

14 Gefriermessungen an Schwefelsäure - Lösungen

Zwei Gründe haben uns bewogen, das Gefrierverhalten von Schwefelsäurelösungen zu untersuchen. Zum einen läßt sich die Gültigkeit der Nukleationstheorie überprüfen, indem ausgehend von den Wassermessungen bei höheren Konzentrationen des Säureanteils versucht wird, die Messungen mit der Theorie zu beschreiben. Viele theoretische und auch einige experimentelle Arbeiten sind auf diesem Gebiet erschienen. Zum anderen besteht das stratosphärische Hintergrundaerosol (siehe Kap. 9) hauptsächlich aus Schwefelsäure und Wasser. Die Frage, ob diese Lösungen unter stratosphärischen Bedingungen gefrieren können, ist für die Modellierung heterogener chemischer Reaktionen in polaren Regionen von großem Interesse. Daher haben wir das Gefrieren von Schwefelsäurelösungen in Konzentrationsschritten von 5 wt.% bzw. 10 wt.% untersucht¹¹¹. Als erstes wird der Temperaturverlauf der Nukleationsraten bei zunehmender Konzentration dargestellt. Dann folgt ein Vergleich unserer Messungen mit bisherigen Experimenten und theoretischen Berechnungen. Weiterhin wird versucht, die Ergebnisse auf das Gefrierverhalten von stratosphärischen Wolken zu übertragen. In dem folgenden Kapitel werden einzelne Messungen vorgestellt, bei denen sich verschiedene Eigenschaften des Gefrierprozesses besonders gut zeigen ließen. Zum Schluß werden die Aktivierungsenergie und die Keimbildungsenergien berechnet und mit der Theorie verglichen.

14.1 Nukleationsraten

Zum Vergleich der Nukleationsraten verschiedener Lösungen ist es üblich, die Temperatur, bei der bestimmte Nukleationsraten auftreten, in Abhängigkeit von der Konzentration darzustellen. Eine solche Auftragung wurde in der folgenden Abbildung gewählt. Zur Orientierung sind die Schmelztemperaturen eingezeichnet, die von Gable et al. (1950) vermessen wurden.

¹¹¹ Die englische Abkürzung für Gewichtsprozent lautet wt.% für weight %.

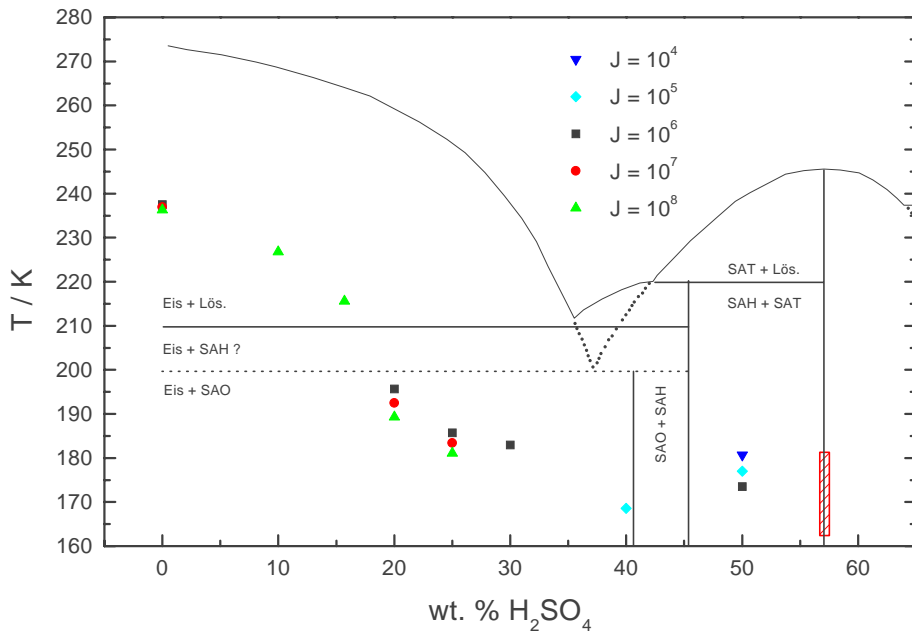


Abbildung 52: Temperaturverteilung der Nukleationsraten bei verschiedenen Konzentrationen. Alle Angaben von J in $[\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}]$. Der Fehler in der Nukleationsratenbestimmung liegt bei 60%. Zum Vergleich ist das Phasendiagramm von Gable et al. (1950) sowie die Kristallbildung im Gleichgewicht nach Imre et al. (1997) und Mootz et al. (1987) mit eingezeichnet.¹¹²

Bei 0 wt.% sind noch einmal die Nukleationsraten von Wasser eingezeichnet. Bei zunehmender Schwefelsäurekonzentration folgen die Temperaturen, bei denen die Nukleation im Experiment einsetzte, dem Phasendiagramm der Schmelztemperatur. Dieses Verhalten läßt sich mit der Nukleationstheorie verstehen, da dort als wesentliche Größe das Verhältnis der aktuellen Temperatur zur Schmelztemperatur der Lösung eingeht (vergl. Kapitel 10.3, Gl. 10.67). Bis zu einer Konzentration von 15 wt.% sollte Eis gefrieren, die Konzentration der Säurelösung erhöht sich dabei. Bei diesen Konzentrationen konnte nur der Bereich von Nukleationsraten mit $J \approx 8 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ gemessen werden (vergl. auch Kap. 11.10). Die einer Konzentration von 20 wt.% werden solche Nukleationsraten erst bei viel tieferen Temperaturen gemessen. In den Tropfen mit dieser Konzentration kann sich entweder Eis mit SAH oder mit SAO bilden (siehe Kap. 13.1)¹¹³. Bei 40,5 wt.% tritt eine Phasengrenze zwischen Eis und SAO sowie SAH und SAO auf. Bei dieser Konzentration (40 wt.%) wurden die niedrigsten Temperaturen gemessen, bei denen die Nukleation einsetzte.

¹¹² Für die Bezeichnungen der Kristall- Mischungsverhältnisse siehe Kapitel 13.1.

¹¹³ Vergl. auch Mootz et al. (1987).

Sie steigen zu höheren Konzentrationen hin wieder an, da sich dort das stabile SAT zusammen mit SAH bilden kann.

Koop et al. (1997a) fanden ebenso wie Beyer et al. (1994) in ihren makroskopischen Proben, daß sich SAT bei einer Konzentration von 48 bis 50 wt.% H_2SO_4 mit den höchsten Nukleationsraten bildet, also unterhalb der stöchiometrischen Zusammensetzung von SAT (57,6 wt.%). Ein solches Verhalten ist ebenfalls bei den Tropfen zu beobachten. Bei 57,6 wt.% wurden in unserem Experiment vier Tropfen vermessen, die alle jeweils eine Stunde beobachtet wurden (beachte den markierten Bereich in Abbildung 52). Zwei dieser Tropfen wurden bei 180 K in die Falle injiziert. Es konnte nach einer Stunde kein Gefrieren festgestellt werden. Daraufhin wurde die Temperatur auf 163 K abgesenkt. Nach 30 Minuten konnten leichte Anzeichen eines Gefrierprozesses beobachtet werden, der Tropfen fror aber nicht durch. Daraufhin wurde ein weiterer Tropfen injiziert, der ein ähnliches Verhalten zeigte. Nach einer Erhöhung der Temperatur innerhalb von 15 Minuten auf 172,5 K setzt sich der Kristallisationsprozeß fort, der Tropfen war in weniger als einer Minute komplett durchgefroren. Bei diesen niedrigen Temperaturen scheinen Temperaturzyklen zu einem Gefrieren der Tropfen führen zu können. Anscheinend verhindert bei 163 K die Viskosität im Medium ein Wachsen des Keimes, während bei 172 K die Temperatur noch nicht niedrig genug für die Keimbildung ist. Es ist allerdings möglich, daß bei höheren Temperaturen als 180 K die Nukleationsrate wieder ansteigen kann.

Bei 50 wt.% liegen die Symbole für die verschiedenen Nukleationsraten viel weiter auseinander als bei Wasser. Dies zeigt eine abnehmende Abhängigkeit der Nukleationsraten von der Temperatur bei wachsender Konzentration. Dieses Verhalten ist in der nächsten Abbildung gezeigt.

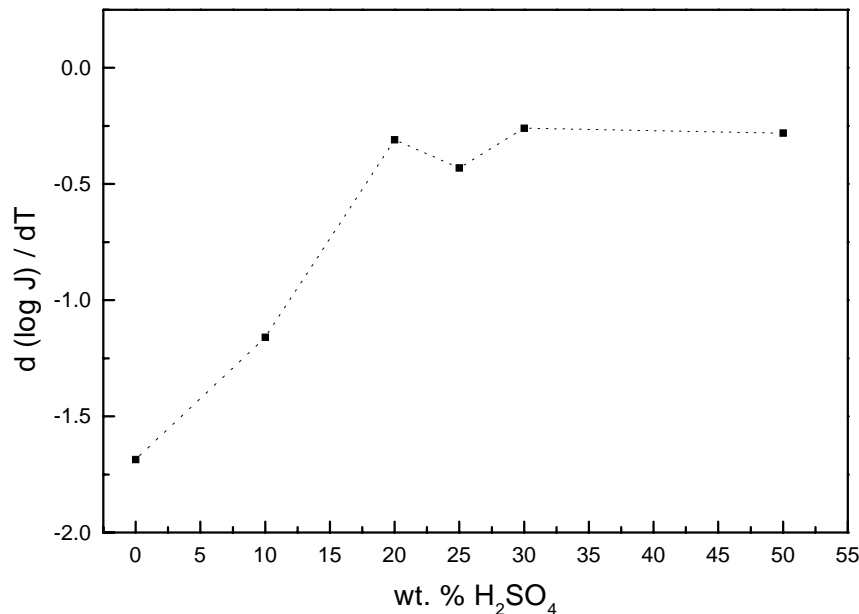


Abbildung 53: Temperaturabhängigkeit der Nukleationsrate als Funktion des Säuregehaltes. Um den Logarithmus von J zu bilden, wird J auf $1 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ bezogen.

Die Abhängigkeit der Nukleationsraten von der Temperatur wurde durch eine lineare Regression aus den logarithmierten Nukleationsraten bestimmt. Bei Wasser ist sie noch recht stark (die Nukleationsrate nimmt bei einer Temperaturerniedrigung von einem Grad um über eineinhalb Größenordnungen zu). Bei höheren Konzentrationen nimmt sie stetig ab, um ab 20 wt.% eine Art Plateau zu erreichen. Nur die 25 wt.% Lösung zeigt ein Abweichen von dem allgemeinen Trend. Allerdings ist $d(\log J)/dT$ eine Funktion von Temperatur und Konzentration. Der Zusammenhang kann daher recht komplex sein. Bei einer Konzentration von 50 wt.% nimmt die Nukleationsrate schließlich nur noch um ein Viertel einer Größenordnung pro Grad Temperaturerniedrigung ab. Erklärung findet dieses Verhalten in der Nukleationstheorie. Bei hohen Temperaturen bestimmt die Keimbildungsenergie im wesentlichen die starke Temperaturabhängigkeit der Nukleationsrate. Bei niedrigen Temperaturen und hohen Konzentrationen nähert sich die Aktivierungsenergie der Keimbildungsenergie in ihrer Größe an (vergleiche hierzu die Messungen der Aktivierungsenergien und Keimbildungsenergien in Kapitel 14.6 und 14.7). Die Aktivierungsenergie besitzt jedoch eine viel geringere Temperaturabhängigkeit als die Keimbildungsenergie (siehe auch Kap. 10.2). Zudem nimmt die Temperaturabhängigkeit der Keimbildungsenergie ab (siehe Kap. 14.8). Insgesamt führt dies dazu, daß die Temperaturabhängigkeit der Nukleationsrate bei tiefen Temperaturen geringer wird. Dieses Verhalten wurde bisher weder in theoretischen Arbeiten vorhergesagt, noch gemessen, da bisher bei

Schwefelsäurelösungen noch keine Abhängigkeit der Nukleationsrate von der Temperatur vermessen werden konnte. Es hat aber Auswirkungen auf die Interpretation des Gefrierverhaltens von stratosphärischen Wolken, da der Temperaturbereich, in dem das homogene Gefrieren einsetzen kann, recht groß werden kann (siehe auch Kap. 14.3).

14.2 Vergleich der Nukleationsraten mit Theorie und bisherigen Messungen

Die einfachsten Untersuchungen über das Gefrierverhalten von Schwefelsäurelösung wurden in Reagenzgläsern unternommen¹¹⁴. Diese experimentelle Technik besitzt zwei Nachteile. Zum einen unterscheidet sich das Flüssigkeitsvolumen stark von den Tropfenvolumina. Die Übertragung auf stratosphärische Wolkentropfen führt zu einer Skalierung der gemessenen Gefrierzeiten um zwölf Größenordnungen. Zum anderen ist die Wahrscheinlichkeit groß, daß der Gefrierprozeß an den Wänden des Gefäßes einsetzt. Daher werden die Messungen nur als Obergrenzen für die Raten der homogenen Nukleation angesehen. Eine Flüssigkeit, die bei starken Unterkühlungen nicht im Reagenzglas gefriert, wird es bei dieser Temperatur auch nicht in Wolkentropfen tun. Es wurden nur wenige Messungen an frei schwebenden Tropfen (Bertram et al. (1996)) oder an einzelnen levitierten Tropfen in einer Quadrupolfalle (Imre et al. 1997 und Carleton et al. 1997) durchgeführt. Die Experimente der letzten beiden genannten Arbeiten verfolgten einen ähnlichen Ansatz wie wir. Sie besaßen jedoch nicht die Möglichkeit, die Tropfen in die schon kalte Quadrupolfalle zu injizieren. Daher wurden in beiden Arbeiten weniger als zehn Tropfen untersucht. Imre et al. (1997) konzentrierten sich mehr auf die Phasenumwandlung in einem einzelnen Tropfen während Abkühl- bzw. Aufwärmzyklen in der Kammer. Carleton et al. (1997) untersuchten sieben Tropfen bei H_2SO_4 - Konzentrationen größer als 30 wt.%, von denen nur ein Tropfen im Experiment fror. Daraus wurden Obergrenzen für die Nukleationsraten hergeleitet.

Messungen an vielen Tropfen mit einem mittleren Radius von $0,2 \mu\text{m}$ wurden von Bertram et al. (1996) in einem Flußreaktor durchgeführt, in dem das Aerosol zusammen mit einem Trägergas (N_2) strömen. Dieses Experiment besitzt den Vorteil, daß viele Aerosole gleichzeitig erzeugt und beobachtet werden können, jedoch den Nachteil, daß die Beobachtungszeit mit maximal zwei Minuten sehr kurz ist. Das

¹¹⁴ Molina et al. (1993), Ohtake (1993), Song (1994), Beyer et al. (1994) und Koop et al. (1995), (1997a).

Schwefelsäureaerosol wird in einem Aerosolgenerator mit Hilfe einer chemischen Reaktion erzeugt. Zur Bestimmung der Größenverteilung als auch der Konzentration wird das Infrarot - Absorptionsspektrum der Tröpfchen mit der FTIR Methode¹¹⁵ gemessen. Mit Hilfe der Mie - Theorie wird von den Spektren auf die zu messenden Größen geschlossen. Bei tiefen Temperaturen sind die optischen Parameter für die Tropfen jedoch nicht bekannt. Deswegen kann die Größenverteilung und die Konzentration der Aerosole unter diesen Bedingungen nicht exakt vermessen werden. Der Fehler in der Konzentrationsmessung wird mit $\pm 7\%$ angegeben. Der Konzentrationsbereich erstreckt sich von 0 wt.% bis zu 37 wt.% H₂SO₄. Das Gefrieren selbst wird durch eine Änderung des Infrarotspektrums erfaßt.

Theoretische Arbeiten zur Berechnung der Nukleationsrate sind unter anderem von Heymsfield et al. (1989), Jensen et al. (1991), Larsen (1994) und Luo et al. (1994) geschrieben worden. In der Abbildung 54 sind die Nukleationsraten von Luo et al. (1994) zusammen mit den beiden oben erwähnten Arbeiten (Bertram et al. 1996 und Carleton et al. 1997) sowie unseren Ergebnissen dargestellt. Der Vergleich mit den Berechnungen von Luo et al. (1994) zeigt große Unterschiede zu unseren Messungen sowohl bei einem Vergleich des Temperaturverlaufes bei gleichen Nukleationsraten als auch bei den Höhen der angegebenen Nukleationsraten. Unterschiede zeigen sich in der Temperaturabhängigkeit der Nukleationsrate für Wasser (0 wt.%), die Luo et al. (1994) im Vergleich zu anderen Messungen und der Berechnung von Pruppacher (1995) zu gering angegeben haben. Steigt nach diesen Angaben die Nukleationsrate schon um eineinhalb Größenordnungen bei einer Temperaturerniedrigung von einem Grad. Dagegen muß die Temperatur um 2 K gemäß Luo et al. (1994) abgesenkt werden, um die Nukleationsrate um eine Größenordnungen zu erhöhen. Der weitere Temperaturverlauf ist bis 20 wt.% H₂SO₄ zu flach und dann zu steil gegenüber unseren Messungen und den von Bertram et al. (1996). Im Bereich von 50 wt.% H₂SO₄ zeigt sich eine große Diskrepanz. Die von uns gemessenen Nukleationsraten weichen um maximal 25 Größenordnungen von den berechneten Werten (Luo et al. (1994)) ab. In diesem Bereich bildet sich gemäß der Theorie eine „Insel“ von konstanten Nukleationsraten heraus. Eine solche Inselbildung kommt in den Berechnungen durch eine stark ansteigende Aktivierungsenergie bei niedrigen Temperaturen zustande, wenn sie aus Viskositätsmessungen berechnet wird.

¹¹⁵ FTIR steht für Fourier - Transform - Infrared - Spectroscopy.

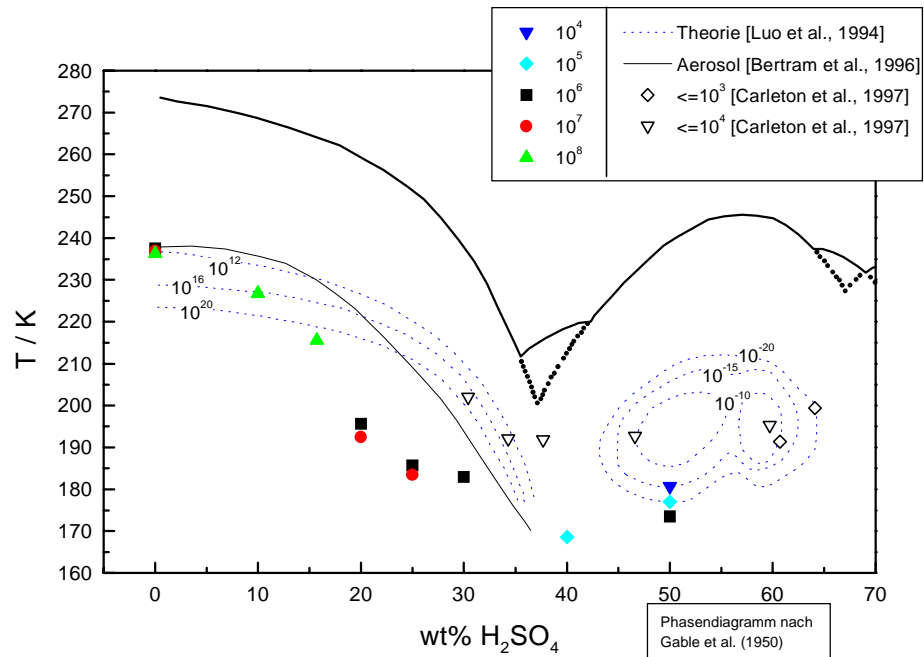


Abbildung 54: Vergleich der in dieser Arbeit bestimmten Nukleationsraten mit experimentellen und theoretischen Ergebnissen anderer Gruppen. Die Linien - - - markieren Temperaturen und Konzentrationen gleicher Nukleationsrate berechnet von Luo et al. (1994). Die durchgezogene Linie zeigt die Temperaturen, bei denen im Experiment von Bertram et al. (1996) das Schwefelsäureaerosol gefroren ist. Die aus den Messungen von Carleton et al. (1997) hergeleiteten Obergrenzen für die Gefriertemperaturen sind als offene Symbole eingezeichnet. Die angegebenen Werte bezeichnen die Nukleationsrate in $[cm^{-3}s^{-1}]$.

Neuere Arbeiten deuten aber darauf hin, daß eine solche Herleitung falsch ist¹¹⁶. Danach nimmt die Aktivierungsenergie bei großen Unterkühlungen wieder ab. Eine Inselbildung wird danach nicht erwartet. Diese Abweichungen können durch die Schwierigkeit der Berechnung sowohl der Keimbildungsenergie als auch der Aktivierungsenergie bedingt sein. Wird die Aktivierungsenergie mit Hilfe von Viskositätsmessungen berechnet, ist sie deutlich zu hoch. Dies zeigen unsere Messungen, wie in Kap. 14.6 gezeigt wird. Die dadurch berechneten Nukleationsraten werden dann viel zu niedrig. Die klassische Nukleationstheorie scheint sich bei Schwefelsäurelösungen hoher Konzentration nicht zu bewähren.

Die gemessenen Obergrenzen von Nukleationsraten (Carleton et al. 1997) stehen nicht im Widerspruch zu unseren Messungen, jedoch ebenfalls zu den Berechnungen von Luo et al. (1994) im Bereich von 30 wt.% H_2SO_4 . Am besten lassen sich unsere

¹¹⁶ Tabazadeh et al. (1997c)

Messungen mit den von Bertram et al. (1996) vergleichen, auch wenn diese Gruppe Konzentrationen größer als 37 wt.% H_2SO_4 nicht vermessen konnte. Die in dieser Arbeit beobachtete Nukleationsrate liegt im Bereich von $10^{11} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$, legt man eine Beobachtungszeit von zwei Minuten und eine mittlere Größe der Tropfen von $0,2 \mu\text{m}$ zugrunde. Dieser Wert ist höher als der mit unserer Methode zu beobachtende. Trotzdem liegen die gemessenen Temperaturen über den von uns gemessenen. Über die Herkunft dieser Differenzen können an dieser Stelle nur Vermutungen geäußert werden. Insgesamt ist das Experiment von Bertram et al. (1996) sehr kompliziert, da viele Parameter indirekt erfaßt werden müssen. Die damit verbundenen Fehlerquellen in der Größenverteilung und bei der Konzentration sind schwer zu quantifizieren. Ein großer Unterschied liegt aber auch darin, daß die Aerosole in dem Experiment von Bertram et al. (1996) sich im Fluß befinden und daher nicht, wie in der Paul - Falle, in Ruhe sind. Wir haben das beschriebene Experiment einmal ohne das Isoliergehäuse (siehe Kapitel 5.4) durchgeführt, das den Tropfen vor Gasströmungen abschirmt und die Temperatur stabilisiert. Dabei ergaben sich mit Bertram et al. (1996) vergleichbare Ergebnisse. Die Tropfen froren schon bei viel niedrigeren Unterkühlungen. Daraus läßt sich schließen, daß Gasströmungen und Temperaturgradienten einen großen Einfluß auf das Gefrierverhalten der Tropfen haben können. Die Temperaturschwankungen konnten in unserem Experiment, das ohne Isoliergehäuse durchgeführt wurde, nicht detektiert werden, da die verwendeten Temperaturfühler zu träge sind, um die Schwankungen zu registrieren.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die fehlerfreie Messung und die theoretische Beschreibung der homogenen Nukleation offenbar schwierig ist. Für die hier verwendete Methode spricht, daß die zur Berechnung der Nukleationsrate benötigten Größen direkt und genau gemessen werden können und keine weiteren Annahmen in der Herleitung der Nukleationsrate stecken. Zudem wird bei jeder Messung überprüft, ob die Statistik des Gefrierprozesses mit der der homogenen Nukleation übereinstimmt.

14.3 Aussagen für das Gefrierverhalten von stratosphärischem Schwefelaerosol

Zur Übertragung der gemessenen Nukleationsraten auf stratosphärische Verhältnisse muß die Größenverteilung der Wolkentropfen bekannt sein. Diese Größe variiert jedoch stark mit der Temperatur, da die Tropfen bei fallender Temperatur immer mehr Wasser aufnehmen und dadurch wachsen. Eine auf Meßdaten beruhende Berechnung der Größenverteilung des stratosphärischen Aerosols zeigt die nächste Abbildung.

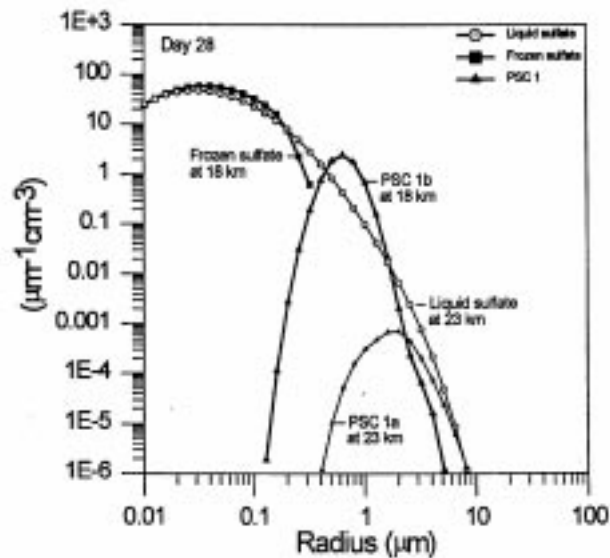


Abbildung 55: Berechnete Größenverteilung von stratosphärischem Aerosol für verschiedene Wolkenarten. Die Berechnung erfolgte für einen Tag im Winter 1992 / 1993¹¹⁷.

Das Hintergrundaerosol, das hauptsächlich aus Schwefelsäure besteht, besitzt eine breite Größenverteilung mit einem Maximum zwischen $0,01 \mu\text{m}$ und $0,1 \mu\text{m}$ im Radius. Fällt die Temperatur von 200 K auf 188 K , wächst das Hintergrundaerosol durch Aufnahme von HNO_3 und Wasser mit einem Maximum der Verteilung bei einem Radius zwischen $0,2 \mu\text{m}$ und $0,5 \mu\text{m}$. Fällt die Temperatur weiter, nimmt das jetzt schon stark salpetersäurehaltige Aerosol weiter Wasser auf und wächst. Das Maximum der Größenverteilung liegt dann bei 1 bis $2 \mu\text{m}$. Alle diese Größen führen zu unterschiedlichen Nukleationsraten. Zudem ist die Zusammensetzung in den Wolkentropfen, wie oben angedeutet, mit der Temperatur verbunden, da der Dampfdruck der beteiligten Gase über den Tropfen temperaturabhängig ist. Der Anteil an Schwefelsäure in den Tropfen wurde für zwei verschiedene Höhen (Angaben in mbar Luftdruck) in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet und ist in der Abbildung 56 zusammen mit unseren Werten für die Nukleationsraten eingezeichnet. Bei Konzentrationen über $25 \text{ wt.}\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ sind die Temperaturen, bei denen nennenswerte Nukleationsraten erzielt werden, viel niedriger als die Gleichgewichtstemperaturen für die Existenz von Tropfen aus Schwefelsäure dieser Zusammensetzung. Daher kann eine homogene Nukleation der Tropfen in dem Konzentrationsbereich von $25 \text{ wt.}\%$ bis $57,6 \text{ wt.}\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ ausgeschlossen werden.

¹¹⁷ Larsen (1994). Vergl. auch Grainger et al. (1995)

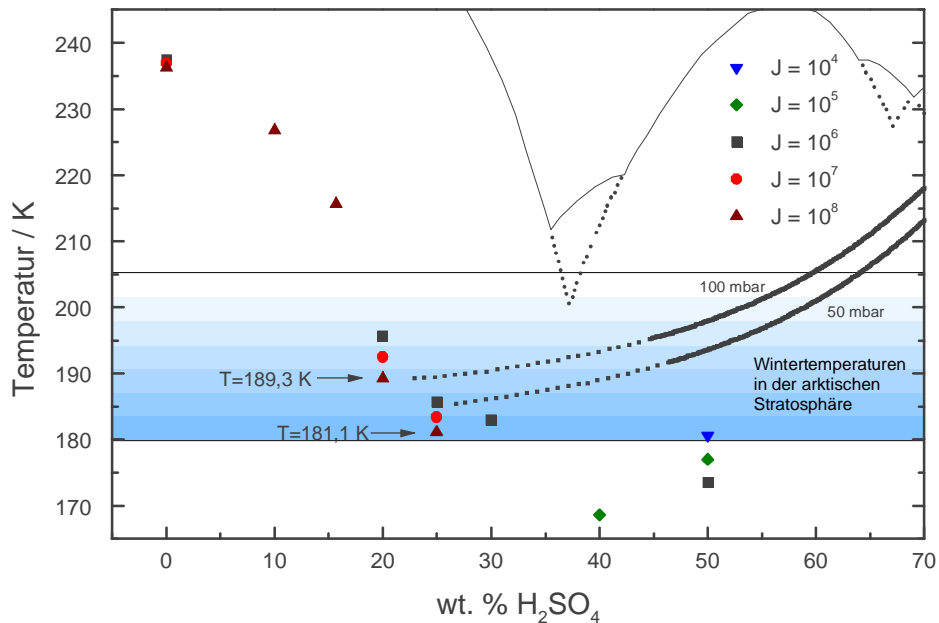


Abbildung 56: Experimentell ermittelte Nukleationsraten in Bezug auf stratosphärische Verhältnisse. Eingezeichnet sind Berechnungen der Schwefelsäurekonzentration von stratosphärischem Aerosol bei 50 mbar und 100 mbar Luftdruck und einem Wasserdampf Partialdruck von 5 ppmv (Angaben aus Koop et al. 1997a). Ebenfalls gezeigt ist das Phasendiagramm nach Gable et al. (1950).

Bei höheren Konzentrationen erwarten wir auch keine homogene Nukleation, Song et al. (1994) in ihren Experimenten an makroskopischen Proben gezeigt haben, daß für Konzentrationen über 60 wt.% ein homogenes Gefrieren für stratosphärische Aerosole ausgeschlossen ist.

Für Konzentrationen unterhalb von 45 wt.% H_2SO_4 sind die berechneten Konzentrationskurven gestrichelt gezeichnet. In diesem Bereich nimmt das Aerosol unter normalen Bedingungen viel HNO_3 auf, außer nach starken Vulkanausbrüchen. Dann steigt die H_2SO_4 -Konzentration in der Gasphase so weit an, daß Tropfen mit einer Konzentration erwartet werden, die durch die unterbrochene Verlängerung der Linien gekennzeichnet ist¹¹⁸. Diese Kurven schneiden sich mit den gemessenen Nukleationsraten im Bereich von 20 bis 25 wt.% H_2SO_4 . Solche H_2SO_4 Konzentrationen werden unter den genannten Bedingungen bei Temperaturen zwischen 190 K und 185 K erwartet. In diesem Temperaturbereich besitzt das stratosphärische Aerosol eine Größenverteilung mit einem Maximum zwischen 0,2 und 0,5 μm im Radius. Um einen

¹¹⁸ Koop et al. (1997a)

Vergleich zu unseren Messungen zu ziehen, nehmen wir einen mittleren Radius von $0,2 \mu\text{m}$ und eine Verweilzeit der Wolke von einem Tag in dem angegebenen Temperaturbereich an. Dies führt zu einer Nukleationsrate von etwa $J(T) \approx 10^8 \text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ (siehe auch Kap. 11.11). Daher haben wir unsere Nukleationsraten in diesem Bereich zu dieser Rate hin extrapoliert (markiert durch die Pfeile in Abbildung 56). Daraus ist ersichtlich, daß nur die Wolken aus Tropfen mit einer Konzentration von 20 wt.% H_2SO_4 bei einer Temperatur von 189 K und einer Höhe von 50 mbar gefrieren können. Jedoch sind die Zeiten starker Vulkantätigkeit eher selten. Normalerweise ist bei diesen Temperaturen die Übersättigung für flüssige Tropfen aus ternären Mischungen an HNO_3 größer als an H_2SO_4 . Dieses Beispiel zeigt aber, wie die im Labor gemessenen Nukleationsraten auf stratosphärische Verhältnisse übertragen werden können, um das Gefrierverhalten von Wolken in diesen atmosphärischen Regionen vorhersagen zu können. Um bei normalen stratosphärischen Bedingungen ebenfalls Aussagen darüber machen zu können, haben wir auch ternäre Lösungen aus H_2SO_4 , HNO_3 und H_2O untersucht. Diese Messungen werden im Kapitel 15 vorgestellt.

14.4 Depolarisationsgrad

In Abhängigkeit von der H_2SO_4 - Konzentration wurde der Mittelwert des Depolarisationsgrades δ bestimmt, wie in Kapitel 11.5 beschrieben wurde. Die Abbildung 57 zeigt diese Messung für einen Konzentrationsbereich zwischen 0 und 30 wt.% H_2SO_4 . Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung der Verteilung wieder. Bei Wasser beträgt der Depolarisationsgrad $\delta = 0,39$ mit einer breiten Verteilung. Diese gibt die Vielzahl von Strukturen der Streubilder wieder, die bei gefrorenen Wassertropfen beobachtet werden konnten (vergl. Kap. 12.4). Zu höheren Konzentrationen hin nimmt die Breite der Verteilung ab, die Streubilder bekommen ein relativ fleckiges, unregelmäßiges Erscheinungsbild. Die größere Breite der Verteilung bei 30 wt.% H_2SO_4 kommt durch eine kleinere Anzahl an vermessen Tropfen zustande. Gleichzeitig nimmt die Depolarisation mit zunehmendem Säuregehalt stark zu.

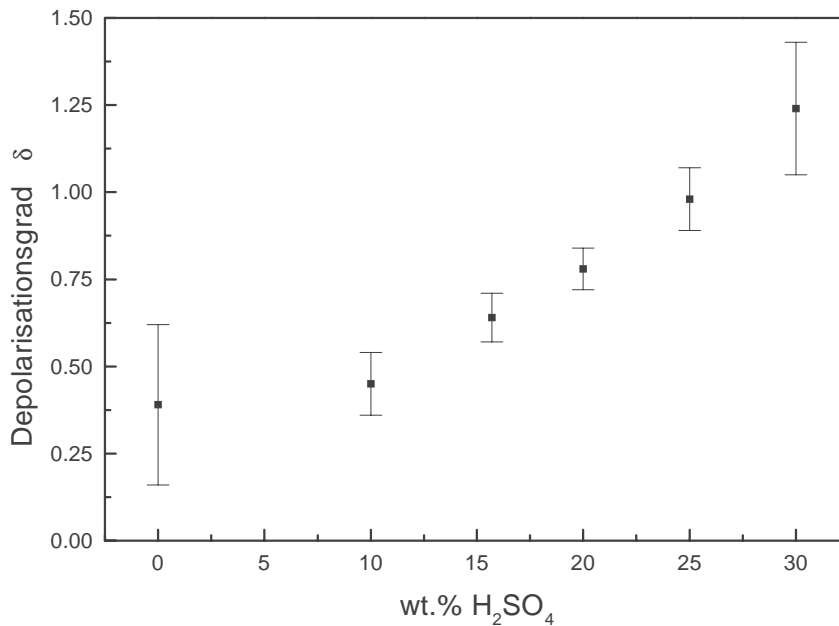


Abbildung 57: Mittlerer Depolarisationsgrad in Abhängigkeit von der Konzentration an H₂SO₄. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung der Verteilung wieder.

Aus Gründen der unterschiedlichen Streuintensität in beiden Polarisationsrichtungen können dabei sogar Werte deutlich über Eins vorkommen. Dies läßt sich folgendermaßen verstehen: Bei einem flüssigen Tropfen zeigt die senkrechte Polarisation deutlich mehr Intensität als die parallele Polarisationsrichtung. Eine Erklärung dafür sind die unterschiedlich großen Streukoeffizienten für beide Polarisationsrichtungen. Einen solchen Unterschied scheint es ebenfalls für die gefrorenen Tropfen zu geben, auch wenn in diesem Fall keine Berechnung der Streuintensitäten durchgeführt werden kann, da die genaue Struktur und Form der Tropfen nicht bekannt ist. Der einfallende Laserstrahl sei parallel zu der Streuebene polarisiert. Wird er innerhalb des Tropfens vollständig depolarisiert, so kann eine erhöhte Streuintensität in der senkrechten Polarisationsrichtung dazu führen, daß insgesamt die Intensität in senkrechter Polarisationsrichtung die in paralleler Polarisationsrichtung übertrifft.

Bisher läßt sich mit dem Depolarisationsgrad, der bei Fernerkundungsmessungen mit dem LIDAR - Verfahren gemessen wird, nur auf den physikalischen Aggregatzustand des atmosphärischen Aerosols schließen. Bei gefrorenen Tropfen können keine weiteren Aussagen getroffen werden, da das Fehlen einer anwendbaren Streutheorie Rückschlüsse, etwa auf die Größenverteilung und den Brechungsindex, unmöglich macht. Die in unserem Experiment ermittelte Abhängigkeit der Depolarisation von dem Säuregehalt kann qualitativ verwendet werden, mit Hilfe von LIDAR -

Messungen Aussagen über die H_2SO_4 - Säurekonzentration in den Tropfen machen zu können (vergl. auch Kap. 15.5). Zum quantitativen Vergleich ist die Messung der Depolarisation im Experiment auch in Rückstreuung notwendig. Eine solche Meßvorrichtung befindet sich im Aufbau.

14.5 Kristallisationszeiten

Die Kristallisationszeiten t_2 (siehe auch Kap. 11.3) zeigen eine starke Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur. Die nächste Abbildung zeigt diesen Zusammenhang in einem Konzentrationsbereich zwischen 10 und 50 wt.% H_2SO_4 . Die dazugehörigen Temperaturen sind der Abbildung 52 zu entnehmen.

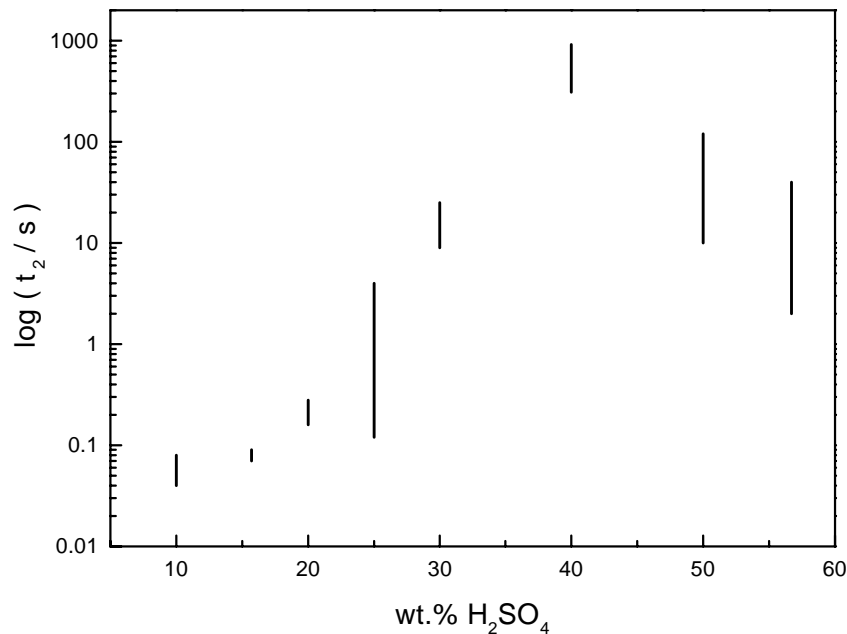


Abbildung 58: Entwicklung der Kristallisationszeiten t_2 in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Länge der Linien spiegelt die Breite des Temperaturintervalls wieder, das vermessen wurde.

Die Länge der Linien spiegelt die Breite des Temperaturintervalls wieder, das vermessen wurde. Zu tiefen Temperaturen hin nimmt die Kristallisationszeit zu. Der Anstieg beträgt zwischen 10 und 40 wt.% H_2SO_4 vier Größenordnungen. Die Messungen der Konzentration mit 40 wt.% wurde bei den tiefsten Temperaturen gemacht. Von 40 auf 57,6 wt.% nimmt die Kristallisationszeit wieder deutlich ab. Die Messungen für die Konzentration von 57,6 wt.% wurden ohne das Isoliergehäuse vorgenommen. Die dabei auftretenden Temperaturschwankungen reichen aus, die

Tropfen zum Gefrieren zu bringen. Für die Bestimmung der Nukleationsrate kann eine solche Messung nicht verwendet werden, jedoch zur Messung der Kristallisationszeit. Ihre Abhängigkeit von der Temperatur ist wesentlich schwächer. Aus der Temperaturabhängigkeit der Kristallisationszeit kann die Aktivierungsenergie berechnet werden, wie im nächsten Kapitel gezeigt wird.

14.6 Aktivierungsenergien

Die Aktivierungsenergie bezeichnet die Energiebarriere, die bei der Diffusion von Molekülen oder Molekülverbänden zu dem Keim und der Anlagerung an den Keim überwunden werden muß. Sie bestimmt daher wesentlich das Keimwachstum. Aus der Temperaturabhängigkeit der Kristallisationszeiten kann die Aktivierungsenergie ΔF_{act} hergeleitet werden, wie dies in Kap. 11.12 beschrieben wurde. Dieses Verfahren wurde von Disselkamp et al. (1996) zum ersten Mal angewendet. Die Verknüpfung der Kristallisationszeiten t_2 und der Aktivierungsenergie ΔF_{act} ist durch folgende Formel gegeben:

$$\ln t_2(T) = \frac{\Delta F_{\text{act}}}{RT} + c \qquad \text{Gl. 14.91}$$

Die Abbildung 59 enthält eine Auftragung der Kristallisationszeiten t_2 über $1/T$ für eine Säurekonzentration von 50 wt.% H_2SO_4 . Jeder in der Abbildung aufgetragene Punkt ist das Meßergebnis an einem Tropfen. Deutlich ist zu erkennen, daß die Kristallisationszeiten in der Auftragung exponentiell anwachsen. Ebenfalls ist zu sehen, daß die Verteilung der t_2 - Zeiten keiner statistischen Verteilung, wie bei den Nukleationszeiten, gehorcht (vergl. auch Abbildung 40 Kap. 11.4). Die Streuung der Datenpunkte zeigt lediglich die Schwierigkeit, die Kristallisationszeit genau zu bestimmen. Mit Hilfe einer linearen Regression wird ΔF_{act} gemäß Gl. 14.91 berechnet. Ihr zugeordnet wird die mittlere Temperatur des vermessenen Bereichs. Diese Zuordnung ist natürlich nur dann sinnvoll, wenn ΔF_{act} in diesem Bereich eine im Rahmen der Fehler geringe Temperaturabhängigkeit zeigt.

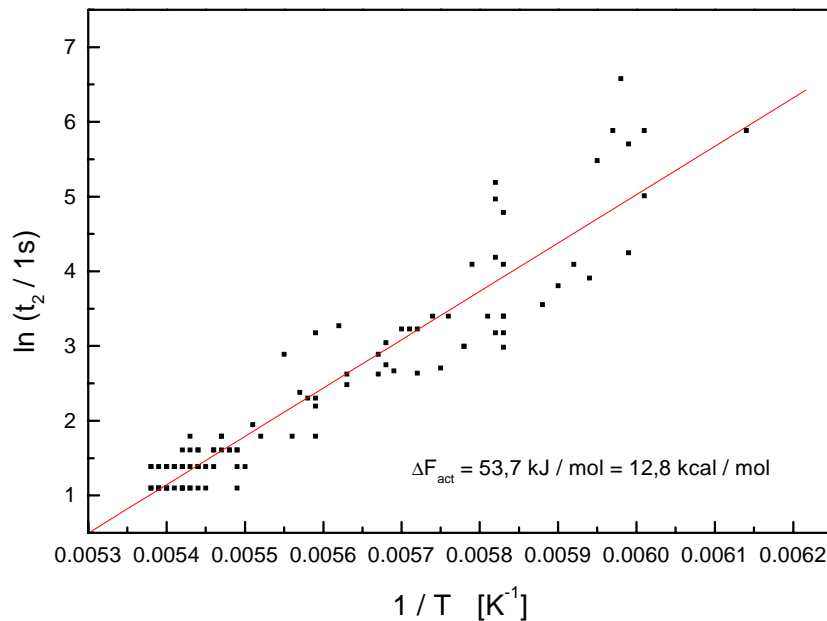


Abbildung 59: Auftragung der logarithmierten Kristallisationszeit über $1/T$. Aus der Steigung der Regressionsgerade kann die Aktivierungsenergie berechnet werden. (Messung an Tropfen aus 50 wt.% H_2SO_4).

Tabazadeh et al. (1997c) leitete auf zwei unterschiedliche Arten ΔF_{act} her. Zum einen aus Viskositätsmessungen, wie in Kap. 10.3 beschrieben wird. Die mit dieser Ableitung gewonnenen Energien steigen bei fallender Temperatur. Aus der klassisch berechneten Keimbildungsenergie und Nukleationsraten aus Messungen von Bertram et al. (1996) ließ sich ΔF_{act} ebenfalls ermitteln. ΔF_{act} zeigt dann ein umgekehrtes Verhalten. In beiden berechneten Fällen, wenn auch mit umgekehrtem Vorzeichen, beträgt die Temperaturabhängigkeit im Bereich von 185 bis 191 K $1,4 \text{ [kJ/mol]/K}$. Die Ergebnisse unserer Messungen zeigt die Abbildung 60 zusammen mit berechneten Werten. Über der Grafik sind die Temperaturen angegeben, bei denen die ΔF_{act} bestimmt werden konnten und für die die Berechnungen durchgeführt wurden. Um den Fehler abzuschätzen, der sich durch die Temperatur - Abhängigkeit von ΔF_{act} ergibt, sei der Wert bei 25 wt.% herausgegriffen. Die Messung wurde in einem Temperaturintervall von $\pm 10 \text{ K}$ um 183 K herum gemacht. In diesem Temperaturintervall würde ΔF_{act} um $\pm 7 \text{ kJ/mol}$ schwanken, legt man die Berechnungen von Tabazadeh et al. (1997c) zugrunde. Diese Schwankung ist zwar nicht gering, ist aber kleiner als unser Meßfehler. In die Berechnung des Meßfehlers fließt die Unsicherheit bei der Bestimmung der Kristallisationszeit sowie die verdoppelte Varianz bei der linearen Regression ein (vergl. auch Abbildung 59). Daher scheint uns im Rahmen der Fehler die Herleitung von ΔF_{act} auf diese Weise sinnvoll.

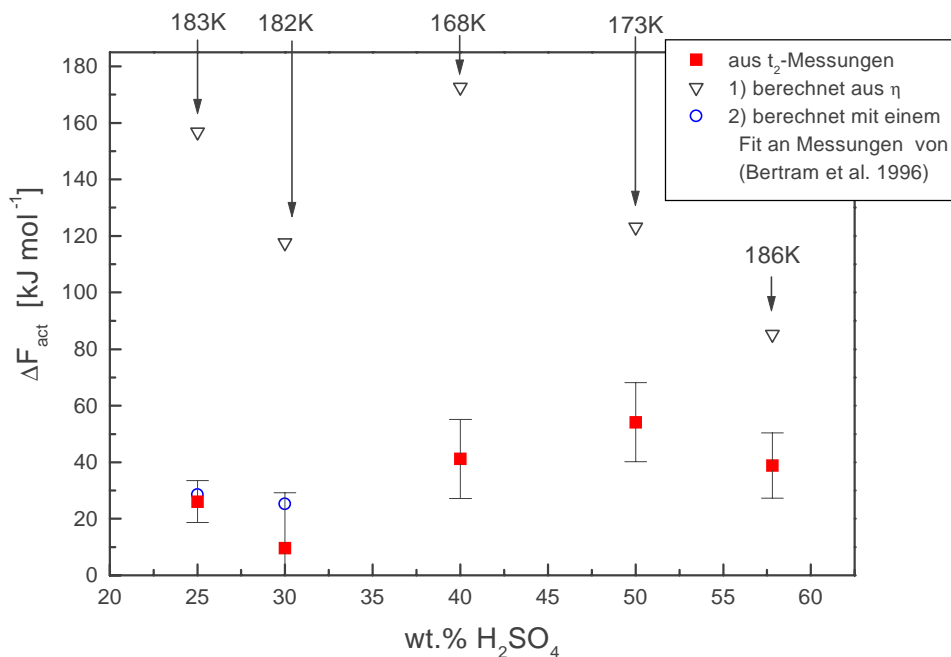


Abbildung 60: Die Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von der Säurekonzentration im Vergleich zu verschiedenen Berechnungen.

Die Aktivierungsenergie liegt bei 25 wt.% in der Nähe des von Pruppacher (1995) bestimmten Wertes für Wasser von ca. 32 kJ/mol. Bei Konzentrationen zwischen 40 und 57,6 wt.% steigt sie auf einen Wert um 40 kJ/mol an.

Zum Vergleich mit der Theorie wurde ΔF_{act} aus der Viskosität bestimmt, die von Williams und Long (1995) vermessen wurde (siehe auch Kap. 10.3). Die Werte liegen zwei bis acht mal höher als die direkt bestimmten Aktivierungsenergien. Die große Abweichung kann daher zustande kommen, daß Viskositätsmessungen zu große Werte angeben, wenn sie zu tiefen Temperaturen hin extrapoliert werden. Die Herleitung ist aber insgesamt nicht korrekt, wenn bei starken Unterkühlungen eher eine Diffusion von Clustern als von Molekülen vorliegt. Auch bei der Gasaufnahme unterkühlter H₂SO₄ - Tröpfchen, die mit unserer Apparatur gemessen wurde, diffundieren offenbar Cluster innerhalb des Tropfens¹¹⁹. Diese These wird auch durch die Herleitung von ΔF_{act} aus Messungen der Nukleationsraten bestätigt, bei der sich sogar die Temperaturabhängigkeit von ΔF_{act} umkehrt, wie dies auch für Wasser

¹¹⁹ M.Schwell, Doktorarbeit (1998)

vermutet wird (vergl. Kap. 10.3 Abbildung 34)¹²⁰. Eine solche Berechnung wurde für 25 und 30 wt.% mit den Messungen der Nukleationsraten von Bertram et al. (1996) und der Berechnung nach Tabazadeh et al. (1997c) durchgeführt (Methode (2) in Abbildung 60). Die so bestimmten Werte von ΔF_{act} zeigen eine gute Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es kein zuverlässiges Verfahren zur Bestimmung der Aktivierungsenergie gibt, das ohne die Meßdaten auskommt, die an unterkühlten Tropfen gewonnen wurden. Dies unterstreicht die Bedeutung von Labormessungen, um den Gefrierprozeß in Wolken beschreiben zu können.

14.7 Keimbildungsenergien

Nachdem die Aktivierungsenergie berechnet worden ist, läßt sich die Keimbildungsenergie mit der Nukleationsratengleichung ermitteln (siehe Kapitel 11.13):

$$\Delta F_g = kT \cdot \ln \frac{N_1 kT}{J h} - \Delta F_{\text{act}} \quad \text{Gl. 14.92}$$

Nukleationsraten als auch Aktivierungsenergien wurden für 25, 30, 40 und 50 wt.% H₂SO₄ bestimmt. Es ist zunächst sehr instruktiv, die Summe aus ΔF_g und ΔF_{act} über der Temperatur aufzutragen, wie in der Abbildung 61 zu sehen ist.

Die Summe aus $\Delta F_g + \Delta F_{\text{act}}$ sinkt im Mittel für alle Konzentrationen (abgesehen von 40 wt.%) um 1,5 kJ/mol pro K Temperaturerniedrigung. Insgesamt bleiben die Werte im Bereich zwischen 90 und 100 kJ/mol, so daß bei einer Aktivierungsenergie von 40 bis 50 kJ/mol beide Energien ΔF_g und ΔF_{act} von etwa gleicher Größe sind. Bei Wasser ist die Keimbildungsenergie hingegen drei mal so groß wie die Aktivierungsenergie.

¹²⁰ Vergl. Tabazadeh et al. (1997c).

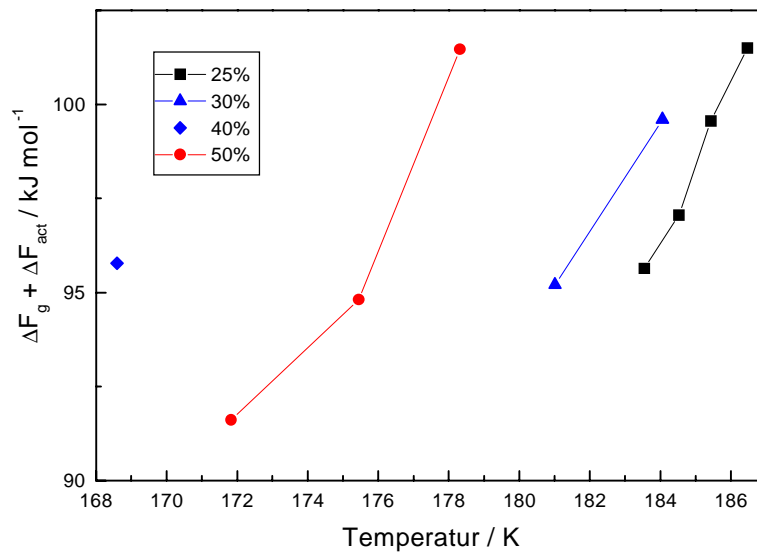


Abbildung 61: Die Summe von ΔF_g und ΔF_{act} aufgetragen über der Temperatur. Der Fehler bei den Energien beträgt 10%.

Die nächste Abbildung zeigt die Keimbildungsenergien. Zur Herleitung wurden die im vorangehenden Kapitel berechneten Aktivierungsenergien verwendet.

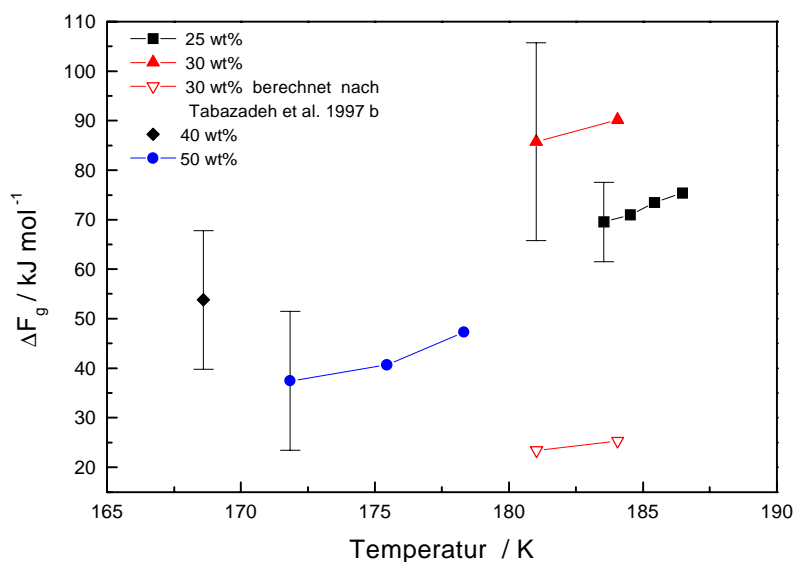


Abbildung 62: Die aus den Nukleationsraten und Aktivierungsenergien berechnete Keimbildungsenergie. Zum Vergleich wurde ΔF_g nach Tabazadeh et al. (1997b) berechnet. ΔF_g ist in Kilojoule pro Mol Keime angegeben. Die Fehlerbalken sind exemplarisch jeweils einmal für eine Konzentration aufgetragen.

Der große Fehler bei der Berechnung von ΔF_g stammen aus der Unsicherheit in der Bestimmung von ΔF_{act} . Mit Ausnahme der Werte bei 30 wt.% nimmt die Keimbildungsenergie bei tiefen Temperaturen und hohen Konzentrationen ab. Bei 25 wt.% und 30 wt.% ist dieses Verhalten umgekehrt, da ΔF_{act} sich von 25 wt.% zu 30 wt.% noch einmal verringert. Die Aktivierungsenergien können durchaus eine ähnlich große Temperaturabhängigkeit besitzen¹²¹ wie die Summe aus ΔF_g und ΔF_{act} , die in unseren Experimenten bestimmt wurde. Daher kann an dieser Stelle keine Aussage über die Temperaturabhängigkeit von ΔF_g gemacht werden.

Leider liegen in der Literatur keine Messungen zur Keimbildungsenergie vor, die mit diesen hier verglichen werden können. Es lassen sich aber theoretische Ansätze heranziehen. Nach der klassischen Nukleationstheorie läßt sich die Keimbildungsenergie in wässrigen Lösungen ermitteln. Ein Computerprogramm zur Berechnung wurde von A. Tabazadeh zur Verfügung gestellt. Das zugrundeliegende Modell ist in Tabazadeh et al. (1997c) dokumentiert. Die Δ -Symbole geben die berechneten Werte für die 30 wt.% Lösung wieder. Sie sind vier bis fünfmal niedriger als unsere Werte. Offenbar gibt die klassische Theorie die Keimbildungsenergien zu gering wieder.

Insgesamt läßt sich sagen, daß mit der klassischen Nukleationstheorie noch kein geeignetes Modell gefunden wurde, die Nukleationsraten und deren Temperaturabhängigkeit richtig wiederzugeben. Anscheinend müssen mikrophysikalische Prozesse mit einbezogen werden, die die Clusterbildung in unterkühlten Flüssigkeiten berücksichtigen. Bis dahin müssen in Laborexperimenten Nukleationsraten vermessen werden, will man das Gefrierverhalten von stratosphärischen Wolken vorhersagen.

14.8 Nukleation und Kristallwachstum bei sehr tiefen Temperaturen

Wie verhalten sich die Nukleations- und Kristallisationszeiten bei tiefen Temperaturen? Bis zu welcher Temperatur ist es sinnvoll, eine Nukleationsrate aus den Messungen zu berechnen? Um diese Fragen zu beantworten, haben wir t_1 und t_2 über einen weiten Temperaturbereich vom Einsetzten der Nukleation bis an den Glaspunkt heran untersucht. Bei dieser Temperatur geht die Lösung in einen

¹²¹ Tabazadeh et al. (1997c)

glasartigen Zustand über, ohne eine Kristallstruktur auszubilden. Der folgenden Graph zeigt die gemessenen Nukleationsraten aufgetragen über der Temperatur.

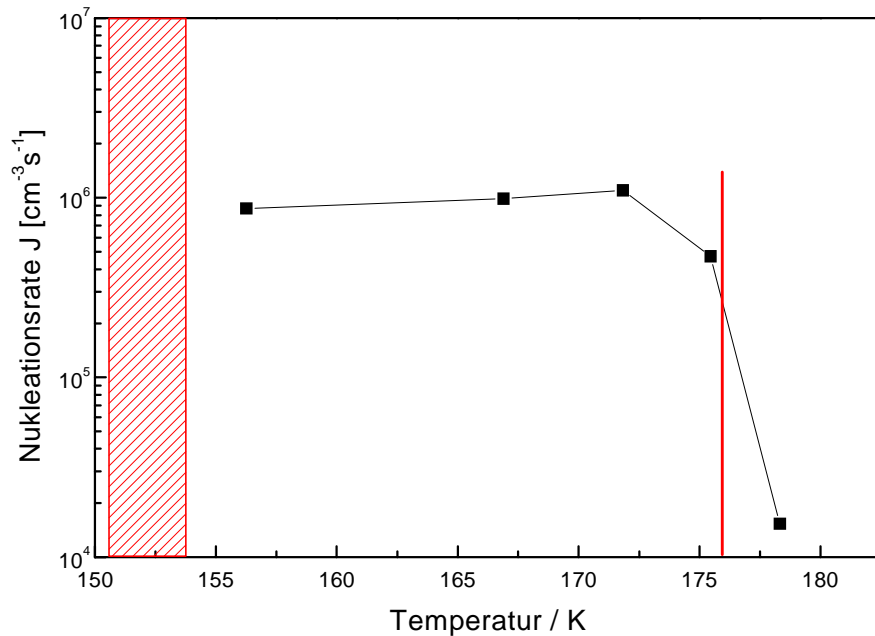


Abbildung 63: Entwicklung der Nukleationsrate bei niedrigen Temperaturen, 50 wt.% H_2SO_4 . Die Messung kam dabei dem markierten Bereich nahe, in dem Glaspunkte bestimmt wurden¹²².

Die Nukleationsraten steigen zuerst exponentiell an, um bei Temperaturen unterhalb von 175 K deutlich abzuflachen und einen nahezu konstanten Wert anzunehmen. Der Theorie nach sollte die Nukleationsrate weiterhin etwa exponentiell zunehmen. Dieses Verhalten bei tiefen Temperaturen ist ein Artefakt unserer Meßmethode, denn bei diesen Temperaturen wird die Kristallisationszeit größer als die Nukleationszeit (vergl. Abbildung 64). Eine Korrektur der Nukleationszeit, wie sie in Kapitel 11.7 für große Kristallisationszeiten beschrieben wird, ist dann nicht mehr sinnvoll. Das Gefrieren der Tropfen konnte jedoch noch bei Temperaturen beobachtet werden, die sehr nahe an den Bereich grenzen, in dem Glaspunkte beobachtet wurden¹²².

¹²² Der Glaspunkt wurde von Koop et al. (1997a) vermessen.

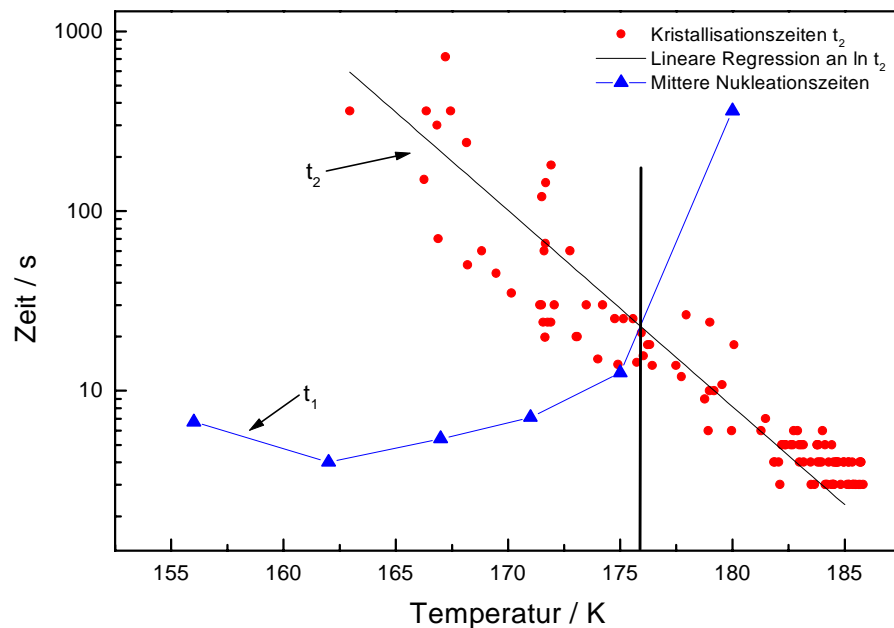


Abbildung 64: Mittlere Nukleations- und Kristallisationszeiten aufgetragen über der Temperatur bei 50 wt.% H₂SO₄. Eingetragen ist die Minimaltemperatur von 175 K für die Bestimmung der Nukleationsraten.

Berechnungen von Luo et al. (1994) zeigen, daß sich im Bereich der 50 wt.% Konzentration eine „Insel“ bei den Nukleationsraten ausbilden soll (siehe Abbildung 54). Dabei sollte die Nukleationsrate bei einer Erniedrigung der Temperatur von 185 K auf 175 K exponentiell abnehmen. Einem solchen Verhalten widerspricht unsere Messung, die für diesen Temperaturbereich exponentiell ansteigende Nukleationsraten mißt. Bei Temperaturen unterhalb von 175 K kann zwar die Nukleationsrate nicht mehr genau bestimmt werden, jedoch ist eine exponentielle Abnahme auszuschließen, da sie sich in der Entwicklung der Nukleationszeiten zu tiefen Temperaturen hin trotz des Fehlers durch die Kristallisationszeiten bemerkbar gemacht haben müßte. Ein solcher Verlauf zeigt sich auch nicht bei der Konzentration von 57,6 wt.% H₂SO₄. Bei dieser Lösung fanden wir für tiefe Temperaturen (173 K bis 163 K, siehe auch Kap. 14.1) kein vollständiges Gefrieren der Tropfen bei konstanter Temperatur. Ein Tropfen, der bei 163 K injiziert wurde, zeigte nach 30 Minuten erste Anzeichen zum Gefrieren, fro aber dann über eine halbe Stunde hindurch nicht weiter. Er gefror erst vollständig, nachdem er innerhalb von 15 Minuten auf 172,5 K aufgewärmt wurde. Wir schließen daraus, daß zwar eine Nukleation selbst bei sehr niedrigen Temperaturen möglich ist, aber das weitere Anwachsen des Keimes kinetisch gehemmt ist. In einem solchen Bereich würde selbst eine hohe Nukleationsrate kein Gefrieren der Tropfen zur Folge haben. Die Übertragung der

Nukleationsrate auf das vollständige Gefrieren von Tropfen scheint daher nicht immer zulässig zu sein. In der Stratosphäre kommen jedoch solche niedrigen Temperaturen nicht vor, bei denen eine Hemmung des Kristallwachstums auftritt.

Leider beschreibt die Theorie der homogenen Nukleation nicht den Wachstumsprozeß eines einmal gebildeten Keimes. Daher kann sie keine Aussagen über das oben beschriebene Verhalten der vermessenen Tropfen mit 57,6 wt.% machen. Um über den Prozeß des Keimwachstums mehr zu erfahren, haben wir das Anwachsen des Keimes mit einer neuen Methode untersucht. Diese Analyse wird im nächsten Kapitel beschrieben.

14.9 Dynamik des Kristallwachstums

Während des Gefrierens zeigen die Streubilder bei der 25 und 30 wt.% Lösung ein Blinken, zusätzlich bewegen sich die Streifen (vergl. Abbildung 36a). Diese Effekte können im Rahmen der Mie - Theorie gedeutet werden. Sie treten nur auf, wenn entweder der Durchmesser des Tropfens oder der Brechungsindex der Flüssigkeit (oder beide zusammen) zunehmen. Die aufsummierte Intensität der Streubilder in beiden Polarisationsrichtungen, aufgetragen über die Zeit während des Gefrierens, ist in Abbildung 65 gezeigt. Zusätzlich ist eine Messung bei 20 wt.% H_2SO_4 dargestellt, bei der das beschriebene Verhalten noch nicht auftritt. Bei dem Tropfen aus 20 wt.% sind noch keine Resonanzen zu erkennen. Die senkrechte Streuintensität steigt innerhalb eines Bruchteils einer Sekunde an und markiert damit den Beginn des Gefrierprozesses im Tropfen. Bei dem Tropfen mit 25 wt.% zeigen sich Resonanzen zur gleichen Zeit, in der die senkrechte Polarisation an Intensität gewinnt. Deutlich langsamer verläuft der Gefrierprozeß bei dem Tropfen mit 30 wt.% H_2SO_4 . Dort zeigen sich die Resonanzen, bevor die senkrechte Streuintensität zunimmt. Zu erkennen ist auch im Vergleich der verschiedenen Konzentrationen, daß die Depolarisation bei den gefrorenen Tropfen mit zunehmendem Säuregehalt stark ansteigt. Zuerst nahmen wir an, daß die Resonanzen durch die Abgabe von Wärme während des Gefrierprozesses zustande kommen. Würde die Wärme nicht schnell genug an die Umgebung abgeführt werden, könnte sich der Tropfen etwas erwärmen. Dadurch käme er aus dem Gleichgewicht mit der umgebenden Dampfphase des Wassers und könnte etwas verdampfen.

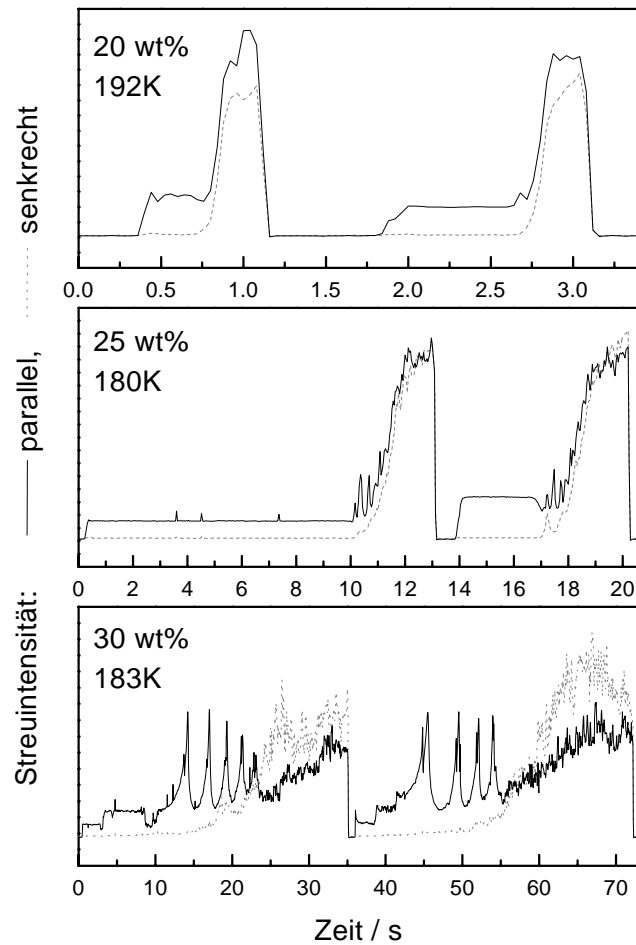


Abbildung 65: Intensitätsverteilung in beiden Polarisationsrichtungen während des Gefrierens. Der Tropfen besteht aus 20 wt.% (oben), 25 wt.% (mitte) und 30 wt.% H_2SO_4 (unten). Dargestellt ist die über den erfaßten Winkelbereich integrierte Streuintensität als Funktion der Zeit. Die Linie markiert die parallele Polarisation (—), in der auch der einstrahlende Laser polarisiert ist. Die senkrechte Polarisation ist mit (---) dargestellt. Die unterschiedlichen Zeitskalen zeigen, daß die Kristallisationszeiten bei hohen Konzentrationen zunehmen.

Eine einfache Überschlagsrechnung zeigt aber, daß die Phasenumwandlung viel zu langsam von statten geht, als daß sie den Tropfen aus dem thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung bringen könnte. Außerdem zeigt eine Simulation des Prozesses, daß sich die Streifen im Streubild genau entgegengesetzt zu der beobachteten Richtung bewegen müßten.

Die einzig mögliche Erklärung für die Beobachtung liegt darin, daß sich während des Gefrierens Eis bildet. Denn Eis hat als einzige kristalline Phase im Phasendiagramm der Schwefelsäure eine Dichte, die kleiner ist als die entsprechende Dichte der Flüssigkeit. Wenn sich ein Eiskristall bildet, sollte daher der Tropfen anwachsen. Zudem erhöht sich die Konzentration der noch nicht gefrorenen Flüssigkeit. Dadurch

wächst der Brechungsindex. Beide Phänomene können zu den beobachteten Effekten beitragen. Ein Blick in das Phasendiagramm zeigt, welche Phase bei der vermessenen Temperatur und Konzentration sich jeweils bilden sollte. Beide Gefrierereignisse befinden sich in dem Bereich Eis + Oktahydrat (SAO). Bei dem Gefrieren könnte sich zuerst ein Eiskeim bilden, der so lange anwächst, bis die restliche Flüssigkeit sich auf die Konzentration des SAO aufkonzentriert hat. Dann sollte der Rest des Tropfens als SAO auskristallisieren. Bei dem 30 wt.% Tropfen wäre das Verhältnis zwischen Eis und SAO nach dem Hebelgesetz 35 % Eis und 65 % SAO. Würde der Keim im Zentrum des Tropfens (Durchmesser 60 μm) nukleieren, würde sich ein innerer Kern mit einem Radius von 19,7 μm aus Eis (Dichte $\rho_{\text{Eis}} = 0,9203 \text{ g/cm}^3$)¹²³ bilden, wenn man ein sphärisches Wachstum annimmt. Durch das Wachsen des Eis- Keimes würde der gesamte Tropfen im Radius um 0,2 μm größer werden. Ist der Eiskeim vollständig angewachsen, würde sich darüber eine Schicht aus SAO (Dichte $\rho_{\text{SAO}} = 1,35 \text{ g/cm}^3$)¹²⁴ mit einer Dicke von 8,5 μm ausbilden. Während des Gefrierens von SAO würde der Tropfen an Größe verlieren, der Radius verringert sich auf 28.2 μm . Ein solcher Prozeß ist durchaus vereinbar mit unserer Beobachtung, da wir die Resonanzen ganz am Anfang beobachten, während der Eis- Keim anwächst. Es läßt sich ausschließen, daß das Eis und das SAO zusammen gefrieren. Dann würde die Größe des Tropfens während des Gefrierens schon früh abnehmen. Die Resonanzen bei der 30 wt.% Lösung treten auf, bevor die Intensität in der senkrechten Polarisationsrichtung ansteigt und damit auch die Depolarisation. Der Tropfen ist also während des Wachstums des Keimes noch weitgehend flüssig. Daher ist diese Messung gut geeignet, um die Resonanzen im Streubild mit der Mie- Theorie nachzuvollziehen. Die Simulation verläuft in folgenden Schritten¹²⁵:

1. Der Keimradius wächst pro Zeitintervall um einen festen Betrag.
2. Die neue Konzentration der verbleibenden Flüssigkeit wird berechnet.
3. Aus der Dichte der Restlösung und der Dichte des Keimes wird das neue Volumen des Tropfens durch Addition der Volumina von Keim und Restlösung berechnet. Aus dem Gesamtvolumen erhält man den neuen Durchmesser des Tropfens mit Keim.
4. Aus der Konzentration der Restlösung wird, wie in Kap. 13.2 beschrieben, der Brechungsindex berechnet. Alle Rechnungen beziehen sich auf die Temperatur von 183 K.

¹²³ Aus Tabazadeh et al. (1997c).

¹²⁴ Aus Mootz et al. (1987).

¹²⁵ Die Berechnungen wurden von Hermann Vortisch durchgeführt. Eine ausführliche Beschreibung ist in seiner Diplomarbeit zu finden. (H. Vortisch, Diplomarbeit, FU- Berlin, FB Physik, 1998).

5. Für den neuen Durchmesser und Brechungsindex wird die Lichtstreuung nach der Mie- Theorie für den parallelen Polarisationskanal berechnet. Dabei wird über den Winkelbereich von $\theta = 80^\circ \dots 100^\circ$ integriert.

Zuerst muß der Anfangsdurchmesser gefunden werden. Dazu wird die Winkelverteilung des Streulichtes analysiert. Da bei dieser Messung keine Eichmessung zur Bestimmung der 90° Stelle (siehe Kap. 7.3) vorlag, konnte keine vollständige Auswertung der Winkelverteilung vorgenommen werden. Der Durchmesser wurde mit der Methode des Streifenzählens zu $60 \pm 3 \mu\text{m}$ bestimmt. In einem Bereich um diese Anfangsgröße herum berechneten wir dann die mit einem festen Brechungsindex ($n = 1,3786$), der für die Flüssigkeit in dem unterkühlten Tropfen ermittelt wurde. Nur im nahen Bereich um $60 \mu\text{m}$ herum fanden sich Strukturen mit einem Doppelmaximum, wie die erste Resonanz sie zeigt. Die nächste Abbildung zeigt die Simulation der Streuintensitäten.

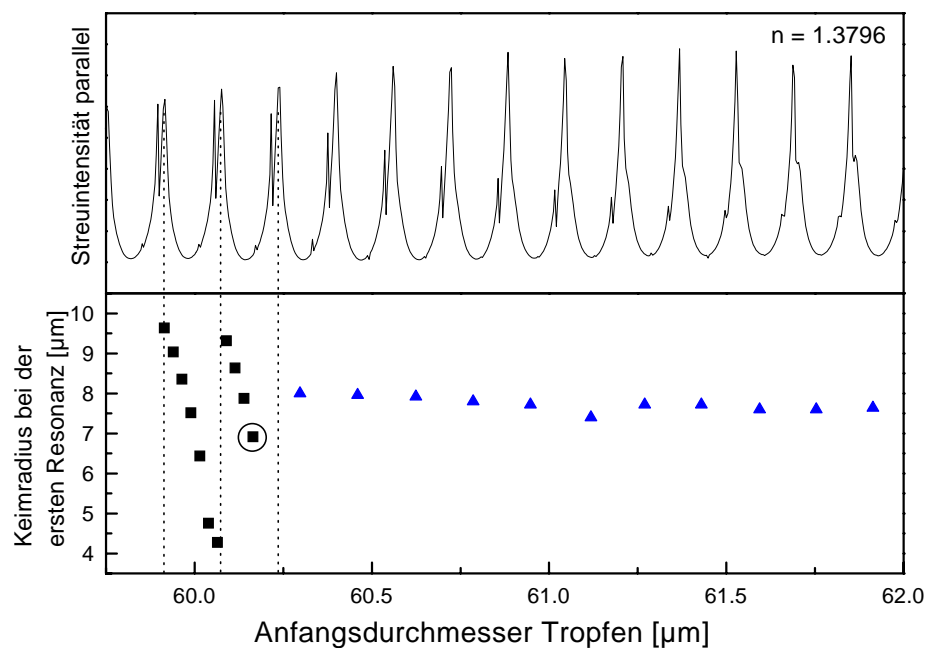


Abbildung 66: Simulierte Streuintensitäten aufgetragen über den Tropfendurchmesser. Darunter die Keimradien bei der ersten Resonanz im gemessenen Spektrum, die sich aus einem Vergleich der Simulation mit der Messung ergeben. Die beste Übereinstimmung bei einem Radius von $7 \mu\text{m}$ ist mit einem Kreis markiert.

Der Vergleich mit den im Experiment beobachteten Resonanzen zeigt, daß sich eine leichte Verschiebung der Anfangsgröße stark auf die Größe des wachsenden Keimes in der Simulation auswirkt. In der unteren Hälfte der Abbildung ist daher der ermittelte Radius des Keimes bei der ersten Resonanz über den Anfangsdurchmesser des

Tropfens aufgetragen. Allerdings konnte nur bei dem Anfangsdurchmesser, der in der Abbildung mit einem Kreis markiert ist, eine befriedigende Übereinstimmung mit der Entwicklung der Resonanzen im Experiment gefunden werden. Für die weitere Berechnung wurde die Änderung des Brechungsindex während der Eisbildung mit einbezogen. Um von der Größenskala der Berechnung auf die Zeitskala im Experiment zu schließen, haben wir zunächst einen linearen Zusammenhang vermutet. Eine befriedigende Übereinstimmung konnte jedoch nur gefunden werden, wenn der Radius mit der Wurzel aus der Zeit wächst. Dies bedeutet, daß die Oberfläche des Keimes annähernd proportional mit der Zeit zunimmt. Die nächste Abbildung zeigt die Simulation zusammen mit der gemessenen Streuintensität:

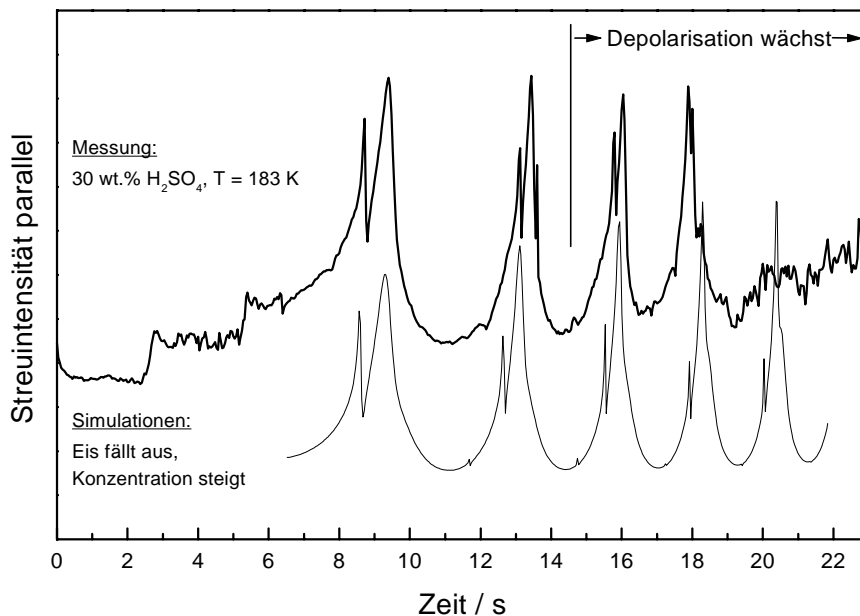


Abbildung 67: Intensitätsverlauf des parallel polarisierten Streulichtes. Zu sehen sind die Resonanzen, die auftreten, wenn der Tropfen gefriert (30 wt.% H_2SO_4 , anfänglich ca. $60 \mu m$ im Durchmesser bei 183 K). Die untere Kurve zeigt die Simulation des Gefriervorgangs (siehe Text). Der Zeitnullpunkt markiert den Einschub des Tropfens in die Falle.

Die schwankenden Intensitäten des Streulichtes am Anfang der Messung zeigen, daß der Tropfen manuell in die Fallenmitte geregelt wurde. Im Vergleich von Experiment und Simulation zeigt sich eine gute Übereinstimmung, die zweite Resonanz ist jedoch etwas zu früh, die letzte zu spät. Daher scheint der Wachstumsvorgang am Anfang etwas langsamer zu verlaufen und am Ende etwas schneller. Wir haben bei der Simulation allerdings auch eine sphärische Form des wachsenden Keimes vorausgesetzt. Diese Bedingung wird nur annähernd erfüllt sein. Bei der letzten Resonanz steigt die Depolarisation stark an, so daß in diesem Bereich die

Lichtstreuung an dem Tropfen nur annähernd durch die Mie - Theorie beschrieben werden kann. Eine fünfte Resonanz ist aus diesem Grund nicht mehr zu erkennen. Aus Vergleich zwischen Experiment und Theorie ergibt sich als Ergebnis der zeitliche Verlauf des Keimwachstums, wie er in der nächsten Abbildung zusammen mit den Streuintensitäten beider Polarisationsrichtungen zu sehen ist.

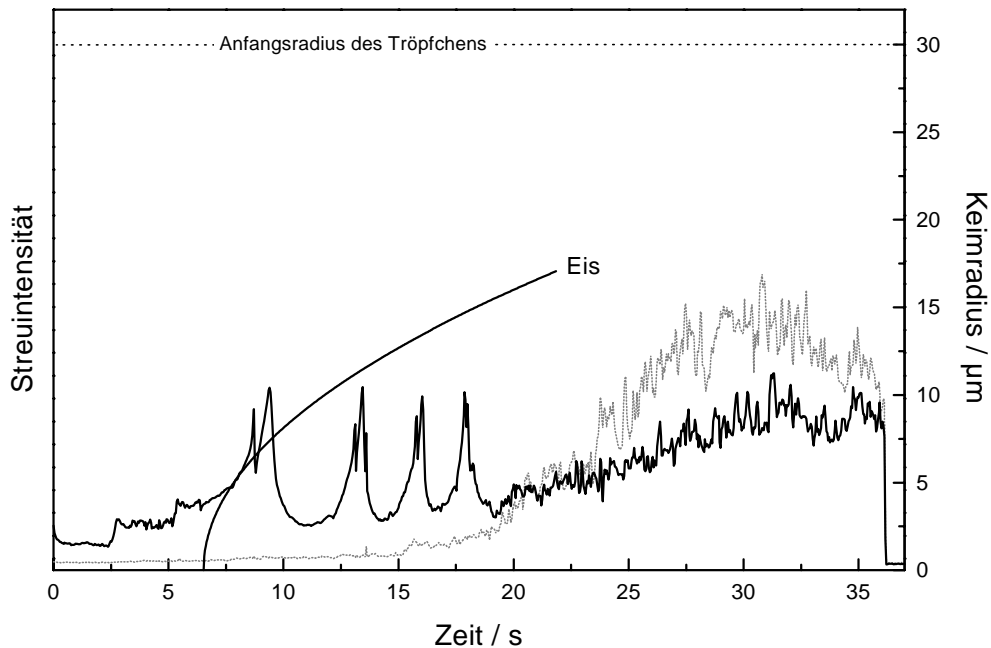


Abbildung 68: Entwicklung des Keimradius aus der Simulation der beobachteten Streuintensitäten. Sie sind ebenfalls eingezeichnet (— parallel polarisiert, - - - senkrecht polarisiert). Der Zeitnullpunkt markiert den Einschub des Tropfens in die Falle.

Der gesamte Gefriervorgang dauert etwa 35 s, nach ca. 6,5 s bildet sich der Keim. Die quadratische Zeitabhängigkeit hat zur Folge, daß die Geschwindigkeit des Kristallwachstums am Anfang unbeschränkt ist. Durch den Prozeß der Nukleation entsteht der Keim aber auch durch Dichtefluktuationen in der Flüssigkeit quasi spontan. Nach 20 s ist auch die letzte Resonanz vorbei, die Depolarisation wächst. Zu dieser Zeit hat der Eiskeim einen Radius von etwas über 15 μm . Damit ist er noch nicht vollständig bis zu seiner maximalen Größe von ca. 20 μm angewachsen. Extrapoliert man den Wachstumsverlauf, dann ist der Eiskristall nach etwa 26 s vollständig angewachsen. Über den Gefrierprozeß des SAO oder vielleicht auch eines niedrigeren Hydrates läßt diese Analyse keine Schlüsse zu. Nach ca. 35 s scheint der Gefrierprozeß abgeschlossen zu sein, da die parallele Polarisation ihren Maximalwert erreicht hat. Die einzige andere Möglichkeit eines Gefrierprozesses, die sich in Einklang mit der experimentellen Beobachtung bringen läßt, ist das gleichzeitige Ausfrieren eines SAT

Kristalls zusammen mit dem Eis. Dabei bleibt die Konzentration der Flüssigkeit im Tropfen konstant. Wir haben jedoch dieses Szenario verworfen, da die Berechnung zeigt, daß hier der Tropfen vollständig durchgefroren wäre, bevor die Depolarisation ihr Maximum erreicht hat. Außerdem ist die Bildung von SAO, wenn auch bei einem anderen Ausgangspunkt im Phasendiagramm, von Imre et al. (1997) experimentell bestätigt worden. In einem geplanten Experiment werden wir die Winkelstreuung vollständig auswerten, so daß auch die Information über den Brechungsindex aus den Streubildern gewonnen werden kann.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß mit Hilfe der Lichtstreuung der wachsende Keim erst detektiert werden kann, wenn er auf etwa 7 μm angewachsen ist. Der Keim besteht aus Eis, seine Oberfläche wächst annähernd linear mit der Zeit.