde die Doppellinie mit dem zusätzlichen Gauß-Profil verwendet. Das Gauß-Profil beschreibt dort die breite Linie in der Basis der schmalen und hohen Linie sehr gut. Beispiele für einen direkten Vergleich zwischen gemessenen Spektren und daran angepaßten Doppellinien wurden bereits in den Abbildungen 9.18 und 9.21 (Seiten 206 und 209) gegeben. Sie verdeutlichen die hervorragende Übereinstimmung.

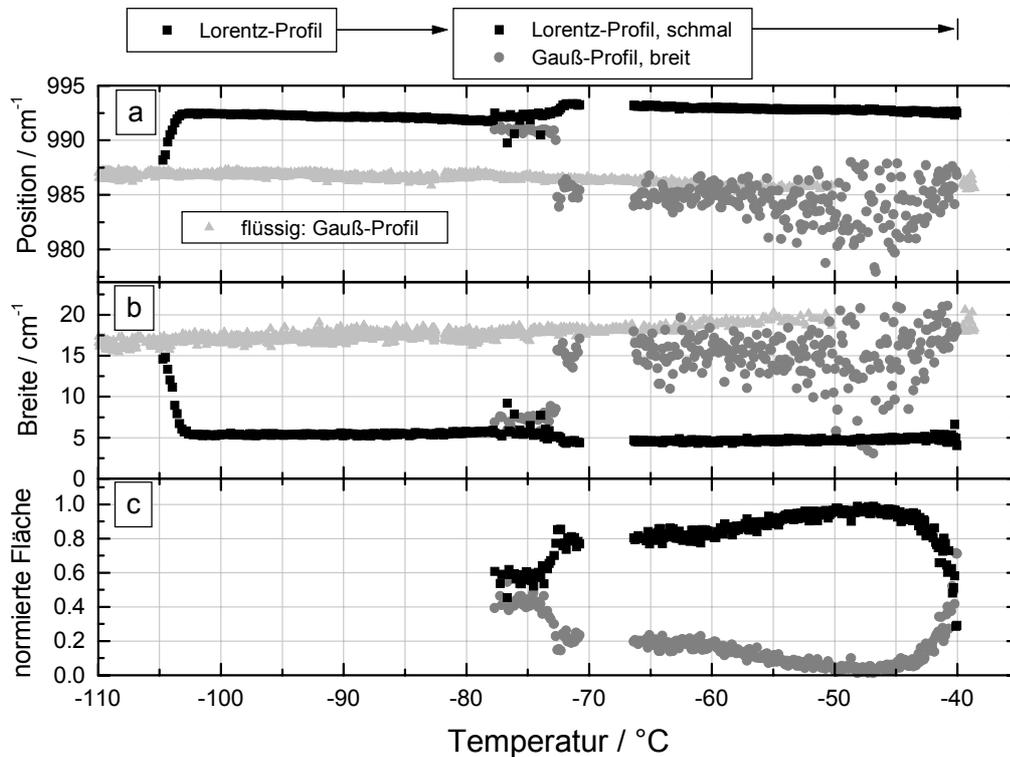


Abbildung 9.26: Experiment A1: Linienparameter aus der Anpassung eines Lorentz-Profiles ($T < -78\text{ °C}$) bzw. einer Doppellinie aus einem schmalen Lorentz- und einem breiten Gauß-Profil an die Spektren des Festpartikels. a: Linienpositionen. b: Linienbreiten (FWHM). c: Normierte Flächen ($T > -78\text{ °C}$). Schwarze Quadrate: Schmale Lorentz-Komponente; Graue Punkte: Breite Gauß-Komponente. Hellgraue Dreiecke in a und b: Flüssiges Tröpfchen, einzelne Gauß-Linie. Alle Fitfunktionen mit variabel ansteigendem Untergrund.

Die Abbildung 9.26 enthält eine Zusammenstellung der mit der jeweils besten Fitfunktion ermittelten Linienparameter (a) Position, (b) Breite (FWHM) sowie (c) normierte Flächen unter den Komponenten der Doppellinie²¹ für den oberen Temperaturbereich. Die Normierung der Flächen durch Division durch die Flächensumme reduziert den Einfluß der elastischen Lichtstreuung auf die Flächen (siehe Abschnitt 9.5.1, Abb. 9.5, Seite 187). Die normierten Flächen stellen ein gutes Maß für die relativen Intensitätsveränderungen der Linienkomponenten dar. Zur Orientierung sind auch Positionen und Breiten einer an die Spektren des flüssigen Tröpfchens angepaßten Gauß-Kurve dar-

²¹Die gleichzeitige Angabe beider normierter Flächen ist natürlich redundant, da beide sich immer zu Eins addieren. Diese Redundanz ist beabsichtigt.

gestellt (hellgraue Dreiecke). Alle Fitfunktionen, deren Ergebnisse in der Abbildung 9.26 dargestellt sind, beinhalteten einen linearen Untergrund mit variabler Steigung.

Die Position und die Breite der schmalen Lorentz-Komponente der Sulfatlinie des festen Partikels (schwarze Quadrate) verändern sich bei steigender Temperatur in gleicher Weise wie die mit der einfachen Gauß-Linie ermittelten Werte, die bereits im vorangegangenen Abschnitt beschrieben wurden (Abb. 9.25a). Die mit dem Lorentz-Profil bestimmten Linienbreiten des festen Partikels (Abb. 9.26b) fallen generell etwas kleiner aus als die entsprechenden Breiten der Gauß-Kurve (Abb. 9.25b). Dies ist zum einen durch die unterschiedlichen Kurvenformen und zum anderen durch die Anpassung einer Doppellinie ($T > -78\text{ °C}$) bedingt.

Im Temperaturbereich oberhalb von -78 °C führt die Anpassung der beschriebenen Doppellinie zu einem wesentlichen Informationsgewinn. Die Linienparameter in Abbildung 9.26 zeigen, wie die breite Gauß-Linie aus der Basis der schmalen Lorentz-Linie herauswuchs. Im Temperaturintervall $-78\text{ °C} < T < -73\text{ °C}$ war die Zerlegbarkeit der Sulfatlinie in zwei Komponenten noch nicht sehr deutlich. Der Fitalgorithmus fand zwei nahe beieinanderliegende Linien mit vergleichbaren Breiten und Intensitäten (vgl. Abb. 9.18a, Seite 206).

Bei Temperaturen $> -73\text{ °C}$ traten die beiden Linienkomponenten bei eindeutig getrennten Positionen auf (vgl. Abb. 9.18b). Die für die breite Linienkomponente ermittelten Positionen und Breiten (graue Punkte in Abb. 9.26) enthalten eine hochinteressante Information: Wie der Vergleich mit den bei gleichen Temperaturen für das flüssige Tröpfchen bestimmten Linienparametern (hellgraue Dreiecke in Abb. 9.26a und b) zeigt, ähnelte die breite Gauß-Komponente der Doppellinie des festen Partikels in Position und Breite sehr stark der Sulfatlinie des flüssigen Tröpfchens. Dies legt die Vermutung nahe, daß Sulfationen in flüssiger Lösung im Partikel vorhanden waren. Die Stichhaltigkeit dieser Vermutung wird sich im nächsten Kapitel im Rahmen der Interpretation des Experiments A1 erweisen.

Die Parameter der Doppellinie streuten im Temperaturbereich zwischen den beiden internen Umwandlungen (-75 °C bis -62 °C) am wenigsten. Dies spiegelt die Tatsache wider, daß in dieser Phase des Experiments A1 die Zerlegbarkeit der Sulfatlinie in eine Doppellinie am deutlichsten war. Auf die schmale Linienkomponente entfielen dort konstant etwa 80% der Raman-Intensität (Abb. 9.26c). Im Zuge der zweiten internen Umwandlung ab -62 °C wurde die breite Komponente der Doppellinie immer schwächer (vgl. Abb. 9.21, Seite 209). Dadurch nahm auch die Unsicherheit der zugehörigen Linienparameter zu.

Bis zum Beginn des Schmelzprozesses bei -45.4 °C stieg die relative Intensität (= normierte Fläche) der schmalen Komponente der Sulfatlinie fast auf Eins an. Aufgrund der entsprechend geringen Intensitäten der breiten Linienkomponente streuten deren Position und Breite immer stärker. Besonders deutlich ist dies in der Abbildung 9.26 im Bereich $-55\text{ °C} < T < -45\text{ °C}$ zu sehen.

Während des Schmelzens (-45.4 °C bis -40.0 °C) wuchs der Anteil der breiten Linienkomponente an der Raman-Gesamtintensität der Sulfationen erst langsam, dann immer schneller an (Abb. 9.26c). Gleichzeitig wurden die Varianzen von Position und Breite dieser Komponente wieder geringer. Letztlich ging die breite Komponente der Doppellinie des Festpartikels in die Sulfatlinie des flüssigen Tröpfchens über (Abb. 9.26a und b). Weiter oben wurde bereits darauf hingewiesen, daß die schmale Komponente der Doppellinie bis unmittelbar vor der vollständigen Verflüssigung des Partikels bei

unveränderter Position und Breite klar und mit einem hohen Flächenanteil zu erkennen war. Noch bei einer Temperatur von -40.2 °C betrug die normierte Fläche unter dieser Linie fast 0.6.

Damit ist die Beschreibung des Experiments A1 abgeschlossen. Die Bewertung der einzelnen Beobachtungen erfolgt im nächsten Kapitel im Rahmen der Interpretation der experimentellen Befunde. Dabei wird auch der Versuch unternommen werden, den einzelnen Komponenten der Raman-Linie verschiedene Spezies von Sulfationen zuzuordnen. Zuvor wird im folgenden Abschnitt noch ein kurzer Vergleich der Experimente A1 und A2 angestellt.

9.9. Vergleich der Experimente A1 und A2

Bevor die Daten des Experiments A1 im folgenden Kapitel interpretiert werden, wird in diesem Abschnitt kurz das Vergleichsexperiment A2 beschrieben. Das Ziel ist dabei, allgemeine Aspekte des Experiments A1 von speziellen zu trennen. Beide Experimente wurden in gleicher Weise und unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt (vgl. Abschnitt 9.1).

Für das Tröpfchen des Experiments A2 wurde die Temperaturabhängigkeit der Konzentration bereits in Abbildung 9.3 (Seite 184) dargestellt. Eingespritzt wurde ebenso wie im Experiment A1 eine Lösung mit 30 wt% H_2SO_4 . Aufgrund einer geringeren Luftfeuchtigkeit in der Kammer konzentrierte sich das Tröpfchen im Experiment A2 um etwa 3 wt% stärker auf. In der Abkühlphase ergab sich letztlich praktisch die gleiche Konzentration von 45 wt% wie im Experiment A1.

Die Daten des Experiments A2 sind insgesamt von geringerer Zuverlässigkeit als die des Experiments A1. Während der Abkühlphase trat in der Fallenkammer Nebel auf, der wahrscheinlich aus kleinen Eispartikeln bestand. Dieser Nebel wurde wahrscheinlich dadurch verursacht, daß der Brennpunkt des fokussierten Laserstrahls in der Nähe des Flüssigkeitssees auf dem Bodenfenster lag ("Bodensee", siehe Abschnitt 8.1.3). Aufgrund der hohen Leistungsdichte wurde Flüssigkeit verdampft. Dieser Eisnebel hatte im wesentlichen zwei Auswirkungen auf den Verlauf des Experiments. Zum einen waren die Spektren des flüssigen Tröpfchens in der Abkühlphase wegen starker Störungen nicht auswertbar. Zum anderen induzierten vom Tröpfchen eingefangene Eispartikel den Phasenübergang flüssig \rightarrow fest bereits bei -87 °C in der Abkühlphase. Das Tröpfchen erstarrte binnen 40 s. Kurz danach wurde die Kühlung der Fallenkammer abgeschaltet.

Die Spektren des festen Partikels des Experiments A2 wurden in genau der gleichen Weise wie die des Experiments A1 ausgewertet. Bei Temperaturen unter -76 °C war die Sulfatlinie des Festpartikels vollständig durch ein Lorentz-Profil auf einem linearen Untergrund mit variabler Steigung zu beschreiben. Im Temperaturbereich von -76 °C bis zum Schmelzbeginn bei etwa -40 °C trat auch im Experiment A2 eine zweite, breitere Linie auf. An die Sulfatlinie ließ sich hier wie im Experiment A1 eine Doppellinie aus einem schmalen Lorentz- und einem breiten Gauß-Profil sehr gut anpassen.

Die Abbildung 9.27 zeigt Intensitäten des elastisch gestreuten Lichtes (erste Zeile) sowie Linienparameter (zweite bis vierte Zeile) aus der Anpassung der jeweils besten Fitfunktionen für die Experimente A1 (links) und A2 (rechts). Alle Raman-Daten beziehen sich auf die festen Partikel und stammen bis auf wenige Werte des Experiments A2 aus den Aufwärmphasen. Im Verlauf der Positionen und Breiten für das Experiment A2 ist der Phasenübergang bei Abkühlung ab etwa -87.5 °C zu erkennen. Die

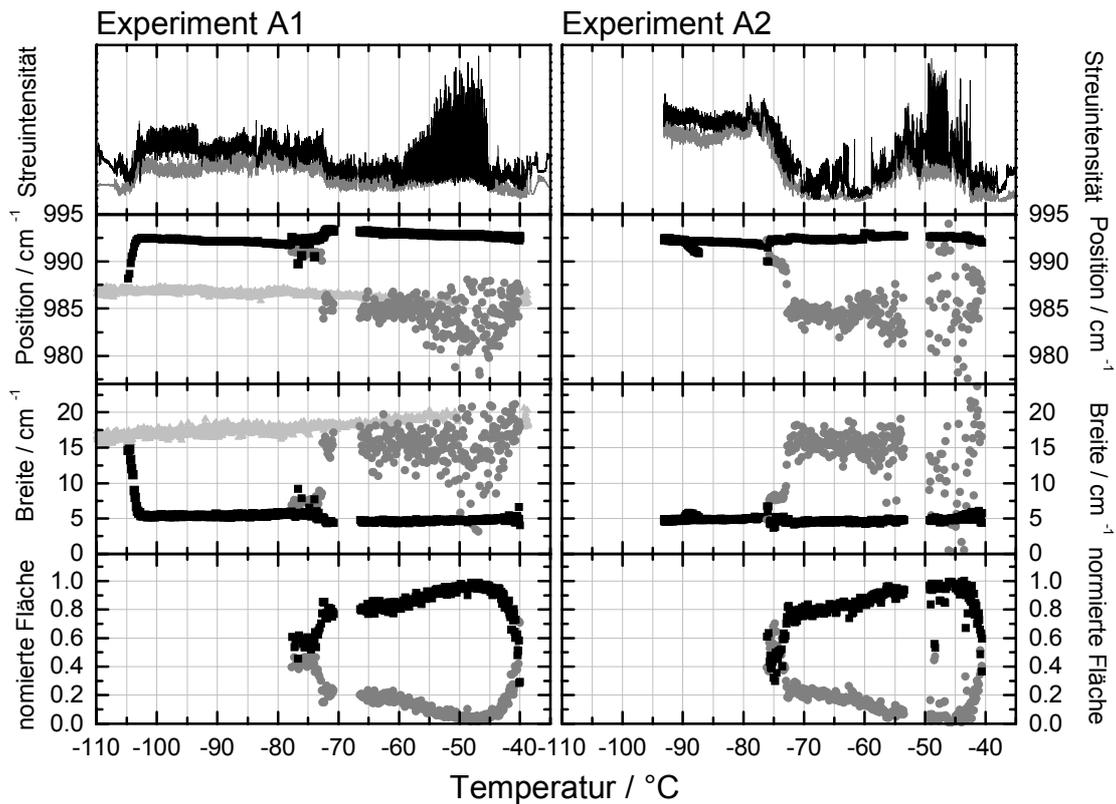


Abbildung 9.27: Vergleich der Experimente A1 (links) und A2 (rechts). Erste Zeile: Intensitäten des elastisch gestreuten Lichtes (grau: parallel, schwarz: senkrecht polarisiert). Zweite bis vierte Zeile: Parameter aus der Anpassung der besten Fitfunktionen. Schwarze Quadrate: Schmale Lorentz-Komponente. Graue Punkte: Breite Gauß-Komponente. Zweite Zeile: Linienpositionen. Dritte Zeile: Breite (FWHM). Vierte Zeile: Normierte Flächen unter den Linien.

Abkühlphase wurde bei $-93.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ beendet. Gleiche Größen sind in Abbildung 9.27 mit Ausnahme der Intensitäten der elastischen Lichtstreuung auf gleichen Skalen dargestellt. Die Intensitäten des elastisch gestreuten Lichtes sind wie üblich nach Polarisation getrennt angegeben (grau: parallel, schwarz: senkrecht). Für das Experiment A2 wurden die Streuintensitäten während des Phasenübergangs nicht mit dargestellt. Die Linienparameter sind in der gleichen Weise wie in Abbildung 9.26 für das Experiment A1 abgebildet. Die Parameter der schmalen Lorentz-Linie sind durch schwarze Quadrate und die der breiten Gauß-Linie durch graue Punkte wiedergegeben. Die Daten zu beiden Experimenten stammen aus der Anpassung von Fitfunktionen mit variabel ansteigendem Untergrund.

Es folgt der Vergleich der Experimente A1 und A2 links und rechts in Abbildung 9.27. Die weitgehende Übereinstimmung der Linienparameterverläufe aus den beiden Experimenten fällt sofort ins Auge. Nach dem Phasenübergang flüssig \rightarrow fest bestand die Sulfatlinie auch im Experiment A2 nur aus einer Lorentz-Komponente, deren Position unterhalb von $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ praktisch die gleichen Werte annahm wie im Experiment A1. In beiden Experimenten verschoben sich die Linien mit steigender Temperatur etwas

zu kleineren Wellenzahlen. Bei den Linienbreiten (dritte Zeile) bestehen kaum erkennbare Unterschiede zwischen den Experimenten. Auch die normierten Flächen unter den Komponenten der Doppellinie (vierte Zeile) veränderten sich in beiden Experimenten in sehr ähnlicher Weise.

Oberhalb von -73 °C variierten Position und Breite der breiten Linienkomponente in beiden Experimenten recht ähnlich. Erkennbare Differenzen traten hier bei den Positionen der schmalen Linie auf. Sie waren im Experiment A2 bis etwa -60 °C etwas geringer und praktisch konstant. Bei -60 °C nahm die Linienposition nach einem kurzen Sprung einen etwas höheren und wieder konstanten Wert an. Im Experiment A1 wurde dagegen eine Abnahme der Linienposition mit steigender Temperatur bei allen Temperaturen beobachtet. Die Streubreite der Linienparameter war im Experiment A2 kurz vor dem Schmelzbeginn wegen der etwas geringeren Qualität der Raman-Spektren größer.

In beiden Experimenten nahmen die Intensitäten des elastisch gestreuten Lichtes (oberste Zeile in Abb. 9.27) durch eine erste interne Umwandlung bei ähnlichen Kamertemperaturen langsam und deutlich ab (A1: -73 °C , A2: -76 °C). Ebenso wurde eine zweite interne Umwandlung in beiden Experimenten durch eine deutliche Abnahme der Streuintensitäten und deren Variationsbreite bei -62 °C (A2: -63 °C) beobachtet. Für das Experiment A1 ist dies besser in Abb. 9.20 (Seite 208) zu erkennen. Kurz darauf nahmen die Streuintensitäten und deren Streubreite in beiden Experimenten bei -59 °C wieder zu. Auch der Schmelzbeginn äußerte sich in beiden Experimenten nicht nur bei vergleichbaren Temperaturen (A1: -45.4 °C , A2: -46.2 °C), sondern auch in sehr ähnlicher Weise durch schlagartige Abnahme der Streulichtintensitäten. Im Experiment A2 nahmen die Streuintensitäten dabei zuerst nicht ganz so stark ab, dafür erfolgte ein zweiter Einbruch bei -42.5 °C .

Sowohl die Parameter der Sulfatlinie im Raman-Spektrum als auch die Intensitäten der elastischen Lichtstreuung zeigten also in beiden Experimenten nahezu identische Reaktionen auf die Phasenübergänge und Umwandlungen. Insgesamt belegt dieser Vergleich der Experimente A1 und A2, daß alle wesentlichen Beobachtungen des Experiments A1 reproduzierbar waren und nicht durch zufällige Effekte hervorgerufen wurden.

