

8 Einfluß der Ladung auf die Tropfen

Um die Tropfen in der Quadrupolfalle speichern zu können, müssen sie geladen sein. Um einen Vergleich zwischen Prozessen an atmosphärischen Wolkentröpfchen mit denen in der Falle ziehen zu können, ist es daher von Bedeutung, den Einfluß der Ladung zu untersuchen. Die Eigenschaften geladener Partikel in der Atmosphäre sind für das grundlegende Verständnis der dort ablaufenden chemischen und physikalischen Prozesse wichtig. Man kann davon ausgehen, daß alle Aerosole, die an Atmosphärenprozessen beteiligt sind, Ladungen tragen. Die Ladungsmengen auf stratosphärischen Aerosolen ist allerdings gering, da in der Stratosphäre wenig ionisierte Moleküle vorhanden sind³³. In der Troposphäre tragen Konvektionen und Strömungen zur Ladungsumverteilung in Wolken bei. Gewitter sind dabei die deutlichsten Erscheinungen.

Der Einfluß der Ladungen auf das Verdampfungsverhalten von Wolkentropfen sind für den Ablauf der physikalischen Prozesse von Bedeutung, da hierbei sowohl die Gasaufnahme aus der Umgebung des Teilchens wie die Gasabgabe beteiligt sind. Daher soll in diesem Kapitel der Einfluß der Ladungsmenge auf das Verdampfen untersucht werden. Das Verdampfen von ungeladenen Tropfen ist theoretisch gut beschrieben, so daß Abweichungen von der Theorie, die von hohen Ladungsdichten verursacht werden, leicht erkannt werden können. Bei sehr hoher Ladungsdichte kann die Abstoßung der Ladungen untereinander die Oberflächenspannung kompensieren und den Tropfen instabil werden lassen. Um die Stabilität wiederzuerlangen, emittiert der Tropfen ein Teil seiner Masse und Ladung in einer sogenannten Coulombexplosion. Dieses Phänomen ist schon Ende des letzten Jahrhunderts von Lord Rayleigh untersucht worden, jedoch bis heute nicht vollständig verstanden³⁴.

³³ Pruppacher und Klett (1978)

³⁴ Rayleigh (1882)

8.1 Verdampfung von geladenen Flüssigkeitstropfen

Wenn ein freier Tropfen in einer Ionenfalle gefangen ist, so wird es in Abhängigkeit vom Dampfdruck der Flüssigkeit, vom Partialdruck des Gases in der umgebenden Atmosphäre und der Temperatur in einer bestimmten Zeit verdampfen, sich im Gleichgewicht befinden oder wachsen. Damit ein Tropfen überhaupt in einer Ionenfalle gehalten werden kann, muß es Ladungen tragen. Diese sitzen, als Folge der abstoßenden Coulombkräfte, an der Oberfläche. Es reicht zum Fangen der Tropfen eine Ladungsmenge aus, bei der nur etwa eines von 1000 an der Oberfläche sitzenden Molekülen ionisiert ist. Ionische Moleküle sind stärker als neutrale Moleküle an die Flüssigkeit gebunden. Ihre Austrittsarbeit ist aufgrund ihrer stärkeren Bindung zu den Nachbarmolekülen erhöht. Daher verdampfen fast nur neutrale Moleküle. Die spezifische Ladung, der Quotient aus Ladung zu Masse, nimmt während des Verdampfens ständig zu. Eine zu große Oberflächenladung des Tropfens kann die Verdampfungsrate verringern. Verdampft ein Molekül, müssen die Ionen an der Oberfläche näher zusammenrücken. Das kostet Energie, und vergrößert die Austrittsarbeit eines Moleküls aus dem Tropfen. Es führt jedoch nicht nur dieser Mechanismus dazu, daß Tropfen bei hohen Ladungsdichten langsamer verdampfen. Vielmehr können Kräfte aufgrund der Polarisierbarkeit und dem Dipolmoment der Moleküle einen noch größeren Beitrag leisten, die Verdampfungsrate zu verringern. Die Verdampfungsrate geladener Tropfen soll im nächsten Kapitel hergeleitet werden.

8.2 Theorie der Verdampfung ins Vakuum

Am einfachsten läßt sich die Verdampfung eines ungeladenen Tropfens ins Vakuum beschreiben. Die Verdampfungsrate ist dabei durch die folgende Formel gegeben, die für genügend große Tropfen mit einigen hundert Molekülen bzw. einem Durchmesser von einigen Nanometern gilt³⁵. Dabei wird eine Dampfdruck - Erhöhung durch die Oberflächenkrümmung bei sehr kleinen Tropfen nicht berücksichtigt.

$$-\frac{dN}{dt} = k = r^2 \frac{m(k_B T)^2}{\pi \hbar^3} \cdot e^{\mu/k_B T} \quad \text{Gl. 8.30}$$

³⁵ Siehe Frauendorf (1995).

m ist die molekulare Masse des Stoffes. Die Verdampfungsrate ist mit $-dN/dt = k$ gegeben, r ist der Radius des Tropfens, k_B die Boltzmannkonstante und \hbar ist die Planck - Konstante geteilt durch 2π . Das chemische Potential

$$\mu = \frac{\partial F(T, N)}{\partial N} \quad \text{Gl. 8.31}$$

ist die Ableitung der freien Enthalpie (oder auch freie Gibbs'sche Energie) nach der Teilchenzahl N . Der Radius des Tropfens ist mit r gegeben. Aus Gl. 8.30 folgt, daß die Verdampfungsrate proportional zu der Oberfläche A ist:

$$k \propto R^2 \propto A \quad \text{Gl. 8.32}$$

Oder auch:

$$k = -\frac{dN}{dt} = b(T) \cdot A, \quad \text{Gl. 8.33}$$

wobei $b(T)$ eine temperaturabhängige Proportionalitätskonstante ist. Die Anzahl N der Moleküle mit Masse m_0 und der Dichte ρ kann mit Hilfe des Radius r ausgedrückt werden:

$$N = \frac{4 \rho \pi r^3}{3 m_0} \quad \text{Gl. 8.34}$$

Mit

$$dN = \frac{\rho \cdot 4\pi \cdot r^2}{m_0} \cdot dr = \frac{\rho \cdot A}{m_0} \cdot dr \quad \text{Gl. 8.35}$$

folgt

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{m_0 \cdot b(T)}{\rho} = b'(T). \quad \text{Gl. 8.36}$$

Aus dieser Berechnung zeigt sich, daß die Radiusabnahme eines ins Vakuum verdampfenden Tropfens linear mit der Zeit erfolgt.

Zur Beschreibung der Verdampfung eines geladenen Tropfens muß die Ladung in dem chemischen Potential der Flüssigkeit berücksichtigt werden. Dazu ist es zweckmäßig, die freie Energie eines Tropfens mit Ladung zu berechnen. Unter der Annahme, daß sich die gesamte Ladung an der Oberfläche befindet, ergibt sich für die freie Energie F :

$$F = \mu_{\infty} N + 4\pi r_s^2 N^{2/3} \sigma(T) + \frac{(Ze)^2}{8\pi\epsilon_0 \cdot r_s} \cdot N^{-1/3} \quad \text{Gl. 8.37}$$

$\mu_{\infty}(T)$ ist hier der Grenzwert des chemischen Potentials für Systeme mit großer Teilchenzahl unter Druckgleichgewicht, $\sigma(T)$ ist die Oberflächenspannung und $Q = eZ$ die Gesamtladung. Der Radius des Tropfens $r = r_s N^{1/3}$ wird hier durch den der Wigner - Seitz - Radius r_s beschrieben. Die Ladung liefert einen zusätzlichen positiven Term, vergrößert also die freie Energie. Aus der Ableitung nach der Gesamtteilchenzahl N ergibt sich das chemische Potential zu:

$$\mu = \mu_{\infty} + \frac{8}{3} \pi r_s^2 \sigma N^{-1/3} - \left(\frac{(Ze)^2}{24\pi\epsilon_0 \cdot r_s} \right) \cdot N^{-4/3} \quad \text{Gl. 8.38}$$

Die Verdampfungsrate k ergibt sich mit diesem chemischen Potential und Gl. 8.30 zu:

$$k = r^2 \frac{m(k_B T)^2}{\pi \hbar^3} \exp \left(\mu_{\infty} + \frac{8}{3} \pi r_s^2 \sigma N^{-1/3} - \left(\frac{(Ze)^2}{24\pi\epsilon_0 \cdot r_s} \right) \cdot N^{-4/3} \right) / k_B T \quad \text{Gl. 8.39}$$

Mit Hilfe einer numerischen Integration von Gl. 8.39 kann die Größenabnahme bestimmt werden. Einen solchen Graph zeigt die folgende Abbildung.

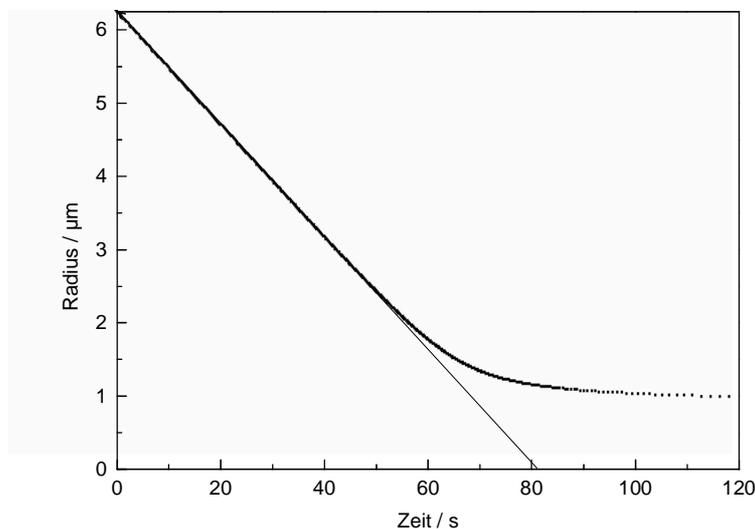


Abbildung 23: Numerisch berechnete Verdampfungskurven für einen Tropfen aus Glykol mit einer Ladung von $-0,57 \text{ pC}$. Der Radius wurde für die Verdampfung ins Vakuum berechnet. Das Abknicken der Kurven kommt durch eine erhöhte Oberflächenenergie durch die Ladung zustande. Zusätzlich eingezeichnet ist ein angepaßter linearer Verlauf.

Die in der Abbildung gezeigten Graphen sind für Tropfen aus Glykol berechnet, mit denen auch die unten beschriebenen Experimente durchgeführt wurden. Deutlich läßt sich der lineare Verlauf der Radiusabnahme bei einem Radius über 2 µm erkennen. In diesem Bereich ist die Ladungsdichte noch nicht hoch genug, um den Prozeß der Verdampfung zu beeinflussen. Für kleine Größen des Tropfens weicht jedoch die Verdampfungskurve zunehmend von dem linearen Verlauf ab. Je höher die Ladung der Tropfen ist, desto früher tritt eine solche Beeinflussung auf, die schließlich das weitere Verdampfen der Tropfen verhindert. Bei dieser Berechnung ist eine Ladungsabspaltung durch Coulombexplosionen (siehe unten) nicht berücksichtigt. Wir haben Experimente durchgeführt, die das Verdampfen von Tropfen bei hohen Ladungsdichten unter Normaldruck (1013 mbar) untersuchen. Durch den Umgebungsdruck verändert sich allerdings die Größenabnahme mit der Zeit.

8.3 Verdampfung in einer Atmosphäre

Bei einem Tropfen, der einem Luftdruck ausgesetzt ist, besteht die Wahrscheinlichkeit, daß ein abgedampftes Molekül durch Stöße wieder in den Tropfen zurückgelangt. Die Wahrscheinlichkeit ist abhängig von der Tropfengröße und der mittleren freien Weglänge der abdampfenden Moleküle, die vom Druck der umgebenden Atmosphäre abhängt. Es kann gezeigt werden, daß sich die Verdampfungsrate unter diesem Einfluß folgendermaßen ändert³⁶:

$$\frac{d(r^2)}{dt} = \text{konst.} \qquad \text{Gl. 8.40}$$

Die Oberfläche verringert sich beim Verdampfen linear mit der Zeit. Dieses Verhalten konnte bei den Untersuchungen an den Glykoltropfen gefunden werden, wie das nächste Kapitel zeigen wird. Diese Theorie wurde von uns noch nicht weiter entwickelt, um auch das ladungsgehinderte Verdampfen beschreiben zu können. Daher kann ein Vergleich der Messungen mit der Theorie nur qualitativ erfolgen.

8.4 Verdampfung von Glykoltropfen

Um das Verdampfen von geladenen Tropfen zu untersuchen, haben wir als Flüssigkeit Glykol gewählt. Tropfen aus dieser Flüssigkeit verdampfen unter normalen

³⁶ Fuchs (1959)

atmosphärischen Bedingungen langsam. Es läßt sich dann die Größenabnahme mit Hilfe der Mie - Streuung (siehe Kap. 7) gut studieren. Wir injizieren dazu einen Tropfen mit einer Größe von etwa $80\ \mu\text{m}$ im Radius in die Falle. Während des Verdampfens vergrößert sich seine spezifische Ladung. Die Fallenparameter werden jedoch automatisch nachgeregelt, so daß eine kontinuierliche Speicherung gewährleistet ist (siehe Kap. 6.1). Gleichzeitig wird die spezifische Ladung gemessen. Mit der Auswertung der Winkelverteilung des Streulichtes an dem Tropfen wurde die Größe des Tropfens in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Der Brechungsindex läßt sich mit dieser Methode ebenfalls bestimmen, er beträgt $1,4285 \pm 0,0005$. Einen solchen Graphen zeigt die nächste Abbildung.

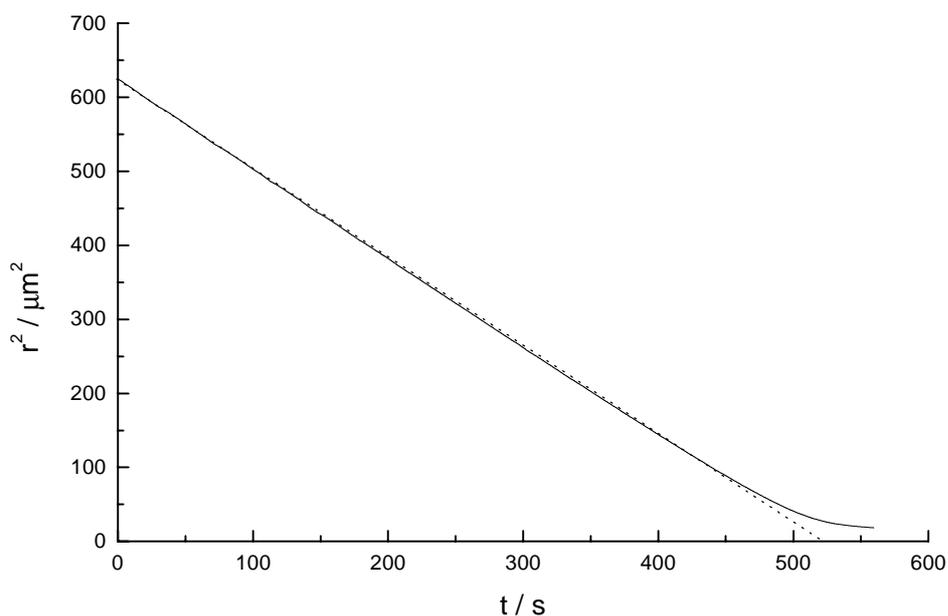


Abbildung 24: Abnahme des Radiusquadrates in Abhängigkeit von der Zeit bei einem verdampfenden Tropfen aus Glykol. Der Anfangsradius des Tropfens betrug ca. $80\ \mu\text{m}$ und die Ladung $-0,57\ \text{pC}$. Gezeigt ist die Verdampfungskurve von einem Anfangsradius von $r = 25\ \mu\text{m}$. Gepunktet gezeichnet ist ein angepaßter linearer Verlauf.

Dieser Graph zeigt für kleine Ladungsdichten eine lineare Abnahme der Oberfläche mit der Zeit, wie sie theoretisch beschrieben wird. Bei großen Ladungsdichten verlangsamt sich die Verdampfungsgeschwindigkeit. Diese Abnahme kann qualitativ durch eine Erhöhung der Oberflächenenergie durch die Ladungen erklärt werden, die zu einer Dampfdruckerniedrigung führt. Vergleicht man die Messung in einer Atmosphäre mit den Berechnungen für das Verdampfen ins Vakuum, so zeigt sich ein Einfluß der Ladung bei der Messung schon früher, als es die Theorie erwarten läßt. Der Ladungseinfluß auf die Verdampfung vergrößert sich also durch den Einfluß der Atmosphäre. In dem Bereich der hohen Ladungsdichten wird auch das Stabilitätslimit erreicht, die Coulombkräfte der Ladungen an der Oberfläche untereinander kompensieren die Oberflächenspannung. Dann emittiert der Tropfen in einer kleinen

Explosion ein Teil seiner Flüssigkeit und mit ihr auch geladene Moleküle. Dadurch stellt sich die Stabilität des Tropfens wieder her. Die nächsten Kapitel befassen sich mit der Untersuchung dieses Prozesses.

8.5 Stabilitätslimit

Erreicht ein Tropfen eine spezifische Ladung in der Nähe des Stabilitätslimits, werden geladene Flüssigkeitstropfen emittiert. Die Gesamtladung Q eines geladenen Tropfens befindet sich aufgrund der Coulombkräfte zwischen den ionischen Molekülen an dessen Oberfläche. Die Oberflächenenergie E des Tropfens setzt sich aus der Energie der Oberflächenspannung E_σ , sowie Coulombenergie E_C zusammen³⁷.

$$E = E_\sigma + E_C = 4\pi r^2 \sigma + \frac{Q^2}{8\pi \epsilon_0 r} \quad \text{Gl. 8.41}$$

Aus der Oberflächenenergie ergibt sich die radial wirkende Kraft durch Ableitung zu:

$$F_r = \frac{\partial E}{\partial r} = 8\pi \sigma r - \frac{Q^2}{8\pi \epsilon_0 r^2} \quad \text{Gl. 8.42}$$

Das zeigt, daß es Zustände geben kann, in denen sich die entgegengesetzt wirkenden Komponenten der Kraft kompensieren. Das Tröpfchen ist dann in einem instabilen Zustand. Bereits 1882 untersuchte Lord Rayleigh das Gleichgewicht geladener Tropfen und gelangte zu der heute unter dem Namen Rayleigh - Kriterium bzw. Rayleigh - Limit bekannten Bedingung für die kritische Oberflächenladung.³⁸

$$Q = 8\pi \cdot \sqrt{\epsilon_0 \sigma} \cdot r^{3/2} \quad \text{Gl. 8.43}$$

Übersteigt die Ladung des Tropfens das Rayleigh - Kriterium, so ist der Tropfen instabil. Der Rayleigh Parameter x ist das Verhältnis zwischen der Coulombkraft und der Kraft, die durch die Oberflächenspannung erzeugt wird. Er ist gegeben durch:

$$x = \frac{Q^2}{64\pi^2 \epsilon_0 \sigma \cdot r^3} = \frac{E_C}{2E_\sigma} \quad \text{Gl. 8.44}$$

³⁷ Roth et al. (1983)

³⁸ Rayleigh (1882)

Tropfen mit einem x -Parameter von $x > 1$ sind daher nicht stabil. Bei einem verdampfenden Tropfen kann angenommen werden, daß die Gesamtladung sich nicht ändert, also der Anteil verdampfender neutraler Moleküle relativ zu den verdampfenden Ionen genügend groß ist^{39,40}. Daher wird ein verdampfender Tropfen, der bei annähernd konstanter Gesamtladung an Masse bzw. Größe verliert, irgendwann das Rayleigh - Kriterium erreichen. Rayleigh sagte zu dem Verhalten bei $x = 1$:

"Under these circumstances the liquid is thrown out in fine jets, whose fineness, however, has a limit." (Rayleigh, 1882)

Diese Annahme, die er selbst nicht begründet hat, konnte durch die Photographien von Gomez et al. (1994) belegt werden. In diesen Experimenten wurden explodierende Tropfen mit einem Lichtblitz von einigen Nanosekunden beleuchtet und fotografiert. Die Tropfen hatten einen Durchmesser zwischen 30 und 100 μm und wurden in einer Elektrosprayquelle erzeugt⁴¹. Die folgenden Bilder von Gomez et al. (1994) zeigen explodierende Tropfen:

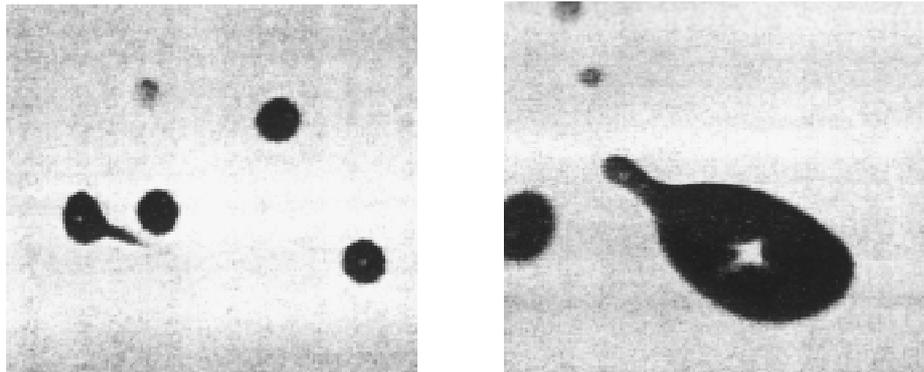


Abbildung 25: Tropfen mit einem Durchmesser von 32 μm während der Coulombexplosion (links) und 80 μm (rechts).

Wird ein Tropfen instabil, bildet sich ein feiner Meniskus aus, von dessen Spitze wiederum feine Tropfen emittiert werden. Bisher kann jedoch keine Theorie die Dynamik der Tropfen während der Explosion beschreiben. Es ist daher von Interesse zu erfahren, bei welchem Rayleigh Parameter die Tropfen instabil werden und wieviel Ladung und Masse dabei abgegeben wird. Experimente dieser Art zeigen, daß der Tropfen bereits deutlich vor Erreichen der kritischen Ladung explodiert. Taflin et al.

³⁹ Loscertales und Fernandez de la Mora (1995)

⁴⁰ Thomson et al. (1979)

⁴¹ Gomez et al. (1994)

(1989) berichten von Messungen an einzelnen, in einer Quadrupol - Falle gespeicherten Tropfen, die bereits bei 80% des Rayleigh - Limits instabil wurden und durch Coulombexplosionen zwischen 10 und 18% ihrer Ladung, sowie 1 bis 2.3% ihrer Masse verloren haben. Bei einem Ladungsverlust zwischen 4% und 25% und einem Masseverlust von 1% bis 5% läßt sich zeigen, daß bei einer Coulombexplosion 2 bis 7 Tropfen emittiert werden müssen, damit diese selbst stabil sind⁴². Beide oben genannten Artikel geben auch einen ausführlichen Überblick über bisherige Experimente zu diesem Thema. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse von einigen Experimenten:

Autor	Experimenteller Aufbau	Radius [µm]	Rayleigh-Parameter	$\Delta Q/Q$	$\Delta M/M$
Abbas et al. (1967)	Millikan Waage	30 - 200	1	25%	20%-30%
Schweizer et al. (1971)	Quadrupol-falle	7,5 - 20	$1 \pm 0,05$	$23 \pm 5\%$	$5 \pm 5\%$
Taflin et al. (1989)	Quadrupolfalle, Mie - Streuung	10 - 30	0,72 - 0,86	10%- 18%	1% - 2%
Gomez et al. (1993)	Elektrospray, Photographie	30 - 80	0,7 - 0,8	–	einige %

Tabelle 1: Übersicht zu Experimenten über Coulomb - Explosionen von Tropfen.

Mit der Technik des Elektrospray werden eine große Zahl von Tropfen in einem engen Größenbereich erzeugt. Daher erfolgen viele Explosionen in einem schmalen Zeitintervall, die ohne Synchronisation von einer Kamera erfaßt werden können. So gelang es Gomez et al. (1993), die Tropfen bei der Explosion zu fotografieren. Der große Vorteil der Quadrupolfalle zur Durchführung dieser Experimente besteht darin, daß der Tropfen während einer Explosion gefangen bleibt und somit Ladung und Größe auch danach gut vermessen werden können. Außerdem ist er durch die Falle an einem Ort fixiert, wodurch eine genaue Auswertung der Mie - Streuung ermöglicht wird. Experimentell schwierig ist die Bestimmung der abgespaltenen Masse, da diese sich im Prozentbereich befindet und daher eine empfindliche Messung voraussetzt. Taflin et al. (1989) verwenden zur Größenbestimmung die Resonanzen der Mie - Streuung. Noch empfindlicher sollte die Auswertung werden, wenn die Information der Winkelverteilung der Mie - Streuung zur Ermittlung der Größe des Tropfens vor und nach der Explosion verwendet wird. Wir haben im Experiment Coulomb -

⁴² Roth et al. (1983)

Explosionen beobachtet und dabei die Winkelverteilung der Mie - Streuung (siehe Kap. 7.5) ausgewertet. Die Ergebnisse sind in den folgenden Kapiteln dargestellt.

8.6 Masse - und Ladungsverlust bei Coulombexplosionen

Die in diesem Kapitel beschriebenen Messungen verfolgen das Ziel, die Verdampfung und die ladungsbedingte Instabilität von Tropfen unter atmosphärischen Bedingungen zu untersuchen. Wir verwenden Glykol, da Tropfen aus dieser Flüssigkeit langsam genug verdampfen, um ihre Größenabnahme gut bestimmen zu können. Einkomponentige Flüssigkeiten haben darüber hinaus den Vorteil, daß sich ihr Brechungsindex während des Verdampfens nicht ändert und dadurch die Größenbestimmung genauer vorgenommen werden kann. Mit der Auswertung der Winkelverteilung (siehe Kap. 7.5) haben wir für diese Flüssigkeit einen Brechungsindex von $n = 1,4285 \pm 0,0005$ bei 20°C ermittelt. Wir haben Messungen an Tropfen verschiedener Anfangsladung durchgeführt. Es sollen im folgenden die Ergebnisse der Beobachtungen an zwei Tropfen vorgestellt werden. Ein Tropfen mit negativer Gesamtladung von anfänglich $-0,57 \text{ pC}$ (A), und ein anfänglich mit $0,78 \text{ pC}$ positiv geladener Tropfen (B). Für jedes Tröpfchen haben wir zunächst durch Auswertung der Winkelverteilung der Mie Streuung (siehe Kap. 7.5) den Größenverlauf bestimmt. Da sich der Brechungsindex während des Verdampfens nicht ändert, kann auch die Zeitreihe, die die Resonanzen der Mie Streuung aufzeichnet, alternativ ausgewertet werden (siehe Kap. 4.5). Eine solche Zeitreihe eines Glykoltropfens ist in Abbildung 26 gezeigt. Die Frequenz der Resonanzen wird mit zunehmender Zeit immer kleiner. Das bedeutet, daß der Tropfen gegen Ende immer langsamer verdampft, da sich der Radius des Tropfens bei jeder Resonanz um einen konstanten Wert verringert (vergl. Kap. 4.5).

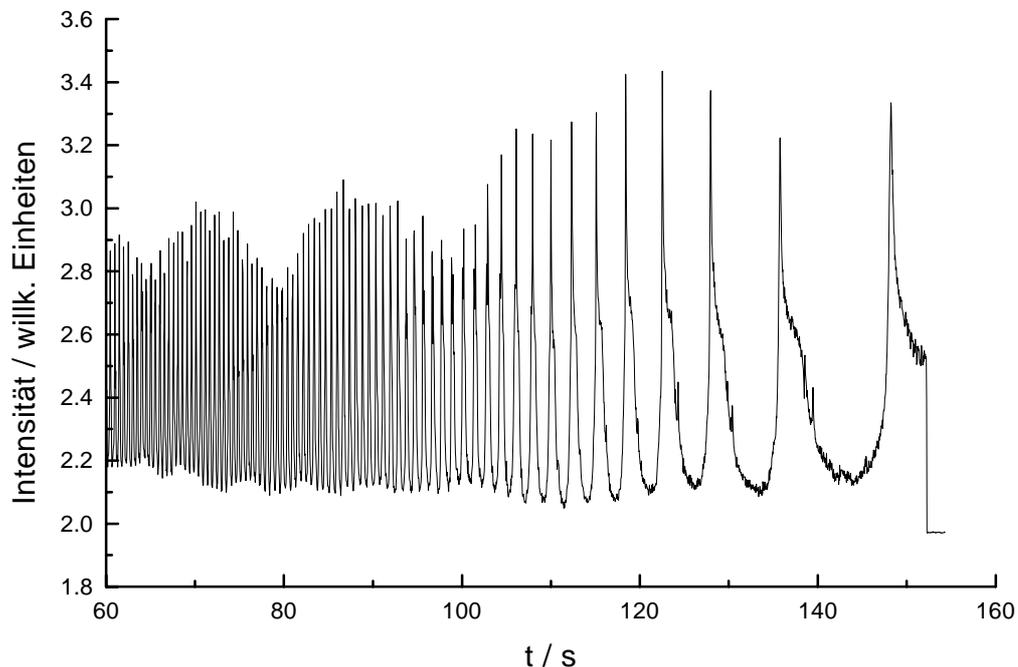


Abbildung 26: Die Zeitreihe eines verdampfenden Glykoltropfens. Dargestellt ist die Gesamtintensität des Streulichtes in einem Winkelintervall von 82° bis 98° über der Zeit.

Anhand der Spannung zwischen Boden- und Deckelektrode der Ionenfalle, die proportional zur spezifischen Ladung des Tropfens ist (siehe Kap. 6), kann aus Größe und Dichte ($1110,1 \text{ kg/m}^3$) die Gesamtladung der Tropfen ermittelt werden. Mit der Größe und der Ladung kann der Rayleigh Parameter x berechnet werden. Dieser ist das Verhältnis zwischen der Coulomb - Energie und der zweifachen Oberflächenenergie. Anhand der drei Werte Größe, Ladung und Stabilitätsparameter haben wir untersucht, unter welchen Bedingungen Ladungsabtrennungen in Form von Coulombexplosionen stattfinden. Die Abbildung 27 zeigt eine Zusammenstellung von dem Radius, der Masse, der spezifischen Ladung und der Anzahl von Ladungen des Tropfens A während des Verdampfens. Der Tropfen wurde mit einem Radius von ca. $80 \text{ }\mu\text{m}$ eingeschossen, die Berechnung der obengenannten Werte erfolgte ab einem Radius von $28,55 \text{ }\mu\text{m}$. Bei einem Radius von $r = 11,78 \text{ }\mu\text{m}$ und einer spezifischen Ladung von $-0,0780 \text{ pC/Kg}$ erfolgt die erste von sieben Coulombexplosion. Bei einer Größe von $r = 4,34 \text{ }\mu\text{m}$ wird die Messung abgebrochen, der Tropfen verbleibt jedoch weiter in der Falle, ohne daß er wesentlich weiter verdampft. In der protokollierten Meßzeit von 12 Sekunden nimmt seine Masse von ursprünglich $108,22 \text{ ng}$ auf $0,37 \text{ ng}$ ab.

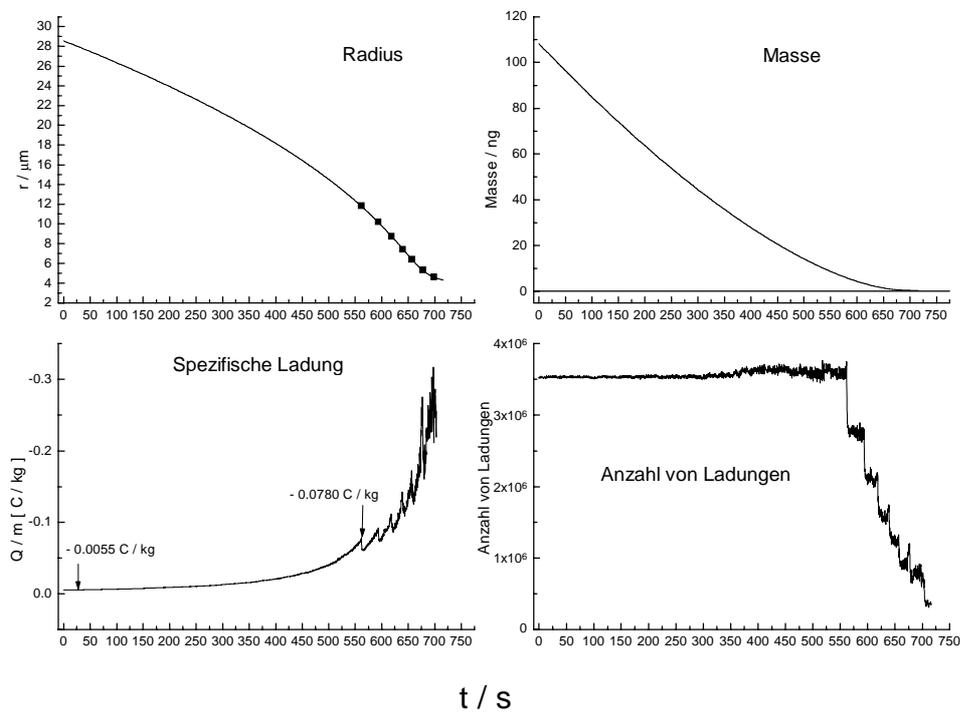


Abbildung 27: Tropfen A, Anfangsladung $-0,57 \text{ pC}$. Markiert sind jeweils die Zeitpunkte der Coulombexplosionen.

Die Masse wurde mit der Dichte von Glykol ($1110,1 \text{ Kg/m}^3$) aus dem Radius berechnet. Die spezifische Ladung erhöht sich in dieser Zeit trotz Ladungsverlusten von $-0,0052 \text{ C/Kg}$ auf bis zu $-0,3 \text{ C/Kg}$.

Die Fehler der Ladungsbestimmung nehmen gegen Ende stark zu, da Spannungen von anfänglich über 100 Volt bis in den Millivoltbereich hinein geregelt werden müssen. Zudem kommen andere Fehlerquellen hinzu. Zwei Kräfte können neben der Gewichtskraft auf den Tropfen einwirken. Zum einen kann eine leichte Gasströmung in dem Fallengehäuse eine Kraft auf den Tropfen ausüben. Die Gewichtskraft fällt bei einem verdampfenden Tropfen mit r^3 ab, während die Luftströmung nach Stokes eine Kraft proportional zu r ausübt. Daher kann bei sehr kleinen Tropfen die Luftströmung das Meßergebnis der spezifischen Ladung verfälschen. Zum anderen kann die Rückstellkraft der Quadrupolfalle auf das Teilchen einwirken, wenn es nicht ganz genau in dem Zentrum der Falle positioniert ist. Dort ist die Kraft von dem Quadrupolfeld auf den Tropfen minimal. Bei den Experimenten stellte sich heraus, daß es schwierig ist, diese Mittenposition zu finden und mit der Höhenkontrolle exakt zu halten. Daher verwenden wir zur Auswertung nur die jeweils ersten zwei Ereignisse von Coulombexplosionen, bei denen diese Fehler noch gering sind. Am

Anfang ($t = 0$) besitzt der Tropfen 3,6 Millionen Ladungen. Das bedeutet, daß etwa eines von 1000 an der Oberfläche sitzenden Molekülen geladen ist. Nach den sieben Explosionen sind davon nur noch etwa 10% übrig. Diese Oberflächenladung reicht aber aus, um die weitere Verdampfung stark zu vermindern. Zum Vergleich zeigt die nächste Abbildung eine gleiche Auswertung der Messung von Tropfen B.

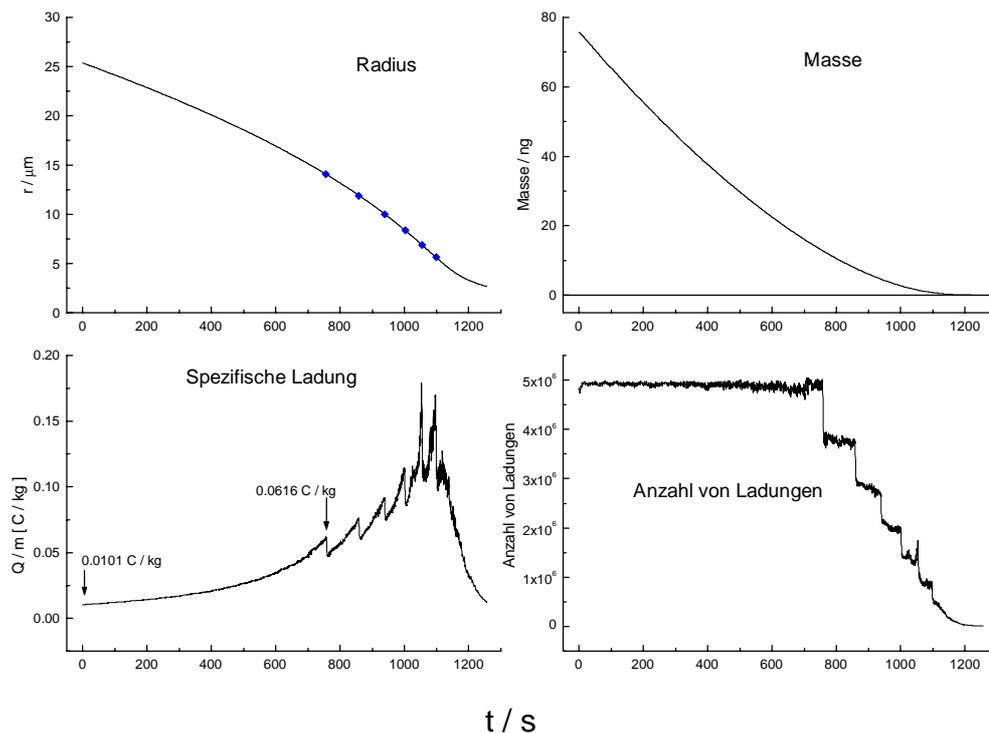


Abbildung 28: Tropfen B, Anfangsladung 0,78 pC. Markiert sind jeweils die Zeitpunkte der Coulombexplosionen.

Die erste Coulombexplosion erfolgt schon bei einem Radius von 14,02 μm , da die Ladungsmenge höher ist als bei Tropfen A. Weitere fünf Explosionen folgen, danach konnte die Höhenkontrolle die spezifische Ladung nicht weiter messen (starker Abfall der spezifischen Ladung für Zeiten größer als 1100 s). Um die ladungsbedingten Effekte deutlich werden zu lassen, zeigt die nächste Abbildung den zeitlichen Ausschnitt, bei dem die Coulombexplosionen auftreten (Tropfen A).

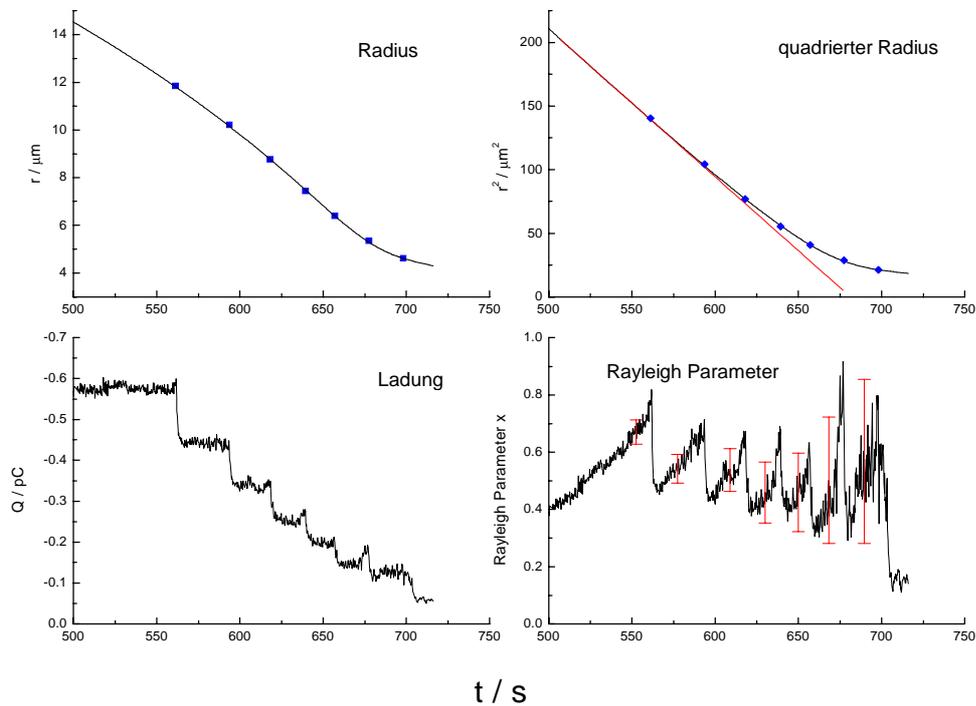


Abbildung 29: Ausschnitt aus der Messung von Tropfen A während der Coulombexplosionen. Markiert sind jeweils die Zeitpunkte der Explosionen.

Wie schon oben angeführt, verringert sich die Oberfläche des Tropfens linear mit der Zeit. Im Bereich der zweiten Coulombexplosion verlangsamt sich die Verdampfung wegen der hohen Oberflächenladungsdichte. Die ladungsbedingten Effekte der Verdampfung treten also im gleichen Bereich wie die Coulombexplosionen auf. Sie nehmen trotz wiederholter Ladungsverluste immer weiter an Stärke zu, bis nach einigen Coulombexplosionen der Tropfen so langsam verdampft, daß keine weiteren Explosionen mehr zu beobachten sind. Wir konnten solche Tropfen über lange Zeit in unserer Falle halten, ohne daß sie vollständig verdampft sind. Solche Effekte könnten dazu führen, daß kleine Tropfen auch dann in der Atmosphäre verbleiben, wenn der Partialdruck des dazugehörigen Gases stark sinkt. Sie könnten dann als zusätzliche Kondensationskeime dienen. Ob und wie stark dieser Effekt in der Atmosphäre eine Rolle spielt, ist schwer zu ermitteln, da die Ladungsmenge atmosphärischer Aerosole stark schwankt. In der Stratosphäre ist die vorhandene Ladungsmenge zu gering, um solche Effekte hervorzurufen. Zum Vergleich mit dem negativ geladenen Tropfen zeigt die nächste Abbildung die Auswertung des positiv geladenen Tropfens B.

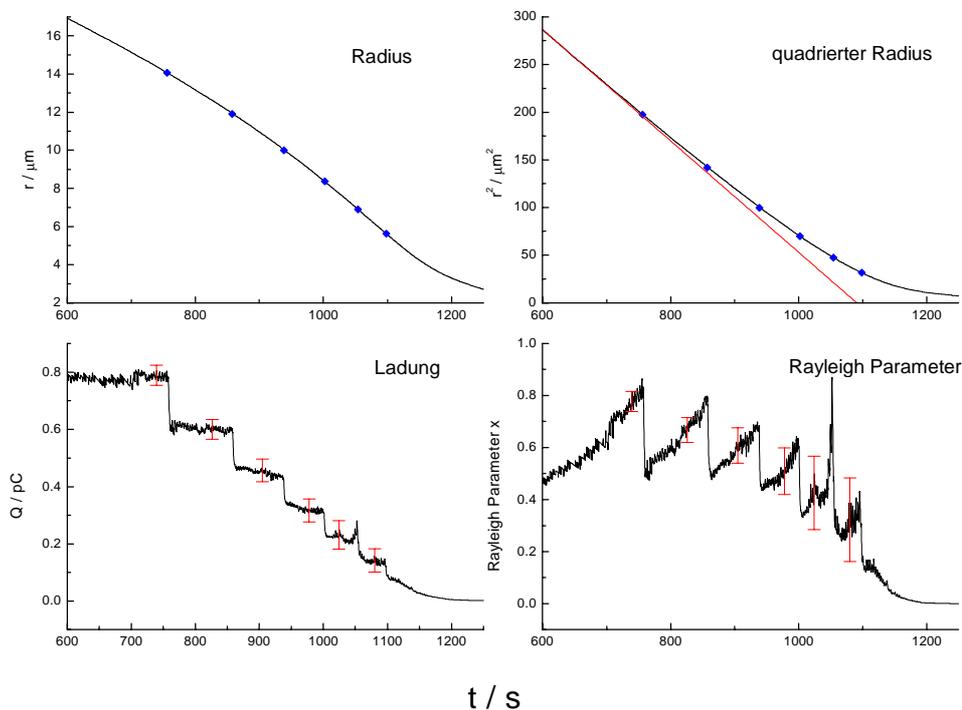


Abbildung 30: Ausschnitt aus der Messung von Tropfen B während der Coulombexplosionen. Markiert sind jeweils die Zeitpunkte der Explosionen.

Auch bei dem positiv geladenen Tropfen verlangsamt sich die Verdampfung aufgrund der hohen Ladungsdichte im Bereich der zweiten Coulombexplosion. Bei jeder Explosion verliert der Tropfen eine bestimmte Ladungsmenge, der Graph für die Ladung macht dort einen Sprung. Bei dem Tropfen B scheint die Ladungsmenge zwischen den Explosionen leicht abzunehmen. Dies ist auf Meßfehler zurückzuführen, wie sie schon oben beschrieben wurden. In dem letzten Graphen ist der Rayleigh Parameter aufgetragen. Der Parameter steigt an, bis er, bedingt durch eine Explosion, um ca. 20% abfällt. Dann wächst er erneut an. Bei dem Tropfen B fallen die Maxima des Rayleigh Parameters immer weiter ab. Dieser Effekt ist ebenfalls auf die Fehler bei der Messung der spezifischen Ladung zurückzuführen. Um die Effekte bei den Coulombexplosionen für beide Tropfen besser vergleichen zu können, sind alle wichtigen Parameter der jeweils ersten beiden Coulombexplosionen in der Tabelle 2 zusammengefaßt. Sowohl bei dem Rayleigh Parameter wie auch bei der abgespaltenen Ladungsmenge kann im Rahmen der Fehler bei den beiden mit unterschiedlicher Polarität geladenen Tropfen kein Unterschied gefunden werden. Dies ist auch nicht weiter verwunderlich, sollten sich doch die geringen Unterschiede zwischen den

Anionen und Kationen nicht auf die Oberflächenspannung auswirken, da nur jedes tausendste Molekül auf der Oberfläche geladen ist.

Tropfen	Coulomb-Explosion	Rayleigh-Parameter	Ladungs-Verlust	Spez. Ladung ⁴³ [pC/Kg] (5% Fehler)	Radius ⁴³ [µm] (1% Fehler)
A	Nr.1	0,87 ±0,04	22,5%±2,5%	-0,078	11,787
B	Nr.1	0,82 ±0,04	22,7%±2,5%	0,062	14,021
A	Nr.2	0,79 ±0,08	23,6%±5%	-0,088	10,168
B	Nr.2	0,71 ±0,08	23,4%±5%	0,076	11,233
Taflin et al. (1989)	Nr.1	0,72 - 0,86	10%- 18%	-	10 - 30

Tabelle 2: Parameter zur Charakterisierung der Coulombexplosionen. Zum Vergleich Werte von Taflin et al. (1989), die bei verschiedenen Flüssigkeiten gewonnen wurden.

Die zweiten Explosionen haben etwas geringere Rayleigh Parameter, jedoch ist auch der Fehler bei ihrer Bestimmung größer. Taflin et al. (1989) haben Rayleigh Parameter zwischen 0,72 und 0,86 ermittelt. Die Unterschiede bei diesem Parameter begründen sind durch die Messung verschiedener Flüssigkeiten. Eine einzelne Flüssigkeit zeigt einen sehr konstanten Rayleigh Parameter, unabhängig von der Größe der Tropfen vor der Explosion. So wurde der R. Parameter für Dibromooktan zu 0,856 bei einem Fehler von 1% bestimmt. Die Tropfen explodieren also schon vor Erreichen des Rayleigh - Limits. Eine zufriedenstellende Erklärung hierfür ist noch nicht gefunden, da der Prozeß der Explosion noch nicht genau genug theoretisch beschrieben werden konnte. Mögliche Einflüsse, die den Tropfen schon vor Erreichen des R. Limits zum Explodieren bringen, können durch die Felder der Falle hervorgerufen werden oder durch thermische Dichtefluktuationen der Moleküle oder Ionen⁴⁴. Der Ladungsverlust liegt bei Glykol im Mittel bei 23% und damit etwas höher als bei den von Taflin et al. vermessenen Flüssigkeiten. Die Massenabspaltung wurde mit Hilfe der Auswertung der Winkelverteilung der Mie Streuung vor und nach der Explosion für die ersten beiden Explosionen von Tropfen B berechnet. Es dauert nach der Coulombexplosion einige Sekunden, bis der Tropfen wieder in die Fallenmitte gelangt. Daher erfolgte die Bestimmung der Tropfengröße nach der Explosion etwas verzögert. Wir haben die Verdampfung des Tropfens in dieser Zeit, die aus der mittleren Verdampfungs-

⁴³ Die spezifische Ladung bzw. der Radius wurden jeweils kurz vor der Explosion bestimmt.

⁴⁴ Taflin et al. (1989)

geschwindigkeit gewonnen wird, von der ermittelten Größendifferenz abgezogen. Daraus haben wir einen relativen Masseverlust für beide Explosionen von $\Delta m/m = (0,3\% \pm 0,2\%)$ errechnet. Der große Fehler ist auf die Ungenauigkeit der Größenbestimmung bei kleinen Durchmessern zurückzuführen. Taflin et al. (1989) fanden Masseverluste zwischen einem und zwei Prozent bei den von Ihnen untersuchten Flüssigkeiten. Sie verwendeten zur Größenbestimmung allerdings nicht die Winkelverteilung der Mie Streuung, sondern die um 3° bei $q = 90^\circ$ integrierte Streuintensität. Der Masseverlust wurde dann aus den Resonanzen der Mie Streuung ermittelt. Ob die Unterschiede zwischen den Messungen auf Meßfehler zurückzuführen sind oder auf die Verschiedenartigkeit der Flüssigkeiten, ist nicht zu klären. Es gibt bisher auch noch kein theoretisches Modell, mit dem sich die Größe der Massenabspaltung berechnen ließe.

Die Messungen zeigen, daß die Ladungsmenge sehr gering ist, die ein Tropfen benötigt, um in der Falle gespeichert zu werden. Die minimale spezifische Ladung, bei der Tropfen (Durchmesser $60 \mu\text{m}$) in unserer Falle gespeichert werden können, beträgt $0,0004 \text{ C/Kg}$. Normalerweise betreiben wir die Falle mit Tropfen einer spezifischen Ladung von $0,0015 \text{ C/Kg}$. Erst bei 50 - mal höheren Werten konnte ein Einfluß auf die Verdampfung festgestellt werden. Daher nehmen wir an, daß die Ladung die Gasaufnahme und Abgabe in diesem Bereich nicht meßbar beeinflußt. Diese Messungen deuten auch darauf hin, daß der Gefrierprozeß der Tropfen, der im Mittelpunkt der nächsten Untersuchungen steht, von den Ladungen nicht beeinträchtigt wird. Trotzdem wurde ein Experiment durchgeführt, das den Einfluß der Ladungen auf das Gefrieren von Wassertropfen untersucht (Kapitel 12.1). Auch dort konnte kein Einfluß gefunden werden. Wir können also davon ausgehen, daß die hier entwickelte Untersuchungsmethode das Studium der Gasaufnahme⁴⁵ als auch der Gefriereigenschaften von freischwebenden Tropfen ermöglicht. Einflüsse der Ladung auf die Meßgrößen wurden dabei nicht beobachtet, so daß eine Übertragung der Ergebnisse auf atmosphärische Aerosole möglich ist.

⁴⁵ Die Messungen zu der Gasaufnahme an unterkühlten Tropfen sind in der Doktorarbeit von Martin Schwell (1998) zu finden.