

# Laboruntersuchungen zum Gefrierprozeß in polaren stratosphärischen Wolken

Dissertation  
am Fachbereich Physik  
der FU - Berlin

vorgelegt von  
Benedikt Krämer  
aus Heidelberg

Berlin, April 1998

1. Gutachter:

Prof. Dr. Ludger Wöste

2. Gutachter:

Prof. Dr. Helmut Baumgärtel

Datum der Disputation:

3. Juni 1998

# 1 Inhaltsverzeichnis

<b>1 Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>3</b>
<b>2 Einleitung .....</b>	<b>6</b>
<b>3 Quadrupol - Ionenfalle.....</b>	<b>8</b>
3.1 Das Pseudopotential.....	8
3.2 Exakte Lösung der Bewegungsgleichung.....	12
3.3 Die Quadrupolfalle in einer Atmosphäre .....	13
<b>4 Mie - Streuung .....</b>	<b>14</b>
4.1 Die Mie - Theorie .....	14
4.2 Grenzfälle der Mie - Theorie .....	16
4.3 Polarisierung des Streulichtes.....	17
4.4 Winkelabhängigkeit des Streulichtes .....	18
4.5 Resonanzen der Mie - Streuung.....	20
<b>5 Experimenteller Aufbau.....</b>	<b>23</b>
5.1 Ionenfalle .....	26
5.2 Piezospritze .....	27
5.3 Die Aufladung der Tropfen.....	29
5.4 Klimakammer.....	31
5.5 Temperatur- Messung und Regelung .....	33
<b>6 Messung der spezifischen Ladung.....</b>	<b>35</b>
6.1 Automatische Höhenkontrolle.....	35
<b>7 Bestimmung von Größe und Brechungsindex.....</b>	<b>38</b>
7.1 Das optische System .....	38
7.2 Digitalisieren der Videosequenzen .....	40
7.3 Bestimmung der 90° - Stelle .....	41
7.4 Bestimmung des Abbildungsmaßstabes.....	42
7.5 Größe und Brechungsindexbestimmung.....	43
7.6 Schnelle Bestimmung der Tropfengröße .....	46
<b>8 Einfluß der Ladung auf die Tropfen .....</b>	<b>48</b>
8.1 Verdampfung von geladenen Flüssigkeitstropfen.....	49
8.2 Theorie der Verdampfung ins Vakuum .....	49
8.3 Verdampfung in einer Atmosphäre .....	52

8.4 Verdampfung von Glykoltropfen.....	52
8.5 Stabilitätslimit.....	54
8.6 Masse - und Ladungsverlust bei Coulombexplosionen.....	57
<b>9 Aerosole in der Stratosphäre .....</b>	<b>65</b>
9.1 Die Stratosphäre.....	65
9.2 Polarer stratosphärischer Ozonabbau - Die Rolle der Wolken .....	66
9.3 Stratosphärische Aerosole.....	69
9.4 Stratosphärische Wolken (PSC).....	70
9.5 Berechnung der PSC - Zusammensetzung aus der Gasphase .....	73
<b>10 Theorie der Nukleation bei dem Gefrierprozeß.....</b>	<b>76</b>
10.1 Die Modellvorstellung zur homogenen Kondensation.....	76
10.2 Die klassische Theorie der homogenen Nukleation .....	78
10.3 Die homogene Nukleationsrate.....	83
10.4 Die heterogene Nukleation .....	89
<b>11 Der Gefrierprozeß: Erfassung im Experiment .....</b>	<b>92</b>
11.1 Ablauf einer Messung .....	92
11.2 Auswertungsverfahren .....	94
11.3 Der Depolarisationsgrad: Detektion des Gefrierprozesses .....	95
11.4 Automatische Auswertung der Nukleationszeiten.....	99
11.5 Statistik zum Depolarisationsgrad.....	100
11.6 Manuelle Bestimmung der Nukleations- und Kristallisationszeit .....	101
11.7 Korrektur der Nukleationszeit $t_1$ bei großen Kristallisationsdauern .....	102
11.8 Bestimmung der Nukleationsraten.....	103
11.9 Die Berechnung der Nukleationsraten im Experiment.....	104
11.10 Experimentell zugänglicher Bereich von Nukleationsraten.....	106
11.11 Übertragung der gemessenen Raten auf stratosphärische Wolken .....	107
11.12 Ableitung der Aktivierungsenergie.....	108
11.13 Ableitung der Keimbildungsenergie.....	109
<b>12 Ergebnisse der Gefriermessungen von Wasser.....</b>	<b>110</b>
12.1 Abhängigkeit der Nukleationsraten von der Ladung der Tropfen.....	110
12.2 Messung von Nukleationsraten von Tropfen aus reinem Wasser .....	112
12.3 Depolarisation von gefrorenen Wassertropfen.....	113
12.4 Strukturen der Streubilder.....	114
12.5 Berechnung der Keimbildungsenergien .....	116
12.6 Die Keimradien .....	117

<b>13 Eigenschaften wässriger Schwefelsäurelösungen .....</b>	<b>119</b>
13.1 Das Phasendiagramm der Schwefelsäure .....	119
13.2 Dichte und Brechungsindex .....	122
<b>14 Gefriermessungen an Schwefelsäure - Lösungen.....</b>	<b>123</b>
14.1 Nukleationsraten .....	123
14.2 Vergleich der Nukleationsraten mit Theorie und bisherigen Messungen .....	127
14.3 Aussagen für das Gefrierverhalten von stratosphärischem Schwefelaerosol .....	130
14.4 Depolarisationsgrad .....	133
14.5 Kristallisationszeiten .....	135
14.6 Aktivierungsenergien.....	136
14.7 Keimbildungsenergien.....	139
14.8 Nukleation und Kristallwachstum bei sehr tiefen Temperaturen.....	141
14.9 Dynamik des Kristallwachstums .....	144
<b>15 Gefriermessungen an ternären Lösungen .....</b>	<b>151</b>
15.1 Laborexperimente zu den Gefriereigenschaften ternärer Lösungen .....	152
15.2 Ternäre Mischungen im Experiment.....	153
15.3 Homogene Nukleation.....	155
15.4 Heterogene Nukleation.....	157
15.5 Die kristalline Struktur der gefrorenen Tropfen aus ternären Lösungen .....	161
15.6 Zusammenfassung der Ergebnisse an den ternären Mischungen .....	161
15.7 Schlußfolgerungen aus den Messungen: Entstehung, Zusammensetzung und das Gefrieren von stratosphärischen Wolken.....	163
15.7.1 Wolken des Typ II.....	164
15.7.2 Wolken des Typ Ia und Ib.....	166
15.7.3 Wolken des Typ Id.....	168
<b>16 Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>170</b>
<b>17 Literaturverzeichnis .....</b>	<b>174</b>
<b>18 Lebenslauf .....</b>	<b>182</b>
<b>19 Danksagung.....</b>	<b>183</b>

# 18 Lebenslauf

Name	Krämer
Vorname	Benedikt
Geboren	11.01.1965
Geburtsort	Heidelberg
<u>Wohnorte</u>	
1965-1987	Heidelberg
seit 1987	Berlin
<u>chulischer Werdegang</u>	
1971-1975	Friedrich - Ebert - Grundschule Heidelberg
1975-1983	Kurfürst - Friedrich - Gymnasium Heidelberg
1983-1985	Bunsen - Gymnasium Heidelberg
<u>Schulabschluß</u>	allgemeine Hochschulreife 24.05.1985
<u>Erfüllung der Wehrpflicht</u>	Zivildienst in der Hauspflege, Diakonie Heidelberg
<u>Studium</u>	
SS 1987 - WS 1988/89	Studium der Physik an der Freien Universität Berlin Diplom -Vorprüfung 14.04.1989
SS 1989	Studium der Physik an der Universität Heidelberg
WS 1989/90 - SS 1993	Studium der Physik an der Freien Universität Berlin
SS 1992 - SS 1993	Diplomarbeit bei Prof. Dr. L. Wöste Thema: Der "Phasenraumkompressor": Eine neuartige Methode zur Erzeugung eines intensiven Strahls von Metallclusterionen
11.Oktober 1993	Hochschulabschluß mit Diplom im Fach Physik mit dem Gesamturteil „ mit Auszeichnung“.
01.September 1994	Beginn der Doktorarbeit unter dem Titel: „Wachstum und thermodynamische Eigenschaften von Aerosolen“ in der AG von Prof. Wöste an der FU Berlin.

## 19 Danksagung

An erster Stelle möchte ich Prof. Wöste danken, der mir das Studium an diesem interessanten Forschungsprojekt ermöglicht hat. Er hat mir viel Freiheit gegeben, unser Projekt zu verwirklichen und mich immer unterstützt: dafür danke ich Ihm ganz besonders. Fasziniert haben mich viele seiner Ideen, die, obwohl sie abenteuerlich klangen, doch meist funktionierten. Auf diese Weise kamen viele neue interessante Forschungsgebiete in der Gruppe hinzu. Danken möchte ich ihm auch, daß er sehr dafür eintrat, unseren Projekten in der Zukunft einen festen Stand in der Gruppe zu ermöglichen.

Prof. Baumgärtl danke ich für die anregenden Gespräche, die wir zusammen führten. Sein großes Interesse an den Experimenten hat mir sehr geholfen. Über seine Unterstützung wie für die Übernahme des Zweitgutachtens bin ich ihm sehr dankbar.

Eckart Rühl danke ich für die vielen interessanten Gespräche, die mir viel geholfen haben. Er hat unser Projekt sehr unterstützt.

Viel Hilfe erhielten wir von Prof. Kramer, der nicht nur bei der Raumverteilung immer ein offenes Ohr für uns hatte. Als Leiter der Dissertationskommission trägt er zu einem sehr angenehmen Klima während der gesamten Doktoranden - Zeit bei.

Die Zusammenarbeit mit Thomas Leisner bereitet viel Spaß, er hat immer ein offenes Ohr für alle Fragen, die während des Experimentes auftauchen. Diskussionen mit ihm lösen viele Probleme oft erstaunlich schnell.

Mit Ulrike Busolt habe ich die ersten Gehversuche in der Mie - Theorie unternommen. Ihre Geduld bei dem Vergleichen von meterlangen Streuspektren haben mich fasziniert.

Dann möchte ich allen Mitgliedern unserer Fallen - Gruppe danken:

Oliver Hübner für sein Interesse an den explodierenden Tropfen und der unglaublichen Geduld bei dem Auswerten der Streuspektren, Inez Weidinger für die gute Laune in unserem Labor und die Freude am Programmieren, Martin Schwell für die wunderbare Zeit, die wir zusammen in Grenoble verbracht haben und unsere vielen schönen Diskussionen bei einem Glas Wein. Ihm habe ich zudem all mein Wissen in physikalischer Chemie zu verdanken. Hermann Vortisch hat zu dem Gelingen und dem Inhalt dieser Arbeit ganz wesentlich beigetragen, ihm danke ich

daher ganz besonders. Sein Wunsch, alles immer ganz genau wissen zu wollen, hat mich fasziniert.

Für viele anregende und interessante Diskussionen danke ich der Lidar - Gruppe. Ganz besonders Carsten Wedekind, der mir in unseren Gesprächen viel erklärt hat.

Für das Interesse und die guten Diskussionen danke ich der Mainzer Gruppe von Thomas Peter.

Vielen Dank an die Elektronik Wertstatt, ganz besonders an Herrn Luft. Die Zusammenarbeit mit ihm hat viel Spaß gemacht. Carsten Kirsch hat die meisten Teile unserer Apparatur gefertigt. Er hat dabei eine ausgezeichnete Arbeit geleistet. Die Zusammenarbeit mit ihm hat viel Spaß gemacht. Vielen Dank auch an Herrn Biller, dessen Konstruktionen immer hervorragend funktionieren und der einen wunderbaren Honig herstellt. Frau Dobrikat danke ich für ihre immer freundliche Hilfe beim Ausfüllen von etlichen Formularen.

Vielen Dank auch an die gesamte Gruppe für die vielen schönen Stunden im Kaffeeraum.

Katharina danke ich für die wunderbare Zeit während der etwas stressigen Monate des „Zusammenschreibens“. Ihr und Tobs vielen Dank für die lustigen Anmerkungen beim Korrekturlesen. Meiner Mutter, Tobias und Corinna danke ich, daß sie mich immer in allem unterstützt haben.

Das Projekt wurde von der Forschungsförderung FNK der FU - Berlin finanziert. Vielen Dank dafür!