

5 Die Mittel zum Zweck

Wir haben uns in den vorangegangenen Kapiteln 2, 3 und 4 ausführlich mit den Eigenschaften des Wassers und insbesondere mit dem Übergang aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand beschäftigt. Diese Phasenumwandlung wird durch die Nukleation eingeleitet. Dabei handelt es sich um einen mikroskopischen Prozeß, der unmittelbar von der Flüssigkeitsstruktur beeinflusst wird. Die strukturellen Besonderheiten des Wassers werden allerdings in den bisher existierenden Theorien zur Beschreibung der Nukleation nur unzureichend berücksichtigt. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die homogene Nukleation in flüssigem, unterkühltem leichten und schweren Wasser experimentell zu untersuchen und dadurch zur weiteren Aufklärung der Struktur des flüssigen Wassers sowie des Mechanismus der Nukleation beizutragen.

Im folgenden wollen wir zunächst einen Überblick über die verschiedenen Methoden geben, mit denen die Untersuchung der homogenen Nukleation in unterkühlten Flüssigkeiten möglich ist. Anschließend werden wir uns ausführlich mit den Grundlagen der von uns gewählten Methode beschäftigen und auf diese Weise die Schilderung der experimentellen Realisierung im Kap. 6 vorbereiten.

5.1 Methoden zur Messung von Nukleationsraten

Im Kapitel 3 haben wir festgestellt, daß die Untersuchung der *homogenen* Nukleation in Flüssigkeiten den sicheren Ausschluß der konkurrierenden *heterogenen* Nukleation erfordert. Letztere kann immer dann auftreten, wenn die Flüssigkeit in Kontakt mit einer zweiten kondensierten Phase steht und die Grenzfläche eine geeignete atomare Struktur besitzt. Diese Voraussetzung kann gegeben sein durch (a) feste Partikel, die in der Flüssigkeit suspendiert sind, (b) durch Gefäßwandungen, die mit der Flüssigkeit in Kontakt stehen oder (c) Grenzflächen zu einer anderen flüssigen Phase, mit der die zu untersuchende Flüssigkeit nicht mischbar ist (Emulsionen). Im folgenden wollen wir diskutieren, mit welchen Methoden die heterogene Nukleation zugunsten der homogenen Nukleation zurückgedrängt werden kann.

Auch sehr aufwendig gereinigte Flüssigkeiten enthalten oft kleinste Fremdpartikel. Wählt man die Probenvolumina so klein wie möglich, so wird bei einer bestimmten Partikelkonzentration die Wahrscheinlichkeit minimiert, daß in dem Probenvolumen ein fremdes Teilchen enthalten ist. Ein weiterer Vorteil kleiner Probenvolumina besteht darin, daß die Nukleation erst bei tieferen Temperaturen einsetzt und sich somit die Nukleation bei größerer Unterkühlung studieren läßt. Kleine Flüssigkeitsvolumina lassen sich mit verschiedenen Techniken untersuchen:

- durch Emulgierung der zu untersuchenden Flüssigkeit in einer zweiten mit ihr nicht mischbaren flüssigen Phase [WoWa70, Tabo85],
- durch Untersuchung der Flüssigkeit in Form eines Aerosols [RoDe90, BePaSlo90]
- durch Untersuchung von sehr kleinen Flüssigkeitströpfchen auf einer hydrophoben Oberfläche [Koop98]
- durch Levitation kleiner Tröpfchen in einer elektrodynamischen oder optischen Partikelfalle [Kräm96, Kräm99, Vor00, TaMu95, RoAnFro94].

Bei den Emulsionen ist eine sehr große integrale Grenzfläche zwischen den beiden flüssigen Phasen unvermeidbar. Obwohl durch eine Reihe von Experimenten (vgl. z. B. [WoWa70, Tabo85]) demonstriert wurde, daß diese Grenzfläche bei Verwendung eines geeigneten Dispersionsmittels von vernachlässigbarem Einfluß auf das Nukleationsverhalten ist, kann doch im Einzelfall die Möglichkeit heterogener Nukleation nicht sicher ausgeschlossen werden. Diese Zweifel bestehen auch dann, wenn die Tröpfchen nicht emulgiert, sondern auf einer hydrophoben Unterlage plaziert sind. Außerdem neigen Emulsionen zur Phasenseparation, d. h., die Größenverteilung der emulgierten Tröpfchen ändert sich allmählich.

Wir haben im Kapitel 4.10 gesehen, daß die Nukleationswahrscheinlichkeit von der Größe des betrachteten Probenvolumens abhängt. Deshalb wird die präzise Messung von Nukleationsraten durch die breite Verteilung der Tröpfchengröße in Emulsionen und Aerosolen erheblich erschwert.

Gegenüber den drei erstgenannten Methoden bietet die Levitation einzelner Tröpfchen in einer Partikelfalle mehrere Vorteile. Das Volumen der beobachteten Flüssigkeit läßt sich z. B. mit optischen Methoden präzise bestimmen. Die Phasengrenze zwischen dem Flüssigkeitstropfen und dem umgebenden Gas ist wohldefiniert und für die heterogene Nukleation ungeeignet. Da darüberhinaus kein Kontakt zwischen der Flüssigkeit und einer festen Oberfläche besteht, könnte die heterogene Nukleation nur durch Partikel in der Flüssigkeit induziert werden. Ferner besteht ein weiterer Vorteil der Levitation darin, daß sich Temperatursprungexperimente leicht realisieren lassen.

Aus den genannten Gründen haben wir uns entschlossen, die homogene Nukleation in unterkühltem Wasser an levitierten Tröpfchen zu untersuchen.

5.2 Grundlagen der elektrodynamischen Levitation

Die Levitation¹ kann optisch, akustisch oder elektrodynamisch realisiert werden [Dav97]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden elektrisch geladene Flüssigkeitströpfchen in einer elektrodynamischen Partikelfalle levitiert. Im folgenden werden die Grundlagen dieser Methode dargelegt.

Die Bindung eines Teilchens an einen Punkt \mathbf{r}_0 im Raum erfordert, daß für alle Orte \mathbf{r} mit $\mathbf{r} - \mathbf{r}_0 \neq \mathbf{0}$ eine Kraft \mathbf{F} existiert, die auf den Punkt \mathbf{r}_0 gerichtet ist. Das Kraftfeld muß also in diesem Punkt eine Senke und das zugehörige Potentialfeld ein Extremum besitzen.

Gemäß der *Maxwellschen Gleichung* (gültig für ortsunabhängige Permittivität ϵ)

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (5.1)$$

ist die Quelledichte der elektrischen Feldstärke im ladungsfreien Raum gleich Null. Mit

$$\mathbf{E} = -\text{grad } \varphi = -\nabla \varphi \quad (5.2)$$

folgt daraus die *Laplace-Gleichung* für den ladungsfreien Raum:

$$\Delta \varphi = 0. \quad (5.3)$$

Damit kann das elektrische Potential φ im ladungsfreien Raum (z. B. im Innenraum der Partikelfalle) prinzipiell kein Extremum besitzen. Es ist demnach unmöglich, ein geladenes Teilchen allein durch statische elektrische Felder stabil an einem Ort zu halten. Statt dessen kann man jedoch durch Verwendung von Wechselfeldern geeigneter Frequenz und Amplitude ein *Pseudopotential*² mit einem Minimum erzeugen und geladene Teilchen darin einschließen. Diese Erkenntnis geht auf *Wolfgang Paul* und seine Mitarbeiter an der Universität Bonn zurück, die zwischen 1950 und 1955 das Quadrupolmassenspektrometer und den Ionenkäfig entwickelt haben [Paul].

Abb. 5.1 zeigt eine klassische elektrodynamische Quadrupolfalle, die sogenannte *Paul-Falle*. Die zentrale Ringelektrode besitzt die Gestalt eines einschaligen Rotationshyperboloids und befindet sich zwischen den Kappen eines zweischaligen Rotationshyperboloids, die Boden- und Deckelektrode

¹ *{lat. – nlat.}* Berührungsfreies Schweben eines Körpers im Raum. (Laut Duden-Fremdwörterbuch tritt sie vor allem als Traumerlebnis oder als parapsychologische Erscheinung auf! Deshalb möchten wir versichern, daß es sich bei den in dieser Arbeit geschilderten Phänomenen um objektive Realität handelt.)

² Die geladenen Partikel vollführen in r - und z -Richtung (bezüglich der Koordinaten siehe Abb. 5.1) in erster Näherung eine harmonische Schwingung, d. h., sie verhalten sich so, als ob sie sich in einem Potential bewegten, das quadratisch in allen Koordinaten ansteigt. Es handelt sich um ein *Pseudopotential*, weil der Potentialtopf zu keinem Zeitpunkt wirklich existiert.

bilden. Zwischen der Ringelektrode und Masse liegt eine Spannung φ_0 an, die sich additiv aus einer konstanten Gleichspannung und einer harmonischen Wechselspannung zusammensetzt. Das Potential von Boden- und Deckelektrode ist konstant und kann je nach Verwendungszweck der Falle verschiedene Vorzeichen haben. Wir wollen uns im folgenden mit der Funktionsweise der Quadrupolfalle näher beschäftigen. Um die mathematische Beschreibung möglichst einfach zu gestalten, setzen wir zunächst $U_{\pm} = 0$.

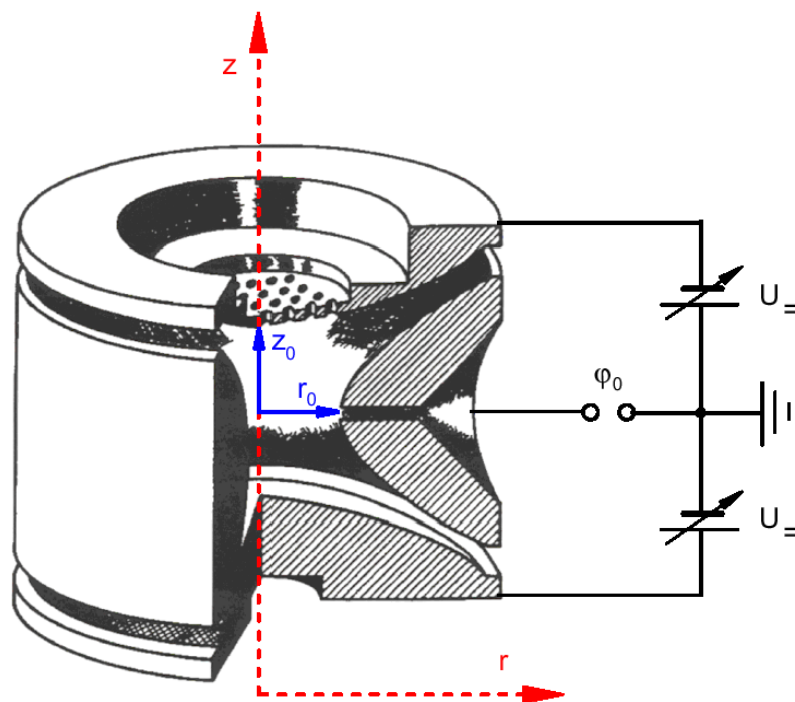


Abb. 5.1: Blick in eine teilweise aufgeschnittene klassische Paul-Falle. Es gilt $2z_0^2 = r_0^2$. $\varphi_0 = U + U_0 \cos \omega t$. $U_{\pm} = \text{konst.}$. Abb. nach [Dawson].

Sehen wir uns die Potentialverhältnisse in der Falle anhand von Abbildung 5.2 etwas näher an. Die linke Spalte betrifft die positive Halbwelle der Wechselspannung $U_0 \cos \omega t$. Hier befindet sich die Ringelektrode auf einem hohen positiven elektrischen Potential und das Potential fällt in radialer Richtung zum Fallenzentrum hin ab. Dort besitzt das Potential bezüglich der Ebene $z = 0$ ein „zweidimensionales“ Minimum. Wandern wir jedoch auf der z -Achse vom Fallenzentrum weg, so stellen wir fest, daß das Potential fällt. Entlang der z -Achse existiert demnach im Fallenzentrum ein „eindimensionales“ Potentialmaximum. Ein positiv geladenes Teilchen wird unter diesen Umständen zwar in der Ebene $z = 0$ ins Fallenzentrum getrieben, verläßt dieses jedoch wieder in z -Richtung. Unter Berücksichtigung aller drei Raumrichtungen stellt also das Fallenzentrum einen Sattelpunkt des elektrischen Potentials dar. Für die negative Halbwelle der Wechselspannung (rechte Spalte in Abb. 5.2) kehren sich die Verhältnisse gerade um. In z -Richtung exi-

stiert jetzt ein Potentialminimum, in der Ebene $z = 0$ ein Potentialmaximum. Der „vierdimensionale“ Potentialsattel³ ist demnach beim Nulldurchgang der Wechselspannung invertiert worden⁴. Das geladene Teilchen strebt nun in z -Richtung ins Zentrum der Falle, driftet aber in der r -Koordinate vom Zentrum weg.

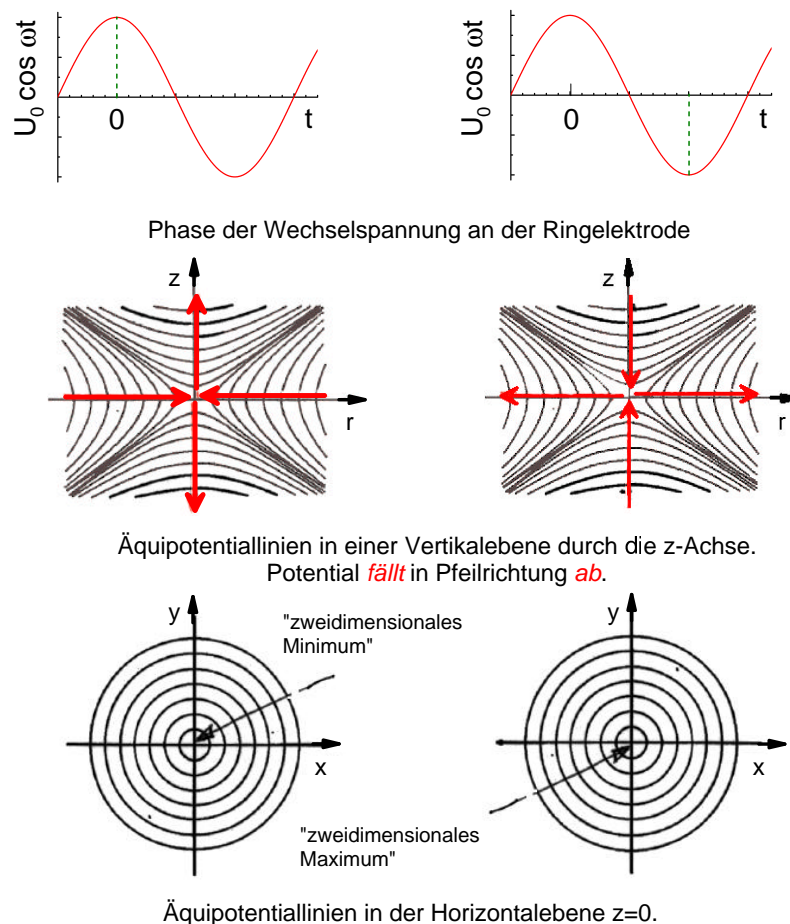


Abb. 5.2: Zur Funktionsweise der Quadrupolfalle. Das elektrische Potential in der Paul-Falle.

Bei geeigneter Wahl von Amplitude und Frequenz der Wechselspannung kann man erreichen, daß der Potentialsattel rechtzeitig invertiert wird, bevor das Teilchen sich zu weit aus dem Fallenzentrum entfernt hat. In diesem Fall bewegt sich das Teilchen auf stabilen Trajektorien in einem engen Bereich um das Fallenzentrum – mit anderen Worten, es ist dort gefangen.

³ Vierdimensionaler Sattel in den Koordinaten x, y, z (bzw. r, ϑ, φ (Azimut)) und φ (elektrisches Potential).

⁴ Man kann das Verhalten des elektrischen Potentials in der Falle bildhaft mit einem „flügel Schlagenden Potentialsattel“ vergleichen.

Dieses Verhalten wird durch die mathematische Beschreibung des Problems widerspiegelt.

Das elektrische Potential $\varphi_{r,z}$ in der klassischen Paul-Falle ist gegeben durch

$$\varphi_{r,z} = \varphi_0 \frac{r^2 - 2z^2}{2r_0^2} + \frac{\varphi_0}{2} \quad (5.4)$$

mit $\varphi_0 = U + U_0 \cos \omega t$. r_0 ist der Radius der Ringelektrode.

Die Koordinaten des Vektors der elektrischen Feldstärke lassen sich dann nach (5.2) folgendermaßen schreiben:

$$E_z = -\frac{\partial \varphi}{\partial z} = \varphi_0 \frac{2z}{r_0^2}, \quad (5.5)$$

$$E_r = -\frac{\partial \varphi}{\partial r} = -\varphi_0 \frac{r}{r_0^2}. \quad (5.6)$$

Nun können wir gemäß $m\ddot{\mathbf{x}} = q\mathbf{E}$ die Bewegungsgleichungen für ein Teilchen der Masse m und der Ladung q im Feld der Falle formulieren. Die Reibung bei der Bewegung in einer Gasatmosphäre wird dabei vernachlässigt:

$$\ddot{r} + \frac{q}{mr_0^2}(U + U_0 \cos \omega t) r = 0 \quad (5.7)$$

$$\ddot{z} - \frac{2q}{mr_0^2}(U + U_0 \cos \omega t) z = 0. \quad (5.8)$$

Diese Gleichungen gehen mit den Definitionen

$$a_z = -2a_r = -\frac{8qU}{mr_0^2\omega^2} = -\frac{4qU}{mz_0^2\omega^2}, \quad (5.9)$$

$$q_z = -2q_r = -\frac{4qU_0}{mr_0^2\omega^2} = -\frac{2qU_0}{mz_0^2\omega^2} \quad (5.10)$$

und nach Einführung des dimensionslosen Parameters $\xi = \omega t/2$ in die folgende reduzierte Form über:

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cos 2\xi) u = 0. \quad (5.11)$$

Dabei sei $u = r$ oder $u = z$.

Diese Gleichung hat die Form einer *Mathieschen Differentialgleichung* und besitzt zwei Klassen von Lösungen, die für das Teilchen in der Falle bedeuten:

- a) Stabile Schwingung des Teilchens um $\mathbf{r} = \mathbf{0}$. Das Teilchen ist in der Falle gefangen.
- b) Instabile Bewegung: Der Abstand $|\mathbf{r}| := \sqrt{r^2 + z^2}$ des Teilchens vom Fallenzentrum wächst mit der Zeit unbegrenzt. Das Teilchen verläßt die Falle.

Dieses Lösungsverhalten der Differentialgleichungen läßt sich in einem sogenannten *Stabilitätsdiagramm* veranschaulichen (siehe Abb. 5.3). Eingezeichnet sind die Bereiche in den $q_u a_u$ -Ebenen, für die eine der Differentialgleichungen 5.11 für r bzw. z eine stabile Teilchenbahn liefert. Für die Parameterkombinationen $q_r, a_r; q_z, a_z$, bei denen sich stabile Bereiche für die r - bzw. z -Richtung überlappen, ist die Teilchenbewegung in beiden Koordinaten stabil, d. h., das Teilchen ist gefangen. Wenn sich in der Falle eine Gasatmosphäre befindet, muß in den Bewegungsgleichungen 5.8 die viskose Reibung berücksichtigt werden. Dies führt zu vergrößerten Stabilitätsbereichen.

Gemäß (5.9) und (5.10) hängen bei gegebener spezifischer Ladung q/m des Teilchens die Parameter a_u und q_u von der Amplitude U_0 und der Kreisfrequenz ω der Wechselspannung sowie von der überlagerten Gleichspannung U ab. Im Experiment müssen also diese drei Größen so eingestellt werden, daß eine stabile Kombination aus den a_u und q_u erreicht und das Teilchen gefangen wird.

Die eingangs gegebene Beschreibung des Funktionsprinzips und der Potentialverhältnisse einer elektrodynamischen Partikelfalle ist nicht auf die bisher erörterte klassische Paul-Falle mit hyperboloiden Elektroden beschränkt, sondern gilt darüber hinaus für eine Reihe alternativer Elektrodenformen, die in unterschiedlichster Anordnung ebenfalls die Levitation geladener Teilchen ermöglichen⁵. Der Verzicht auf die hyperboloiden Elektrodenoberflächen führt allerdings in der Regel dazu, daß sich das elektrische Potential in der Anordnung nicht mehr analytisch formulieren läßt. Dann haben die Bewegungsgleichungen (5.8) nicht mehr die Form einer Mathieschen Differentialgleichung und sind dementsprechend schwieriger zu lösen. Die Stabilitätsbereiche von Fallen mit nichthyperboloiden Elektroden sind oft kleiner als die Bereiche der klassischen Variante. Dementsprechend ist es in der Praxis oft schwieriger, einen stabilen Arbeitsbereich für eine nichtklassische Falle zu finden, und ihr Fangverhalten ist im Vergleich zum hyperboloiden Vorbild meistens empfindlicher gegenüber Störungen.

⁵ Eine umfassende theoretische Behandlung von elektrodynamischen Fallen in verschiedenen Ausführungen findet man in [HaAve92].

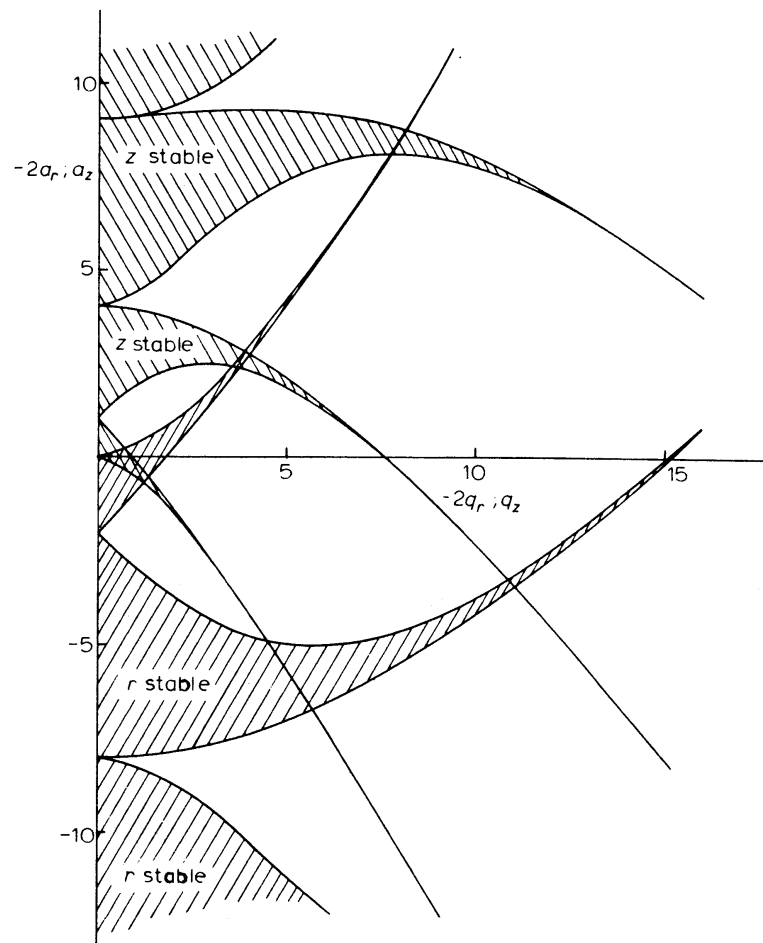


Abb. 5.3: Stabilitätsdiagramm für die Mathieschen Differentialgleichungen (5.11). Abb. aus [Dawson].

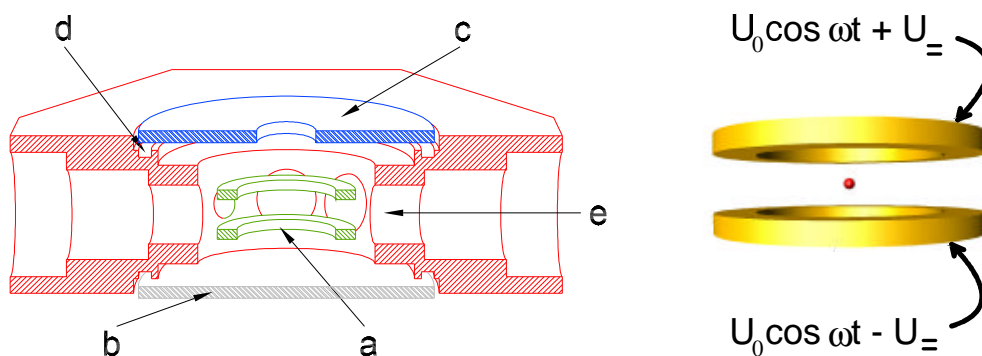


Abb. 5.4: Elektrodynamische Doppelringfalle. Links: Schnitt durch den Fallenkorpus und die beiden Ringe. a) Ringelektroden b) Bodenfenster c) Deckflansch mit Einschuböffnung d) Gasführungsnut e) optischer Port. Rechts: Potentialverhältnisse an den beiden Ringen. Linke Abb. nach Duft [Duft99].

Andererseits besitzen nichtklassische Varianten einige Vorteile gegenüber der hyperboloiden Elektrodenform. Alternative Elektroden wie Ringe oder Zylinder sind viel einfacher zu fertigen. Ringe haben darüberhinaus den Vorteil, daß sie eine wesentlich offenere Konstruktion der Falle ermöglichen. Das gefangene Teilchen kann dann mit verschiedenen Methoden gleichzeitig beobachtet und untersucht werden.

Aus diesem Grund haben wir uns für die elektrodynamische Doppelringfalle entschieden (vgl. [Dav90]). Die Funktion von Ring-, Boden- und Deckelektrode werden bei dieser Variante von zwei konzentrisch und parallel übereinander angeordneten flachen Metallringen übernommen (Abb. 5.4). An beiden Elektroden liegt phasengleich das harmonische Wechselpotential an. Eine konstante Spannung $2U_0$ zwischen den beiden Ringen sorgt für die Kompensation der Schwerkraft des gefangenen Teilchens.

Das elektrische Potential in der Doppelringfalle läßt sich nicht exakt, wohl aber numerisch berechnen⁶. Dazu werden zweckmäßigerweise zwei verschiedene Fälle betrachtet:

- a) An den beiden Ringen liegt dasselbe harmonische Wechselpotential an. Zu keinem Zeitpunkt besteht zwischen den beiden Ringen eine Potentialdifferenz.
- b) Das Wechselpotential wird ausgeschaltet. Statt dessen soll jetzt zwischen den beiden Ringen eine konstante Potentialdifferenz bestehen.

Abbildung (5.5) zeigt in zwei identischen vertikalen Schnitten durch die Falle die Ergebnisse der Berechnungen. Für den Fall a) fällt deutlich die Ähnlichkeit des Feldes mit den Verhältnissen in der klassischen Paul-Falle auf (vgl. Abb. 5.2). Das tatsächliche Potentialfeld erhält man durch Superposition der beiden Teilfelder.

⁶ Die Berechnungen wurden von *Denis Duft*, Freie Universität Berlin, mit Hilfe des Programms *Simion 3D Version 6.0* durchgeführt. Dabei handelt es sich um ein Programm zur Simulation von Ionenoptiken. Ausgangspunkt sind Potentialfelder, die durch die Geometrie der Elektroden und ggf. magnetischen Pole festgelegt werden. Die Potentiale außerhalb der Elektroden und Pole werden anschließend iterativ ermittelt. Zu diesem Zweck wird die Laplace-Gleichung mit der Methode der finiten Differenzen gelöst.

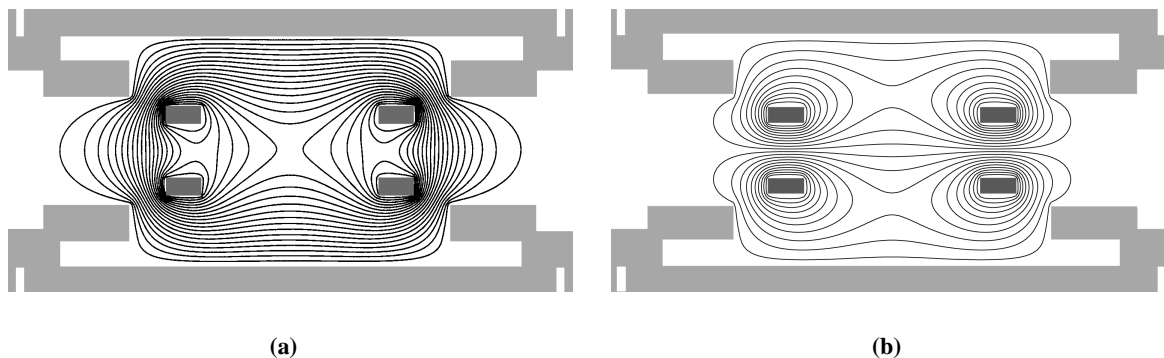


Abb. 5.5: Diametraler vertikaler Schnitt durch die Doppelringfalle. Berechnete Äquipotentiallinien.
a) Potential an beiden Ringen: 3500 V. Potential im Fallenzentrum: 2515 V.
 Elektrische Feldstärke im Fallenzentrum: 0.
b) Potential am oberen Ring: 50 V. Potential am unteren Ring: -50 V. Potential im Fallenzentrum: 0.
 Elektrische Feldstärke im Fallenzentrum: 6.74 V / mm.

Das Lösungsverhalten der Mathieschen Differentialgleichungen sei abschließend anhand von Bildern illustriert, die kurz nach dem Einschub von Glykoltröpfchen in die Doppelringfalle von einer CCD-Kamera aufgenommen wurden. Um die Tröpfchen sichtbar zu machen, wurde das Falleninnere mit einer hellen Halogenlampe ausgeleuchtet, die unterhalb der Falle montiert war (vgl. Abb. 10.2 auf Seite 185)). Die CCD-Kamera⁷ besitzt eine verhältnismäßig lange Belichtungszeit⁸, so daß die Trajektorien der Tröpfchen als leuchtende Spuren sichtbar werden. Die beiden Ringe der Falle sind deutlich zu erkennen.

In Abb. 5.6(a) sind die instabilen Flugbahnen mehrerer Partikel gleichzeitig zu sehen. Keines der Teilchen wird in der Falle gefangen. Der Arbeitspunkt der Falle⁹ liegt offenbar nicht im stabilen Bereich. Es ist bemerkenswert, wie die Teilchen auf ihrer Bahn dem sinusförmig alternierenden elektrischen Feld in der Falle folgen. Wir haben hier sozusagen ein „Tröpfchenoszilloskop“ vor uns.

In Abb. 5.6(b) scheinen mehrere Tröpfchen sehr schnell zwischen dem zentralen und dem unteren Bereich der Falle zu oszillieren. Vermutlich befindet sich der Arbeitspunkt für diese Teilchen sehr dicht am Rand des stabilen Bereichs.

⁷ Vgl. Fußnote Nr. 30 auf Seite 94.

⁸ CCD-Video-Farbkamera KCCA 7800 der Firma Krüss Optotronic GmbH. Der automatische Weißabgleich war eingeschaltet. 500×582 Pixel. Horizontale Auflösung 420 Linien. Der elektronische Shutter der Kamera war ausgeschaltet. FBAS-PAL-Videosignal. Unter diesen Bedingungen betrug die Belichtungszeit pro Bild etwa $1 / 40$ s.

⁹ Der *Arbeitspunkt* ist ein Punkt mit den Koordinaten a_r, a_z, q_r, q_z im vierdimensionalen $a_i q_i$ -Raum. In dieser Verallgemeinerung wird aus den in Abb. 5.3 gezeigten stabilen Arbeitsbereichen ein vierdimensionales *stabiles Arbeitsvolumen*.

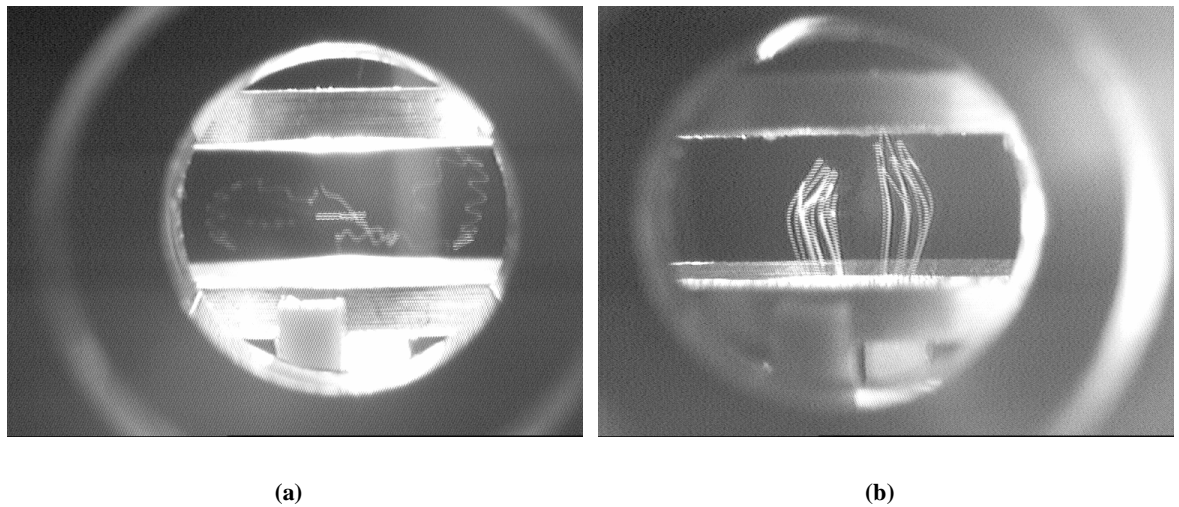


Abb. 5.6: Instabile Tröpfchentrajektorien in der Doppelringfalle. Es handelt sich in beiden Fällen um mehrere Glykol-Tröpfchen gleichzeitig. Ihre Flugbahnen werden als leuchtende Spuren sichtbar, weil die verwendete CCD-Kamera relativ lange belichtet.

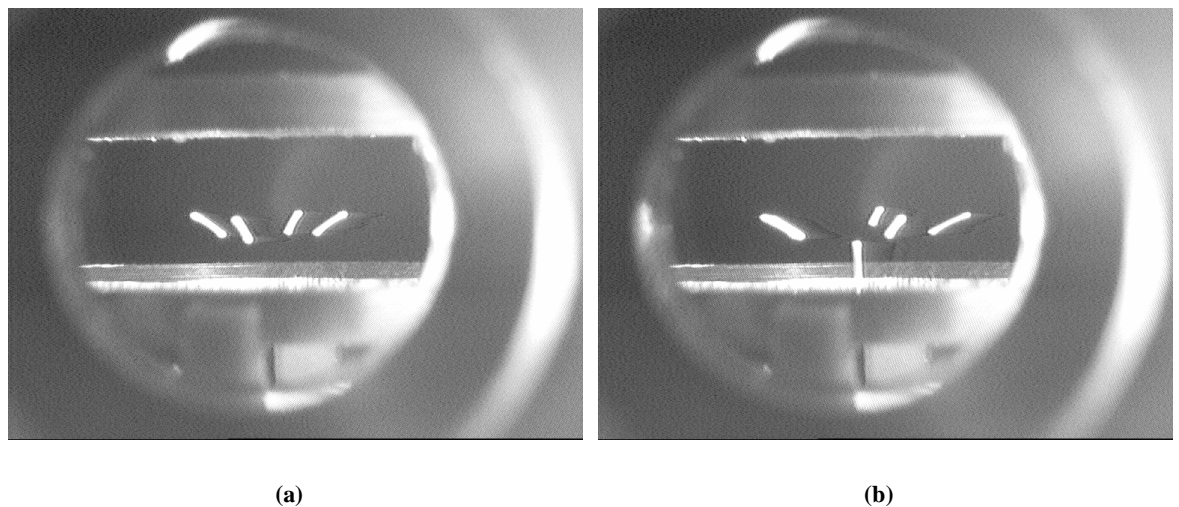


Abb. 5.7: Mehrere Glykoltröpfchen sind gleichzeitig gefangen und vollführen Schwingungen mit der Frequenz der Wechselspannung an den beiden Ringen. In Abb. a) oszillieren die Tröpfchen scheinbar auf der Wandung eines Trichters und lassen dabei den Verlauf der elektrischen Feldlinien in der Falle erahnen.

Die beiden Bilder in Abb. 5.7 zeigen mehrere Glykoltröpfchen, die in der Falle gefangen sind und sich wegen ihrer gleichartigen elektrischen Ladung gegenseitig abstoßen. Aus diesem Grund bilden die Tröpfchen eine hochsymmetrische Anordnung mit möglichst großem Abstand zu den benachbarten Tröpfchen¹⁰. Die Tröpfchen vollführen Schwingungen, die untereinander

phasengleich, gegenüber der Wechselspannung an den Ringen jedoch phasenverschoben sind. Dies ist eine Folge ihrer Trägheit sowie der viskosen Reibung der Tröpfchen in der Gasatmosphäre¹¹. Die Frequenz der Schwingungen ist dieselbe wie die der Wechselspannung (siehe Abb. 7.24 auf Seite 174).

¹⁰ Dieses Verhalten wurde von verschiedenen Autoren auch im Fall von gefangenen Ionen oder kleinen Metallpartikeln beobachtet. Man spricht hier gern von einer „Kondensation“ der Teilchen in einem (quasi)kristallinen Verband.

¹¹ Göbel, Wriedt und Bauckhage von der Universität Bremen [GWB97] haben dieses Phänomen zu einer Methode ausgebaut, die es ermöglicht, die Größe eines gefangenen Partikels zu bestimmen, ohne dessen optische Eigenschaften zu kennen. Außerdem werden in dieser Arbeit die Teilcentrajektorien in einer Doppelringfalle berechnet.

5.3 Bestimmung des Tröpfchenvolumens

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß es in einem einzelnen Tröpfchen in der Zeit dt zu einem Nukleationsereignis kommt, ist proportional zu dessen Volumen. Deshalb muß das Tröpfchenvolumen bekannt sein, um aus den gemessenen Nukleationszeiten die (volumenbezogene) Nukleationsrate bestimmen zu können (siehe Kapitel 4 ab Seite 19).

Beleuchtet man das in der Falle schwebende Tröpfchen mit einem Laserstrahl, so wird von dem Tröpfchen in jede Raumrichtung ein Teil des Lichts gestreut. Dabei ist die winkelabhängige Intensitätsverteilung des gestreuten Lichts vom Durchmesser des streuenden Objekts abhängig. Im folgenden wird dieser Zusammenhang näher untersucht und aufbauend auf [Vor98, Wei98] eine Methode vorgestellt, die es ermöglicht, den Durchmesser des Tröpfchens als Funktion der Zeit zu ermitteln.

Die Darstellung des Lichtstreuerverhaltens kleiner Tröpfchen folgt im wesentlichen [BorWo]. Für eine umfassende, detaillierte Behandlung dieses Problems sei auf die Literatur [Mie, Hecht, Kerker, BorWo, BoHu, BarHill] verwiesen.

5.3.1 Die Streuung des Laserlichts durch das Tröpfchen

Die von dem Laser erzeugte linear polarisierte, zeitlich harmonische, monochromatische ebene elektromagnetische Welle trifft in der Falle auf das in guter Näherung ideal kugelförmige¹² Tröpfchen und wird von diesem gestreut. Das Tröpfchen soll sich im Ursprung eines Kugelkoordinatensystems befinden (siehe Abb. 5.8). Wir interessieren uns für die Intensität (über eine Periode zeitlich gemittelte Strahlungsleistungsdichte) und den Polarisationszustand des gestreuten Lichts im Punkt \mathbf{r} mit den Koordinaten r, ϑ (Polarwinkel) und φ (Azimut).

Die elektrische Feldstärke \mathbf{E} und die magnetische Feldstärke \mathbf{H} müssen sowohl außerhalb als auch innerhalb des Tröpfchens den folgenden beiden Maxwell-Gleichungen genügen:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\dot{\mathbf{B}} = -\mu \dot{\mathbf{H}}, \quad (5.12)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \dot{\mathbf{D}} = \varepsilon \dot{\mathbf{E}}. \quad (5.13)$$

Darin soll ε die reelle Permittivität (früher: Dielektrizitätskonstante) des jeweiligen Mediums sein. Die Permittivität ist bei harmonischer Zeitabhängigkeit der elektrischen und magnetischen Feldvektoren i. a. eine komple-

¹² Abweichungen von der sphärischen Gestalt treten auf durch Deformation infolge der Schwerkraft bzw. infolge der elektrischen Felder in der Falle. *Duft* [Duft99] hat beobachtet, daß das Tröpfchen unter letzterem Einfluß zwischen zwei ellipsoiden Formen oszilliert.

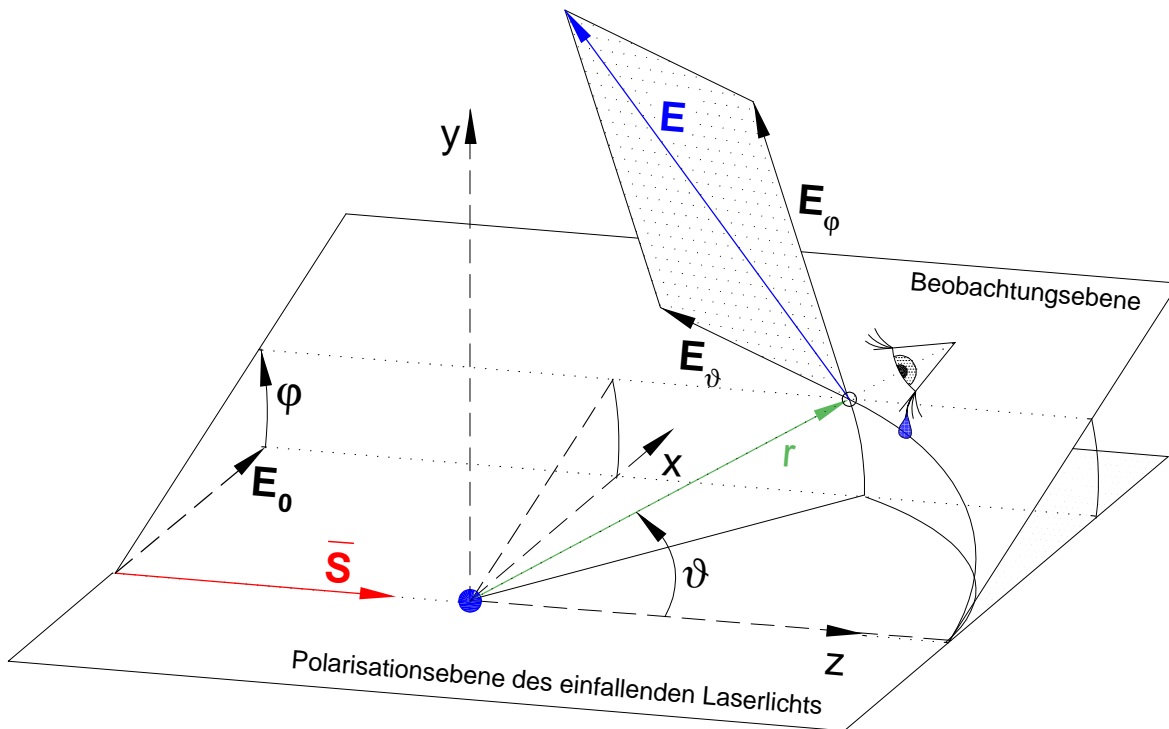


Abb. 5.8: Zur Definition der Beobachtungsebene und der Koordinaten.

xe Größe. Sofern wie in unseren Experimenten $\kappa/(|\varepsilon|\omega) \ll 1$ erfüllt wird, kann der Imaginärteil κ/ω von ε vernachlässigt werden. Wegen der direkten Proportionalität zwischen der elektrischen Leitfähigkeit κ und dem Extinktionskoeffizienten α ist diese Voraussetzung immer dann gegeben, wenn das betreffende Medium das Licht nicht bzw. nur sehr schwach absorbiert.

Die Streuung des Lichts am Tröpfchen hat ihre Ursache sowohl in den im Tröpfchen enthaltenen neutralen Molekülen als auch in den vorhandenen Ionen. Da jedoch die Zahl letzterer im Vergleich zur Zahl der Moleküle unter unseren Bedingungen vernachlässigbar ist, kann das Tröpfchen bei der theoretischen Behandlung der Streuung als ladungsfrei angesehen werden. Unter dieser Bedingung gehen die Maxwell-Gleichungen (5.12) und (5.13) in zwei Wellengleichungen über, die gleichzeitig von der einfallenden Welle, der Welle im streuenden Objekt und der gestreuten Welle erfüllt werden müssen. Die Wellengleichungen lauten:

$$\Delta \mathbf{E} + k(r)^2 \mathbf{E} = \mathbf{0}, \quad (5.14)$$

$$\Delta \mathbf{H} + k(r)^2 \mathbf{H} = \mathbf{0}. \quad (5.15)$$

Hierbei ist $k = \omega/c$ die Wellenzahl des Lichtes. Sie hängt über die Lichtgeschwindigkeit c in dem betreffenden Medium indirekt von dessen Brechzahl ab.

In unserem Fall des von einem Gas umgebenen Flüssigkeitströpfchens verhält sich die Brechzahl an der Oberfläche des streuenden Objekts unstetig. Die Lösungen der Wellengleichungen müssen jedoch den Randbedingungen genügen, daß die Tangentialkomponenten der elektrischen und magnetischen Feldstärke auf der Tröpfchenoberfläche stetig sind¹³. Zusätzlich muß die *Sommerfeldsche Ausstrahlungsbedingung* (vgl. [Som]) erfüllt sein. Sie fordert, daß die gestreute Welle eine auslaufende (und keine einlaufende) Welle sein soll.

In Kugelkoordinaten führen die Wellengleichungen (5.14) und (5.15) für jede der drei Wellen (einfallende, tröpfcheninterne, gestreute Welle) auf ein System von sechs gekoppelten Differentialgleichungen für die komplexen Koordinaten (vgl. (5.19) und (5.20))

$$\hat{E}_r, \hat{E}_\vartheta, \hat{E}_\varphi, \hat{H}_r, \hat{H}_\vartheta, \hat{H}_\varphi. \quad (5.16)$$

Die analytische Lösung der Wellengleichungen für diese Konstellation wurde erstmalig von *Gustav Mie* ausgearbeitet [Mie]. Seine Theorie gilt für kugelförmige, elektrisch leitfähige Streuer beliebigen Durchmessers, wobei der Grenzfall sehr kleiner elektrischer Leitfähigkeit κ eingeschlossen ist [Hecht]. Als besonders nützlich erweist sie sich dort, wo keine andere Theorie Vergleichbares leistet, nämlich in den Fällen, in denen der Durchmesser d der streuenden Kugel ein nicht zu großes Vielfaches der Lichtwellenlänge λ ist. Diese Bedingung wird in unseren Experimenten erfüllt (Tröpfchendurchmesser $d = 50 \dots 100 \mu\text{m}$, $\lambda = 632.8 \text{ nm}$). Für $d \ll \lambda$ läßt sich die Mie-Theorie durch die Theorie der Rayleigh-Streuung ersetzen, während für $d \gg \lambda$ die Ergebnisse der Mie-Theorie identisch mit den Aussagen der Strahlenoptik sind.

Das Verhältnis des Tröpfchenumfangs zur Lichtwellenlänge λ_a außerhalb des Tröpfchens wird als Größenparameter q bezeichnet:

$$q = \frac{\pi d}{\lambda_a} = \frac{\pi d n_a}{\lambda_0}. \quad (5.17)$$

n ist definiert als Verhältnis der (absoluten) Brechzahlen n_i im Tröpfchen und n_a im Außenraum:

$$n = \frac{n_i}{n_a} = \frac{\lambda_a}{\lambda_i} \quad (5.18)$$

mit $\lambda_a =$ Wellenlänge des Lichtes im Außenraum; $\lambda_i =$ Wellenlänge des Lichtes im Innenraum; $\lambda_0 =$ Wellenlänge des Lichtes im Vakuum.

Wir wollen uns im folgenden mit der Welle befassen, die von der streuenden Kugel ausgeht. Da wir dieses Streulicht in einer gegenüber dem Durchmesser großen Entfernung r vom Tröpfchen beobachten wollen, können wir

¹³ Diese Stetigkeitsbedingungen sind eine Folgerung aus den Maxwell-Gleichungen. Näheres dazu in [BorWo] auf S. 4 ff..

uns bei der Beschreibung der Welle auf das sogenannte *Fernfeld* beschränken. Die Radialkoordinaten \hat{E}_r und \hat{H}_r verhalten sich proportional r^{-2} , die Tangentialkoordinaten von $\hat{\mathbf{E}}$ und $\hat{\mathbf{H}}$ sind hingegen proportional zu r^{-1} (vgl. dazu [BorWo] S. 771 oben). Deshalb kann die Welle in genügend großem Abstand r ($r \gg d$) vom Tröpfchen praktisch als transversal ($\hat{E}_r = \hat{H}_r = 0$) bezeichnet werden. Dann gilt für die Koordinaten der komplexen (zeitunabhängigen) elektrischen und magnetischen Feldstärke

$$\hat{E}_\vartheta = E_0 \frac{e^{ik_a r}}{k_a r} \Theta_2(\vartheta, n, q) \cos\varphi = \frac{1}{\varepsilon_a c_a} \hat{H}_\varphi, \quad (5.19)$$

$$\hat{E}_\varphi = -E_0 \frac{e^{ik_a r}}{k_a r} \Theta_1(\vartheta, n, q) \sin\varphi = -\frac{1}{\varepsilon_a c_a} \hat{H}_\vartheta \quad (5.20)$$

mit der Wellenzahl k_a , der Permittivität ε_a und der Lichtgeschwindigkeit c_a außerhalb des Tröpfchens sowie den Streuamplituden

$$\Theta_1(\vartheta, n, q) = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l+1} \frac{2l+1}{l(l+1)} \left\{ a_l \frac{P_l^{(1)}(\cos\vartheta)}{\sin\vartheta} + b_l \frac{d}{d\vartheta} P_l^{(1)}(\cos\vartheta) \right\}, \quad (5.21)$$

$$\Theta_2(\vartheta, n, q) = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l+1} \frac{2l+1}{l(l+1)} \left\{ b_l \frac{P_l^{(1)}(\cos\vartheta)}{\sin\vartheta} + a_l \frac{d}{d\vartheta} P_l^{(1)}(\cos\vartheta) \right\}. \quad (5.22)$$

Darin sind $P_l^{(1)}$ die sogenannten *assozierten Legendre-Funktionen erster Art* (vgl. [BorWo] S. 772). Die komplexen Koeffizienten a_l und b_l werden *Streukoeffizienten* genannt. Gemäß (5.19) und (5.20) sowie (5.21) und (5.22) kann die Streuwelle offenbar als Summe vieler Partialwellen aufgefaßt werden, deren Amplituden sich proportional zu den Streukoeffizienten verhalten.

Die Streukoeffizienten a_l und b_l sind Funktionen des Größenparameters q und der relativen Brechzahl n des Tröpfchenmediums in Bezug auf die Umgebung:

$$a_l = \frac{n\psi_l'(q)\psi_l(nq) - \psi_l(q)\psi_l'(nq)}{l(l+1)n\zeta_l^{(1)'}(q)\psi_l(nq) - \zeta_l^{(1)}(q)\psi_l'(nq)}, \quad (5.23)$$

$$b_l = \frac{n\psi_l(q)\psi_l'(nq) - \psi_l'(q)\psi_l(nq)}{l(l+1)n\zeta_l^{(1)}(q)\psi_l'(nq) - \zeta_l^{(1)'}(q)\psi_l(nq)} \quad (5.24)$$

mit den Funktionen

$$\psi_l(\varrho) = \sqrt{\frac{\pi\varrho}{2}} J_{l+\frac{1}{2}}(\varrho), \quad \zeta_l^{(1)}(\varrho) = \sqrt{\frac{\pi\varrho}{2}} H_{l+\frac{1}{2}}^{(1)}(\varrho) \quad (5.25)$$

und deren Ableitungen $\psi_l'(\varrho) := d\psi_l/d\varrho$ usw..

Bei $J_{l+\frac{1}{2}}(\varrho)$ handelt es sich um eine *Bessel-Funktion*. $H_{l+\frac{1}{2}}^{(1)}(\varrho)$ ist eine *Hankel-Funktion* erster Art.

Die reellen Koordinaten E_ϑ und E_φ des Vektors \mathbf{E} ergeben sich aus den komplexen Koordinaten \hat{E}_ϑ und \hat{E}_φ in (5.19) und (5.20) wie folgt:

$$E_\vartheta(\mathbf{r}, t) := \operatorname{Re} \left\{ \hat{E}_\vartheta(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} \right\}, \quad E_\varphi(\mathbf{r}, t) := \operatorname{Re} \left\{ \hat{E}_\varphi(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} \right\},$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \simeq E_\vartheta(\mathbf{r}, t) \mathbf{e}_\vartheta(\mathbf{r}) + E_\varphi(\mathbf{r}, t) \mathbf{e}_\varphi(\mathbf{r}). \quad (5.26)$$

(\simeq lies: „asymptotisch gleich“ für $r \gg d$, d. h., im Fernfeld.)

Entsprechende Beziehungen gelten für die magnetische Feldstärke \mathbf{H} .

Die Intensität (zeitlich gemittelte Strahlungsleistungsdichte) des Streulichts ist definiert als der zeitlich gemittelte Betrag $|\bar{\mathbf{S}}|$ des Poynting-Vektors \mathbf{S} . Er ist im Fernfeld proportional zu $\bar{\mathbf{E}}^2$. Somit wird die winkelabhängige Intensitätsverteilung des Streulichts nach (5.19) und (5.20) implizit durch den Tröpfchendurchmesser d , die Wellenlänge λ des einfallenden Lichtes und die relative Brechzahl n festgelegt. Zur Bestimmung der genannten Größen ist demnach die winkelaufgelöste Streuintensitätsmessung sinnvoll.

5.3.2 Die Polarisation des Streulichts

Bei allen Angaben zur Polarisationsrichtung des Streulichts beziehen wir uns auf die Lage des Vektors der *elektrischen* Feldstärke relativ zur Beobachtungsebene¹⁴, die durch den zeitgemittelten Poynting-Vektor $\bar{\mathbf{S}}$ der einfallenden Welle und die Beobachtungsrichtung aufgespannt wird (siehe Abb. 5.8 auf S. 56).

Der Vektor \mathbf{E} der elektrischen Feldstärke der gestreuten Welle setzt sich im Fernfeld zusammen aus den beiden Komponenten $E_\vartheta \mathbf{e}_\vartheta$ und $E_\varphi \mathbf{e}_\varphi$, deren Koordinaten E_ϑ und E_φ durch die Gleichungen (5.26) gegeben sind:

$$\mathbf{E} \simeq E_\vartheta \mathbf{e}_\vartheta + E_\varphi \mathbf{e}_\varphi. \quad (5.27)$$

Während der Einsvektor \mathbf{e}_φ senkrecht auf der Beobachtungsebene steht, liegt der Einsvektor \mathbf{e}_ϑ in der Beobachtungsebene (vgl. Orientierung der Vektoren \mathbf{E}_φ und \mathbf{E}_ϑ in Abb. 5.8), und es gilt $E_\varphi = E_\perp$ sowie $E_\vartheta = E_\parallel$. Wir wollen nun die drei Fälle $\varphi = 0^\circ$, $\varphi = 90^\circ$ und $\varphi \neq 0^\circ, 90^\circ$ diskutieren:

¹⁴ Im Laborjargon hat sich die griffigere Bezeichnung *Streuebene* eingebürgert. Diese Bezeichnung ist etwas irreführend, da natürlich die Streuung *nicht nur* in dieser Ebene stattfindet.

1. $\varphi = 0^\circ$ („parallel polarisiert“)

Gemäß (5.19) und (5.20) gilt $E_\varphi = E_\perp = 0$.

2. $\varphi = 90^\circ$ („senkrecht polarisiert“)

Aus (5.19) und (5.20) folgt nun $E_\vartheta = E_\parallel = 0$.

In beiden Fällen ist das gestreute Licht linear polarisiert. Die Polarisations Ebenen von einfallendem und gestreutem Licht sind identisch, d. h., der Polarisationszustand des einfallenden Lichts wird unverändert auf das Streulicht übertragen.

3. $\varphi \neq 0^\circ, 90^\circ$

Der Quotient $\hat{E}_\vartheta / \hat{E}_\varphi$ ist in diesem Fall im allgemeinen komplex. Das gestreute Licht ist dann elliptisch polarisiert (siehe [BorWo] S. 780). Für alle Winkel $\varphi \neq 0^\circ, 90^\circ$ wird also beim Streuprozess der Polarisationszustand des Lichtes verändert.

5.3.3 Die Winkelverteilung des Streulichts

Im vorangegangenen Abschnitt wurde ausgeführt, daß das Streulicht im allgemeinen elliptisch polarisiert ist. Dieses elliptisch polarisierte Licht \mathbf{E} kann im Fernfeld vektoriell in zwei linear polarisierte Anteile \mathbf{E}_\parallel und \mathbf{E}_\perp zerlegt werden:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_\parallel + \mathbf{E}_\perp. \quad (5.28)$$

Im Experiment wird diese Zerlegung durch die Verwendung entsprechender Polarisationsfilter (Analysatoren) realisiert. Gemessen werden die Intensitäten $I_\parallel = \varepsilon_a c_a \overline{\mathbf{E}_\vartheta^2}$ und $I_\perp = \varepsilon_a c_a \overline{\mathbf{E}_\varphi^2}$, wobei für die Gesamtintensität $I(\mathbf{r})$ gilt:

$$I(\mathbf{r}) = I_\parallel(\mathbf{r}) + I_\perp(\mathbf{r}) = \varepsilon_a c_a \overline{\mathbf{E}^2}. \quad (5.29)$$

Das folgende Polardiagramm (Abb. 5.9) zeigt die berechneten¹⁵ relativen Streuintensitäten I_\parallel (rote Kurve) und I_\perp (blaue Kurve) als Funktion des Streuwinkels ϑ (vgl. Abb. 5.8) in logarithmischer Auftragung. Der Rechnung liegen ein Tröpfchendurchmesser von $80 \mu\text{m}$, eine Brechzahl $n = 1.3329$ für H_2O

¹⁵ Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen der Mie-Streuung wurden verschiedene *LabVIEW*-Programme verwendet, die alle auf einem 1995 von Niels Damaschke, damals Universität Rostock, in C geschriebenen Programm basieren. Die Einbindung dieses Programms in *LabVIEW* wurde von Hermann Vortisch, Freie Universität Berlin, realisiert.

und eine Wellenlänge $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ zugrunde. Das einfallende Laserlicht ist unter $\varphi = 45^\circ$ linear polarisiert. Der in unserem Experiment beobachtete Winkelbereich ist markiert.

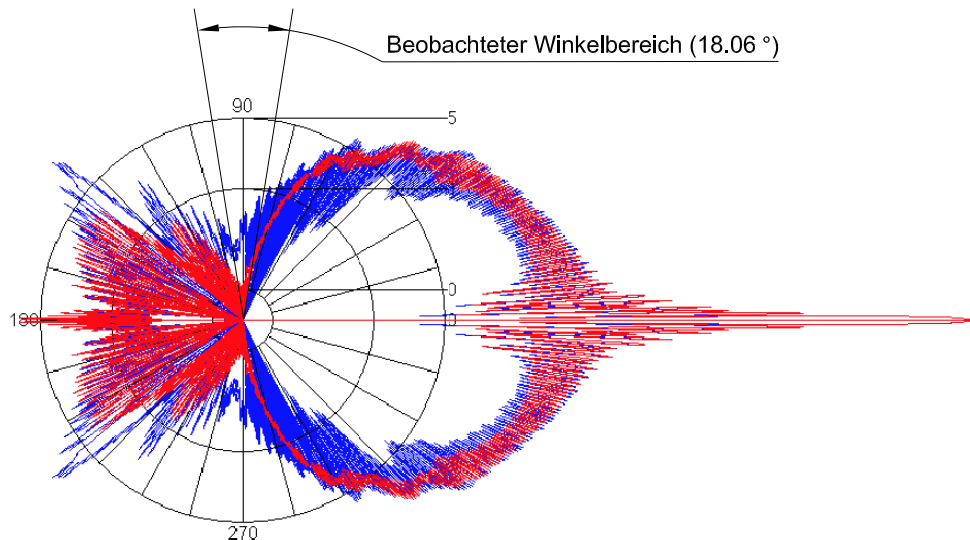


Abb. 5.9: Berechnete relative, logarithmisch aufgetragene Intensitäten des parallel (rote Kurve) bzw. senkrecht (blaue Kurve) polarisierten Streulichts für ein Wassertröpfchen ($n = 1.3329$) mit einem Durchmesser von $80 \mu\text{m}$ (Größenparameter q gemäß (5.17) = 397) als Funktion des Polarwinkels ϑ . Das Tröpfchen wird von einem von links einfallenden linear polarisierten Laserstrahl ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) beleuchtet. Die Beobachtungsebene ist gegenüber der Polarisationssebene um $\varphi = 45^\circ$ geneigt. Der im Experiment beobachtete Winkelbereich ist markiert.

Es ist zu erkennen, daß in dem von uns beobachteten Winkelbereich das senkrecht polarisierte Licht etwas intensiver gestreut wird als das parallel polarisierte Licht. Das folgende Diagramm (Abb. 5.10) zeigt die über den beobachteten Winkelbereich integrierte relative Streulichtintensität in beiden Polarisationsrichtungen als Funktion des Polarisationswinkels des einfallenden Laserstrahls. Demnach ist es offenbar in Hinblick auf eine möglichst hohe Streulichtausbeute günstiger, im Experiment *senkrecht polarisiertes* Licht zu verwenden.

Wie man aus den Gleichungen (5.19) und (5.20) ablesen kann, variieren die Intensitäten I_{\parallel} und I_{\perp} für konstantes ϑ proportional zu $\cos^2\varphi$ bzw. $\sin^2\varphi$. Dabei ist φ wieder der Azimut-Winkel (vgl. Abb. 5.8). Da die Funktionen $\cos^2\varphi$ und $\sin^2\varphi$ in dem von uns beobachteten relativ kleinen Winkelbereich (max. $81^\circ < \varphi < 99^\circ$) beide gerade ein Extremum besitzen, variiert die durch den Streuwinkel ϑ bestimmte Struktur nicht erkennbar in der Richtung senkrecht zur Beobachtungsebene. Die in Abb. 5.9 gezeigten Polardiagramme verändern sich also innerhalb des betrachteten Intervalls für φ nur wenig¹⁶, und auf dem

¹⁶ Einer Änderung von φ entspricht eine Drehung des Polardiagramms in Abb. 5.9 um die horizontale Achse des einfallenden Laserstrahls *aus der Papierebene heraus*.

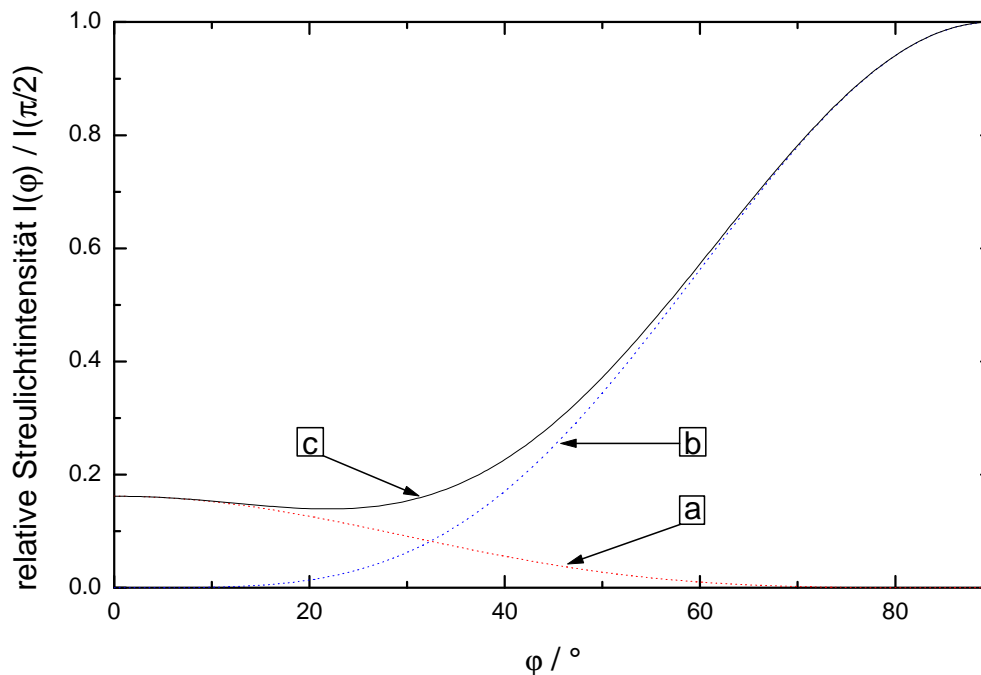


Abb. 5.10: Berechnete, über den im Experiment beobachteten Winkelbereich ($84.3^\circ \leq \vartheta \leq 96.0^\circ$) integrierte relative Intensität $I(\varphi)/I(\pi/2)$ des parallel polarisierten (a) und senkrecht polarisierten (b) Streulichts als Funktion des Winkels φ zwischen der Beobachtungsebene und der Polarisationssebene des einfallenden Laserstrahls. Zusätzlich ist die relative Gesamtintensität $(I_{\parallel} + I_{\perp})(\varphi)/I(\pi/2)$ (c) des gestreuten Lichtes als Summe der beiden Anteile (senkrecht und parallel polarisiert) aufgetragen. Die Intensität des einfallenden Laserstrahls ist unabhängig vom Polarisationswinkel konstant. ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$, $n = 1.3329$, $d = 80 \text{ }\mu\text{m}$.)

von der CCD-Kamera (vgl. Abb. 6.6 auf Seite 92) aufgenommenen Bild erscheint ein Muster abwechselnd heller und dunkler senkrechter Streifen (Abb. 5.11).

Der abgebildete (Halb-)Kreis ist keine scharfe Abbildung des Tröpfchens selbst, sondern rührt von der in den Strahlengang eingebauten Blende her (siehe Abb. 10.2 auf Seite 185). Der Durchmesser dieser Blende ($(4.45 \pm 0.05) \text{ mm}$) und deren Abstand vom Fallenzentrum ($(14 \pm 0.25) \text{ mm}$) legen den experimentell erfaßbaren Winkelbereich fest. Er beträgt unter unseren Bedingungen $(18.1 \pm 0.5)^\circ$ ($\delta = 2.8 \%$).

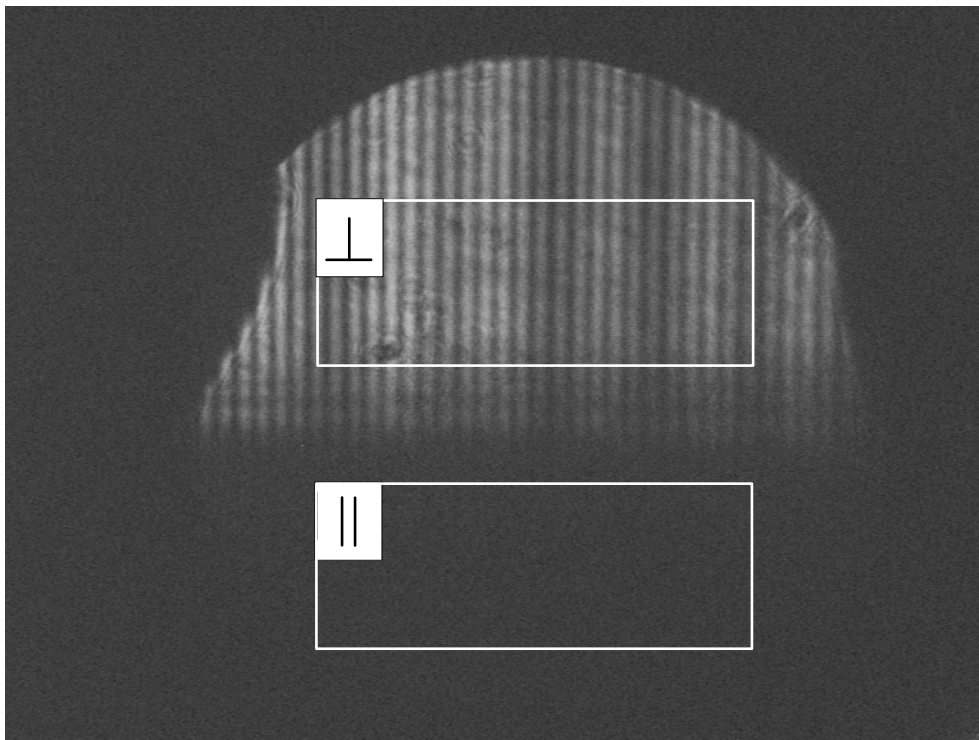


Abb. 5.11: Senkrecht ($\vartheta = 90^\circ$) zum einfallenden Licht beobachtetes Streubild eines flüssigen Wassertröpfchens (-30°C , Durchmesser $\approx 80\ \mu\text{m}$). Das Tröpfchen wird mit senkrecht zur Beobachtungsebene linear polarisiertem Licht bestrahlt. Das unter $\vartheta = 90^\circ$ gestreute Licht passiert einen horizontal diametral geteilten Polarisationsanalysator (vgl. Abb. 6.6 auf Seite 92). Die obere Hälfte dieses Filters ist für senkrecht polarisiertes, die untere Hälfte für parallel polarisiertes Licht durchlässig. Unter den vorliegenden Bedingungen wird der Polarisationszustand des Lichts beim Streuprozeß nicht verändert (vgl. Abschnitt 5.3.2). Deshalb erscheint in der oberen Hälfte des Bildes das charakteristische, auf die Winkelverteilung des gestreuten Lichts zurückgehende Streifenmuster, während die untere Hälfte dunkel bleibt. Die eingezeichneten weißen Rechtecke markieren die sogenannten ROI (*regions of interest*).

Die untere Hälfte des Kreises bleibt dunkel, weil das senkrecht zur Beobachtungsebene polarisierte eingestrahelte Licht seine Polarisationsrichtung beim Streuprozeß nicht verändert und deshalb die untere Hälfte des Analysators (siehe Abb. 6.6) nicht passieren kann. Die beiden nachträglich eingezeichneten weißen Rechtecke stellen die sogenannten ROI (*regions of interest*) dar. Nur diese Bildausschnitte gehen in die nachfolgende Bildauswertung ein. Die Breite der Rechtecke entspricht einem erfaßten Winkelbereich von 11.7° ($84.3^\circ < \vartheta < 96.0^\circ$).¹⁷

¹⁷ Die schwarze Abschattung auf der linken Seite des oberen Halbkreises geht übrigens auf die Indiumdichtung der Linse im Fallengrundkörper zurück. Das Indium wurde beim Einbau der Linse stark verpreßt und quoll im Laufe der Zeit teilweise vor die Linse.

5.3.4 Bestimmung von Lage („90 °-Stelle“) und Breite des erfaßten Winkelbereichs

Um das Volumen der Tröpfchen aus dem Streubild bestimmen zu können, muß der im Experiment erfaßte Winkelbereich in seiner Breite und Lage möglichst genau bekannt sein. Die experimentelle Vorgehensweise zur Bestimmung dieser Parameter ist bereits eingehend beschrieben worden [Hüb97, Vor98, Wei98]. Zunächst wird die Streulichtintensität eines langsam verdampfenden Tröpfchens in beiden Polarisationsrichtungen als Funktion der Zeit winkelaufgelöst aufgezeichnet. Anhand dieses „Mie-Films“ läßt sich im Idealfall genau eine Spalte der CCD-Kamera dem Winkel $\vartheta = 90^\circ$ zuordnen¹⁸. Hierbei macht man sich eine Besonderheit des unter 90° parallel polarisiert gestreuten Lichts zunutze, die diesen Winkel vor allen anderen auszeichnet. Trägt man die Intensität des *parallel polarisierten* Streulichts für eine einzelne Kameraspalte über der Zeit (bzw. dem langsam abnehmenden Tröpfchendurchmesser) auf, so stellt man fest, daß bei exakt senkrechter Beobachtung ($\vartheta = 90^\circ$) nur halb so viele Mie-Resonanzen¹⁹ auftreten wie unter den benachbarten Beobachtungswinkeln. Dieser Effekt ist schon bei kleinen Abweichungen von 90° deutlich sichtbar. Untersucht man in dieser Hinsicht den zeitlichen Verlauf der Streulichtintensität für die einzelnen Kameraspalten, so kann dem 90° -Winkel genau eine Kameraspalte (die sogenannte „90 °-Stelle“) zugeordnet werden.

Bei genauer Kenntnis der Brechzahl der verwendeten Flüssigkeit ist es möglich, mit Hilfe der erwähnten Programme²⁰ die Streulichtintensität theoretisch zu berechnen und die Parameter des Winkelbereichs dabei so lange zu variieren²¹, bis maximale Übereinstimmung zwischen dem berechneten und dem im Experiment aufgezeichneten Film besteht. Der auf diese Weise ermittelte „beste“ Satz von Parametern sollte dann dem gesuchten Winkelbereich entsprechen. Leider findet man in der Praxis meistens eine ganze Reihe von dicht benachbarten, etwa gleichwertigen Korrelationsmaxima, so daß eine eindeutige Zuordnung nicht möglich ist. Darin liegt ein generelles Pro-

¹⁸ Im folgenden wird diese Spaltennummer in Übereinstimmung mit dem Laborjargon kurz „90 °-Stelle“ genannt.

¹⁹ Mie-Resonanzen, auch als MDRs (Morphology Dependent Resonances) bezeichnet, sind Maxima in der (integralen) Streulichtintensität, die bei bestimmten Verhältnissen von Brechzahl und Durchmesser auftreten. Sie sind ein Interferenzphänomen der tröpfcheninternen Streuwelle und treten immer dann auf, wenn für eine der in Abschnitt 5.3.1 erwähnten Partialwellen die Resonanzbedingung erfüllt wird. Das Tröpfchen fungiert hierbei quasi als Kugelresonator. Unter unseren Bedingungen (Wasser mit konstanter Brechzahl) liegt zwischen zwei Resonanzen eine Tröpfchendurchmesseränderung von etwa $0.17 \mu\text{m}$.

²⁰ Siehe Fußnote Nr. 15 auf S. 60.

²¹ Eine derartige Optimierung nimmt z. B. das *LabVIEW*-Programm „Compare Time Series for Calibration“ von T. Leisner vor. Der Optimierungsalgorithmus basiert auf dem Simplex-Downhill-Verfahren („wandernde Amöbe“).

blem bei der Anpassung berechneter Streulichtintensitäten an experimentelle Daten.

Die Genauigkeit eines derart aufwendig bestimmten Winkelbereichs ist unter diesen Umständen letztendlich nicht größer als die des rein geometrisch aus den Abmessungen der Falle berechneten Winkels.

Zur Ermittlung der Breite des auf dem Kamera-Chip abgebildeten Kreises in Kamerapixeln hat es sich als zweckmäßig erwiesen, für einen genügend langen „Mie-Film“ die Streulichtintensitäten in einem horizontalen, über dem Kreisdurchmesser angeordneten ROI geringer Breite über die Zeit zu integrieren. Man erhält dann ein scharf begrenztes rechteckförmiges Intensitätsplateau. Die Spaltenpositionen der beiden Flanken des Plateaus entsprechen den Grenzen des abgebildeten Winkelintervalls. Diesen Grenzen können nun unter Berücksichtigung der zuvor bestimmten 90° -Spalte und der geometrisch errechneten Breite des erfaßten Winkelbereichs konkrete Winkel zugeordnet werden²².

5.3.5 Ermittlung des Durchmessers aus dem Streubild

Die Zahl der im Streubild (vgl. Abb. 5.11) vorhandenen Streifen bzw. die Zahl der vorhandenen Intensitätsmaxima ist bei konstanter Wellenlänge und konstanter Brechzahl ein Maß für den Durchmesser des streuenden Tröpfchens. Das folgende Diagramm zeigt die berechnete²⁰ Intensität des parallel polarisierten Streulichts als Funktion des Winkels für verschiedene Tröpfchendurchmesser.

²² Die durch das Tröpfchen gehende Ebene $\vartheta = 90^\circ$ stellt bezüglich der Mie-Streuung *keine* Symmetrieebene dar (vgl. Abb. 5.9 auf S. 61). Deshalb reicht es nicht aus, nur die Breite des erfaßten Winkelbereichs zu ermitteln, sondern es muß auch geprüft werden, auf welcher Seite des Videobildes die Winkel $\vartheta < 90^\circ$ tatsächlich auftauchen.

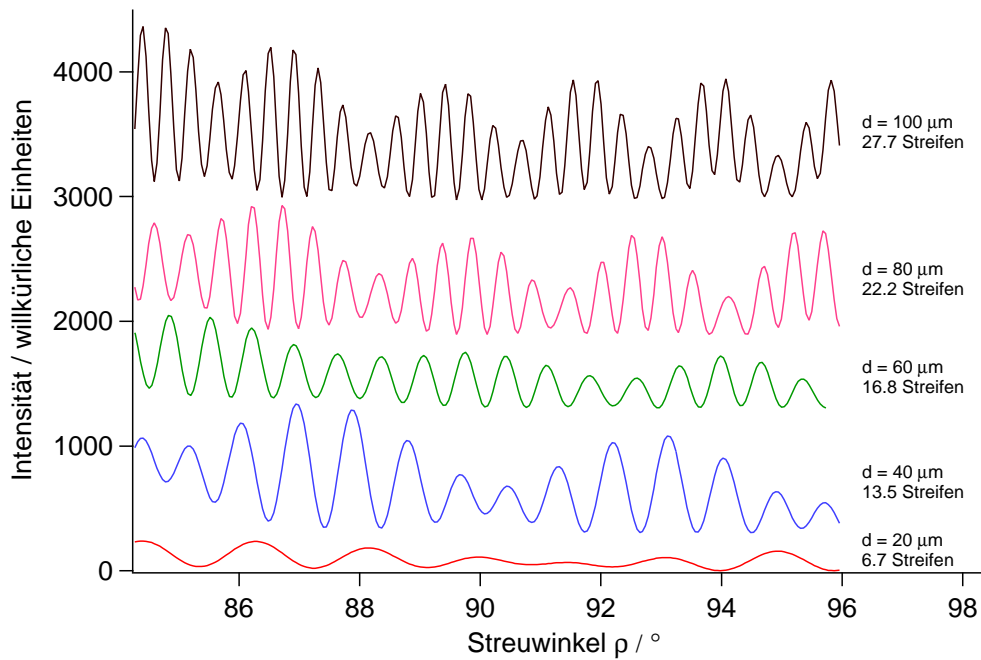


Abb. 5.12: Intensität des parallel polarisierten Streulichts als Funktion des Streuwinkels in dem im Experiment beobachteten Winkelbereich. Berechnet für H_2O mit $n = 1.33$ und $\lambda = 632.8 \text{ nm}$. Die jeweils mit Dezimalstelle angegebene Anzahl der Streifen berücksichtigt auch halbabgeschnittene Maxima, die nicht vollständig in dem berücksichtigten Winkelbereich liegen.²⁴

Mit Hilfe eines Programms²⁵ kann man nun die zu beobachtende Streifenanzahl als Funktion des Durchmessers in einem weiten Durchmesserbereich berechnen. In den folgenden Abbildungen 5.13 und 5.14 sind die Ergebnisse dieser Rechnungen für beide Polarisationsrichtungen aufgetragen²⁶. In den vergrößerten Ausschnitten (Abb. 5.15 und Abb. 5.16) erkennt man deutlich eine periodische Struktur mit einer Periodendauer von etwa $0.08 \mu\text{m}$, die offensichtlich mit den bereits erwähnten Mie-Resonanzen (siehe Fußnote Nr. 19 auf Seite 64) zusammenhängt.

²⁴ Sowohl für die Bestimmung der theoretisch zu erwartenden Streifenanzahl als auch für die Ermittlung der Streifenanzahl im Experiment wurde ein *LabVIEW*-Programm verwendet, welches auf *Hermann Vortisch* zurückgeht. In diesem Programm wird die Anzahl der Maxima durch ein *LabVIEW*-eigenes Modul bestimmt und deren mittlerer Abstand in Einheiten von Kameraspalten ermittelt. Die genaue (dezimale) Streifenanzahl ergibt sich dann als Quotient aus der beobachteten Intervallbreite und dem mittleren Streifenabstand.

²⁵ Dieses *LabVIEW*-Programm basiert wiederum auf dem bereits mehrfach erwähnten Mie-Paket (siehe Fußnote 15 auf Seite 60) und nutzt den erläuterten Algorithmus zur Bestimmung der Streifenanzahl (Siehe Fußnote Nr. 24 auf Seite 66.).

²⁶ Es wurde $d(\text{Streifenanzahl})$ aufgetragen, da diese Auftragung für das Experiment interessiert. Die Rechnung liefert zunächst $\text{Streifenanzahl}(d)$.

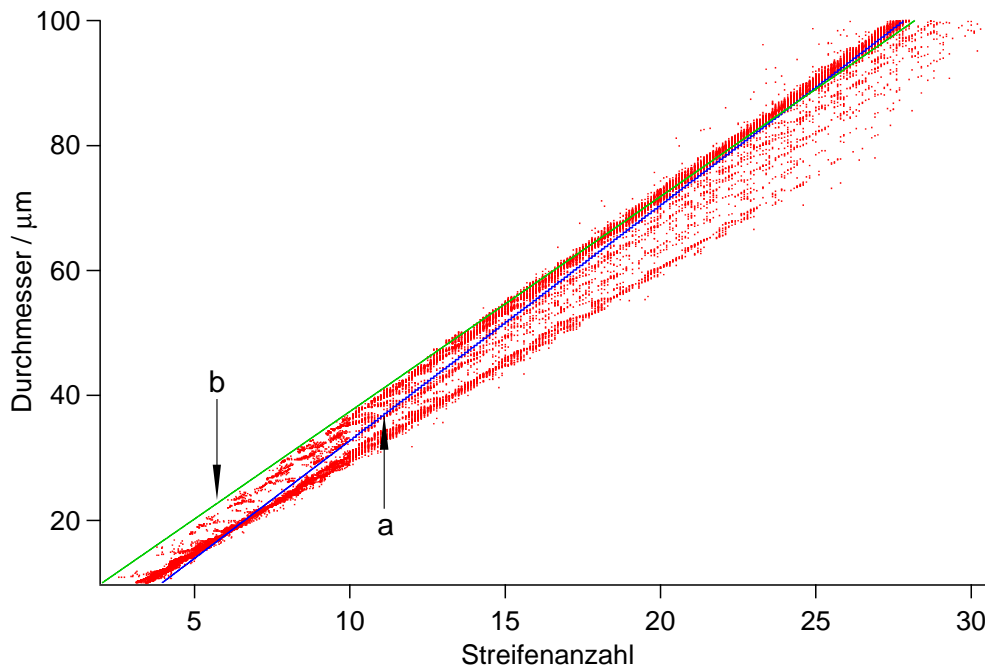


Abb. 5.13: Tröpfchendurchmesser als Funktion der Anzahl der im *parallel* polarisierten Streulicht zu beobachtenden Streifen. Berechnet für den im Experiment erfaßten Winkelbereich (84.3° bis 96.0°), für H_2O bei -35°C ($n = 1.3279$). Lichtwellenlänge 632.8 nm . Zahl der berechneten Punkte: 25 000 entsprechend 3.6 nm Schrittweite.

- a) Ausgleichsgerade²⁷ durch alle Punkte.

$$\text{Durchmesser} = (3.72 \times \text{Streifenanzahl} - 4.11) \mu\text{m}$$

$$\sqrt{1/n \sum (d_i - d(\text{Streifenanzahl}))^2} = 3.03 \mu\text{m}$$
- b) Ausgleichsgerade durch alle Punkte mit $70 \mu\text{m} \leq d \leq 100 \mu\text{m}$.

$$\text{Durchmesser} = (3.44 \times \text{Streifenanzahl} + 3.01) \mu\text{m}$$

$$\sqrt{1/n \sum (d_i - d(\text{Streifenanzahl}))^2} = 2.45 \mu\text{m}$$

Es ist deutlich zu erkennen, daß die auf die Mie-Resonanzen zurückgehende Streuung der Punkte für die parallele Polarisationsrichtung wesentlich stärker ausgeprägt ist als für die senkrechte. Dies schlägt sich auch in der geringeren Abweichung zwischen den beiden Ausgleichsgeraden nieder. Auch unter diesem Gesichtspunkt ist es also günstiger, zur Ermittlung des Durchmessers das senkrecht polarisierte Streulicht heranzuziehen (vgl. Seite 61). Allerdings gilt diese Aussage nur im Brechzahlbereich von H_2O und D_2O ²⁸.

Dieser Sachverhalt wird in den beiden folgenden Abbildungen noch deutlicher. Sie sind vergrößerte Ausschnitte aus den Abb. 5.13 und 5.14. Zum Ver-

²⁷ Für beide Geraden lautet das Variationskriterium $\sum_i (d_i - d(\text{Streifenanzahl}))^2 \stackrel{!}{=} \text{minimal}$.

²⁸ Näheres dazu im Abschnitt 5.3.8 auf Seite 75.

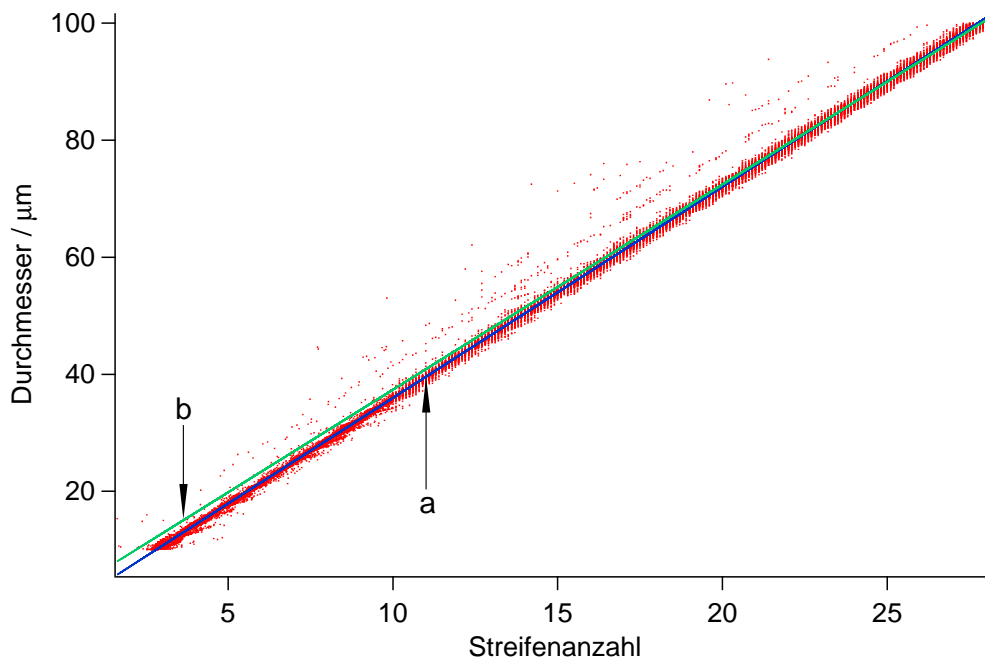


Abb. 5.14: Tröpfchendurchmesser als Funktion der Anzahl der im *senkrecht* polarisierten Streulicht zu beobachtenden Streifen. Berechnet für den im Experiment erfaßten Winkelbereich (84.3° bis 96.0°), für H_2O bei -35°C ($n = 1.3279$). Lichtwellenlänge 632.8 nm . Zahl der berechneten Punkte: 25 000 entsprechend 3.6 nm Schrittweite.

- a) Ausgleichsgerade²⁷ durch alle Punkte.

$$\begin{aligned} \text{Durchmesser} &= (3.61 \times \text{Streifenanzahl} - 0.19) \mu\text{m} \\ \sqrt{1/n \sum (d_i - d(\text{Streifenanzahl}))^2} &= 1.04 \mu\text{m} \end{aligned}$$

- b) Ausgleichsgerade²⁷ durch alle Punkte mit $70 \mu\text{m} \leq d \leq 100 \mu\text{m}$.

$$\begin{aligned} \text{Durchmesser} &= (3.51 \times \text{Streifenanzahl} + 2.24) \mu\text{m} \\ \sqrt{1/n \sum (d_i - d(\text{Streifenanzahl}))^2} &= 1.22 \mu\text{m} \end{aligned}$$

gleich zeigt Abb. 5.16 einen Ausschnitt aus einer Gefriermessung mit H_2O bei -34.3°C .

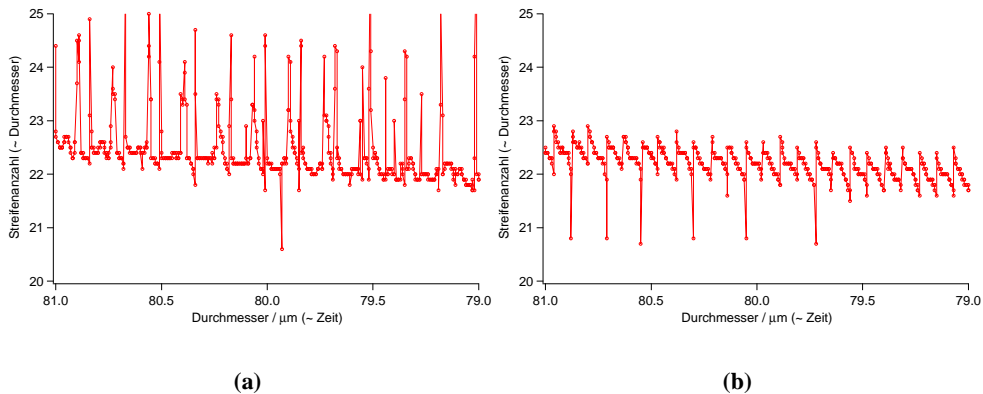


Abb. 5.15: Vergrößerte Ausschnitte aus den Abbn. 5.13 und 5.14.

a) Parallel polarisiertes Streulicht.

b) Senkrecht polarisiertes Streulicht.

Um den Vergleich mit der experimentellen Kurve in Abb. 5.16 zu erleichtern, wurde die Auftragung über nach rechts fallendem Durchmesser gewählt. Da im Experiment der Durchmesser in guter Näherung durch ständiges Verdampfen linear mit der Zeit abfällt und der Durchmesser sich linear aus der Streifenanzahl ergibt, gelten die in Klammern an den Achsen angegebenen Ähnlichkeiten und die Abb. 5.15(b) und 5.16 sind direkt miteinander vergleichbar.

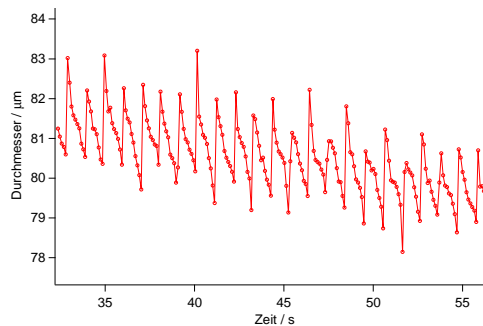


Abb. 5.16: Tröpfchendurchmesser als Funktion der Zeit, gemessen in einem Gefrierexperiment bei $-34.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit H_2O . Das Tröpfchen wurde zum Zeitpunkt $t = 0$ eingeschossen, ist in dem gezeigten Ausschnitt noch flüssig und verdampft langsam. Zur Durchmesserbestimmung durch Zählen der Streifen wurde das *senkrecht* polarisierte Streulicht herangezogen. Deshalb ist diese Abbildung mit Abb. 5.15(b) vergleichbar.

5.3.6 Bestimmung der Brechzahl

Die Brechzahl eines Stoffes gegenüber dem Vakuum heißt *absolute Brechzahl* n_0 . Gewöhnlich werden jedoch die *relativen Brechzahlen* n gegenüber gleichtemperierter Luft tabelliert. Ist n_L die Brechzahl der Luft²⁹ gegenüber Vakuum, so gilt $n = n_0/n_L$.

In die Mie-Theorie und die daraus abgeleitete Methode zur Bestimmung der Tröpfchengröße durch „Streifenzählen“ geht die *relative* Brechzahl ein. Alle nachfolgenden Angaben betreffen deshalb die relative Brechzahl.

Die Brechzahlen für stark unterkühltes H₂O bzw. D₂O sind bisher nicht gemessen worden. Mit dem üblicherweise für die Messung von Brechzahlen verwendeten *Abbe*-Refraktometer lassen sich prinzipbedingt keine unterkühlten Flüssigkeiten vermessen. In der Literatur existieren experimentelle Daten für schwach unterkühltes H₂O (bis -5 °C) [RoChoGe00, Sau81]. Allerdings gelten diese Werte für das Licht der Na-D-Linie (589.3 nm). Dies trifft auf die überwiegende Mehrzahl aller verfügbaren Literaturwerte zu. Eine Extrapolation von den vorhandenen Daten auf tiefere Temperaturen wird erschwert durch die Tatsache, daß die Brechzahl sowohl von Wasser als auch von schwerem Wasser ungefähr am jeweiligen Schmelzpunkt ein Maximum durchläuft.

Abb. 5.17 gibt einen Überblick über derzeit verfügbare Literaturwerte für die relativen Brechzahlen von H₂O und D₂O als Funktion der Temperatur bei zwei verschiedenen Wellenlängen (589.3 nm, 632.8 nm).

Saubade [Sau81] gibt für die Brechzahl von H₂O ein Polynom dritten Grades an, welches zwischen -12 °C und 20 °C gültig sein soll. In Ermangelung besserer Alternativen wurde dieses Polynom zur Berechnung der Daten in Abb. 5.17 bis hinunter zu -40 °C verwendet.

Ein weiteres Polynom wird von *Pulfrich* [LaBö] angegeben. Es ist vierten Grades und gilt zwischen -10 °C und 10 °C. Bei Extrapolation bis auf -40 °C ergeben sich deutliche Abweichungen von Saubades Polynom (siehe Abb. 5.17).

In Abb. 5.17 sind zusätzlich zwei Kurven eingetragen, die mit einem Programm von *Beiping Luo* aus der Arbeitsgruppe Crutzen in Mainz berechnet wurden [Luo00]. Dieses Programm ermöglicht die Berechnung der Brechzahl von ternären Mischungen aus HNO₃, H₂SO₄ und H₂O im Temperaturbereich zwischen 185 und 370 K und für Wellenlängen zwischen 0.35 und 2 μm. Es basiert auf der Berechnung der molaren Refraktionen der einzelnen Komponenten. Während die Ergebnisse des Programms für tiefe Temperaturen sehr gut mit dem Polynom von Saubade übereinstimmen, liegen die Werte bei hohen Temperaturen deutlich über den sonstigen Literaturwerten. Dies liegt möglicherweise daran, daß bei Verwendung des Programms die Massenanteile von HNO₃ und H₂SO₄ mindestens 0.05 betragen sollen. Das Programm ist also für reines Wasser vor allem für die uns interessierenden tiefen Temperaturen geeignet. Es bietet den großen Vorteil, daß es eine Variation der

²⁹ $n_L = 1.0002718$ (Na-D, 20 °C, 760 Torr, 9.9 g/m³ abs. Feuchtigkeit)

Wellenlänge zuläßt. Auf diese Weise wird eine Abschätzung der Dispersion auch bei tiefen Temperaturen möglich. Demnach ändert sich die Brechzahl bei -35 °C beim Übergang von 589.3 nm auf 632.8 nm um $\Delta n = -0.0012$.

Für H_2O bei -35 °C und 632.8 nm liefert das Programm eine Brechzahl von $n = 1.3279$. Der Fehler wird auf $\Delta n = 5 \cdot 10^{-4}$ geschätzt. Diese Brechzahl geht in die in Abschnitt 5.3.5 geschilderte Bestimmung des Tröpfchendurchmessers aus der Anzahl der Streifen im Streubild ein.

In der Literatur scheinen keine Angaben für die Brechzahl von unterkühltem D_2O zu existieren. In der Annahme, daß sich die Temperaturabhängigkeit der Brechzahlen von H_2O und D_2O nicht grundlegend unterscheidet, wurde durch die im *Gmelin* [Gmel] angegebenen Werte ebenfalls ein Polynom 4. Grades gelegt und für die Extrapolation auf tiefe Temperaturen benutzt. Weiterhin wird dieselbe Dispersion wie im Falle von H_2O angenommen ($\Delta n = -0.0012$).

Somit erhält man für D_2O bei -35 °C $n = 1.3228 \pm 5 \cdot 10^{-4}$. Zur Bestimmung der Brechzahl von *Mischungen* aus H_2O und D_2O kann zwischen den Brechzahlen der reinen Flüssigkeiten in guter Näherung linear als Funktion des Stoffmengenanteils interpoliert werden [Gmel].

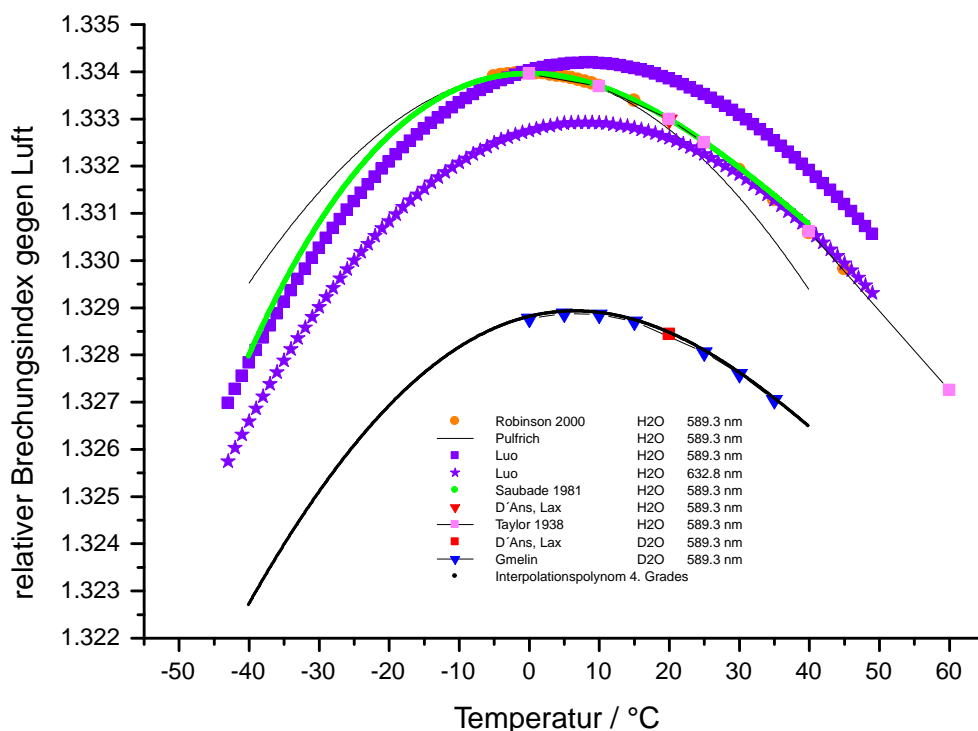


Abb. 5.17: Relative Brechzahlen von H_2O bzw. D_2O gegen gleichtemperierte Luft. Überblick über die verfügbaren Literaturdaten. Quellen: Robinson 2000 [RoChoGe00], Pulfrich [LaBö], Luo [Luo], Saubade 1981 [Sau81], D'Ans, Lax [DaLa], Taylor 1938 [TiTa38], Gmelin [Gmel].

5.3.7 Fehlerabschätzung für die Volumenbestimmung

Der ermittelte Winkelbereich sowie die Brechzahl sind fehlerbehaftet. Um abzuschätzen, wie groß der Einfluß dieser beiden Größen auf die Ausgleichsgeraden in Abb. 5.14 ist, wurde die im Abschnitt 5.3.5 erläuterte Prozedur für verschiedene Fälle wiederholt. Die Ergebnisse sind in dem folgenden Diagramm (Abb. 5.18) enthalten. Im Interesse der Übersichtlichkeit wurden nur noch die Ausgleichsgeraden eingezeichnet.

Es ist deutlich zu erkennen, daß eine Verschiebung des Winkelbereichs zu größeren oder kleineren Winkeln hin bei konstanter Breite des Intervalls praktisch keinen Einfluß auf die Funktion $d(\text{Streifenanzahl})$ hat. Die genaue Lage der 90° -Stelle ist demnach nur von untergeordnetem Interesse. Wichtiger ist die möglichst genaue Kenntnis der Breite des erfaßten Winkelbereichs. Ein Tröpfchen mit einem Durchmesser von $80\ \mu\text{m}$ zeigt in dem beobachteten Winkelbereich ($84.275^\circ < \vartheta < 95.957^\circ$) im senkrecht polarisierten Streulicht 22.1 Streifen. Ist der tatsächlich beobachtete Winkelbereich symmetrisch beidseitig um je 0.5° größer (Punkt **b** in Abb. 5.18), so werden bereits 24.2 Streifen erfaßt. Der Tröpfchendurchmesser, den man aus dieser Streifenanzahl mit Hilfe der zum ursprünglichen Winkelbereich gehörenden Geradengleichung (Punkt **a** in Abb. 5.18) errechnet, beträgt $87.2\ \mu\text{m}$. Ist der tatsächliche Winkelbereich beidseitig um je 0.5° kleiner (Punkt **c** in Abb. 5.18), so zählt man 20.3 Streifen und errechnet einen Durchmesser von $73.1\ \mu\text{m}$ ³⁰.

Eine symmetrische beidseitige Vergrößerung oder Verkleinerung des Winkelbereichs um 1° kann z. B. entstehen, wenn das Tröpfchen nicht genau im Zentrum der Falle schwebt, sondern sich um ca. 1.2 mm näher vor oder weiter entfernt von der Blende befindet. Der Berechnung des abgebildeten Winkelbereichs liegt ein Abstand zwischen Fallenzentrum und Blende von 14 mm zugrunde. In der Praxis dürften die Abweichungen von diesem Sollabstand kleiner sein als 1.2 mm (schätzungsweise vielleicht nur die Hälfte, also 0.6 mm).

Eine exzentrische Tröpfchenposition kann dann auftreten, wenn die Falle nicht horizontal ausgerichtet oder das elektrische Feld in der Falle nicht rotationssymmetrisch ist. Das Feld wird beispielsweise verzerrt, wenn die Ringelektroden der Falle nicht exakt parallel und koaxial zueinander stehen. Auch jede andere Art von konstruktiver Asymmetrie im Innern der Falle führt zu einem asymmetrischen elektrischen Feld. Ferner kann eine derartige Störung unter Umständen auch durch geladene Partikel (z. B. gefrorene Tröpfchen) hervorgerufen werden, die auf elektrisch isolierenden Oberflächen im Fallennern haften.

³⁰ 1° entspricht unter den vorliegenden Bedingungen 8.5 % des Winkelbereichs und ca. 34.5 Kameraspalten.

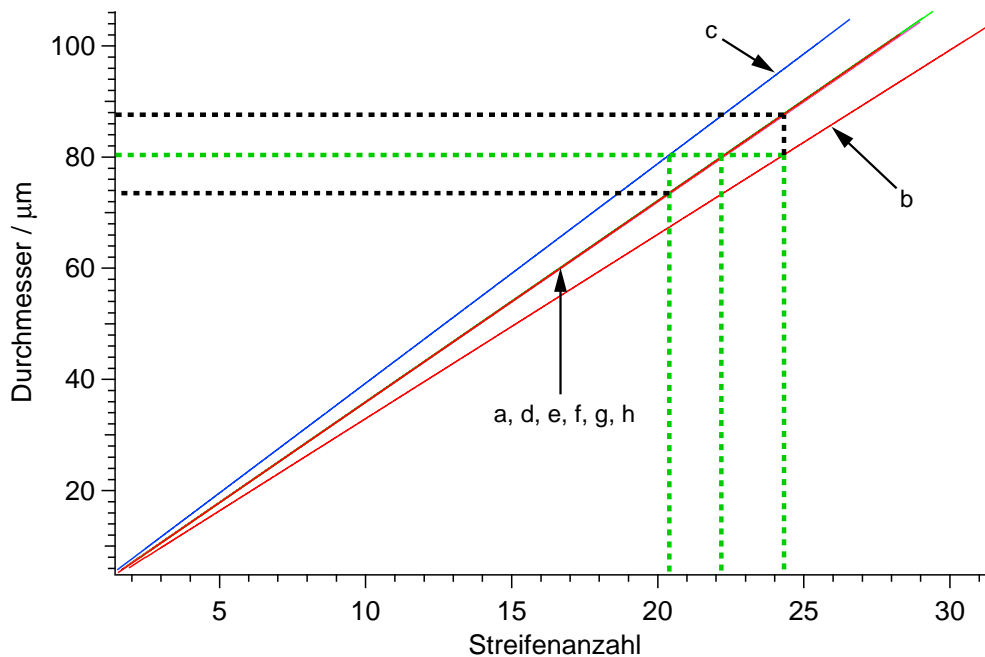


Abb. 5.18: Tröpfchendurchmesser als Funktion der im *senkrecht* polarisierten Streulicht zu beobachtenden Streifenanzahl. Berechnet für verschiedene, systematisch variierte Winkelbereiche bzw. Brechzahlen. H_2O bei -35°C ($n = 1.3279$). Lichtwellenlänge 632.8 nm . Zahl der berechneten Punkte 25 000 entsprechend 3.6 nm Schrittweite. Es sind nur die durch lineare Regression erhaltenen Ausgleichsgeraden eingezeichnet.

- Ursprünglicher Winkelbereich $84.275^\circ < \vartheta < 95.957^\circ$.
 $\text{Durchmesser} = (3.61 \times \text{Streifenanzahl} - 0.19)\ \mu\text{m}$
 $\sqrt{1/n \sum (d_i - d(\text{Streifenanzahl}))^2} = 1.04\ \mu\text{m}$
- Symmetrisch beidseitig um je 0.5° vergrößerter Winkelbereich.
 $\text{Durchmesser} = (3.32 \times \text{Streifenanzahl} - 0.21)\ \mu\text{m}$
 $\sqrt{1/n \sum (d_i - d(\text{Streifenanzahl}))^2} = 0.98\ \mu\text{m}$
- Symmetrisch beidseitig um je 0.5° verkleinerter Winkelbereich.
 $\text{Durchmesser} = (3.95 \times \text{Streifenanzahl} - 0.17)\ \mu\text{m}$
 $\sqrt{1/n \sum (d_i - d(\text{Streifenanzahl}))^2} = 1.12\ \mu\text{m}$
- Ursprünglicher Winkelbereich um 0.5° zu größeren Winkeln hin verschoben.
 $\text{Durchmesser} = (3.62 \times \text{Streifenanzahl} - 0.20)\ \mu\text{m}$
 $\sqrt{1/n \sum (d_i - d(\text{Streifenanzahl}))^2} = 1.06\ \mu\text{m}$
- Ursprünglicher Winkelbereich um 0.5° zu kleineren Winkeln hin verschoben.
 $\text{Durchmesser} = (3.61 \times \text{Streifenanzahl} - 0.18)\ \mu\text{m}$
 $\sqrt{1/n \sum (d_i - d(\text{Streifenanzahl}))^2} = 1.03\ \mu\text{m}$
- Ursprünglicher Winkelbereich. Um $5 \cdot 10^{-4}$ zu großes n .
 $\text{Durchmesser} = (3.61 \times \text{Streifenanzahl} - 0.20)\ \mu\text{m}$
 $\sqrt{1/n \sum (d_i - d(\text{Streifenanzahl}))^2} = 1.00\ \mu\text{m}$
- Ursprünglicher Winkelbereich. Um $5 \cdot 10^{-4}$ zu kleines n .
 $\text{Durchmesser} = (3.61 \times \text{Streifenanzahl} - 0.19)\ \mu\text{m}$
 $\sqrt{1/n \sum (d_i - d(\text{Streifenanzahl}))^2} = 1.09\ \mu\text{m}$
- Ursprünglicher Winkelbereich. $n(20^\circ\text{C}, 633\text{nm}) = 1.3317^{31}$.
 $\text{Durchmesser} = (3.62 \times \text{Streifenanzahl} - 0.28)\ \mu\text{m}$
 $\sqrt{1/n \sum (d_i - d(\text{Streifenanzahl}))^2} = 1.19\ \mu\text{m}$

Betrachten wir nun in Abb. 5.18 die Geraden bei unverändertem Winkelbereich, aber variiert Brechzahl (Punkte **f**, **g**, **h** in Abb. 5.18). Offenbar ist der Fehler der Brechzahl $\Delta n = 5 \cdot 10^{-4}$ (siehe Abschnitt 5.3.6) vollkommen ohne Belang für die Lage der Ausgleichsgeraden Durchmesser (Streifenanzahl). Die Änderung der Brechzahl, die durch Abkühlung und Dispersion entsteht, beträgt nur etwa das Zehnfache von Δn (vgl. Abb. 5.17). Es drängt sich deshalb die Vermutung auf, daß die mühsame Extrapolation der Literaturdaten für unterkühltes Wasser und die Berücksichtigung der Dispersion praktisch überflüssig sind. Dieser Behauptung wird im nächsten Abschnitt ausführlicher nachgegangen. Sie ist von großer Wichtigkeit für zukünftige Experimente mit unterkühlten Flüssigkeiten.

Der systematische Fehler bei der Bestimmung des Durchmessers durch Zählen der Streifen im Streubild wird also praktisch ausschließlich durch den Fehler der Breite des Winkelbereichs bestimmt. Zusätzlich entsteht ein zufälliger Fehler durch die Streuung der Punkte um die Gerade herum infolge der Mie-Resonanzen³². Dieser Einfluß läßt sich weitgehend minimieren durch Mittelung über mehrere Resonanz-Maxima. Dies wird in dem Programm zur Auswertung der Messungen (siehe Abschnitt 7.1 auf S. 142) realisiert.

Die bisher geführte Diskussion zusammenfassend wird der relative systematische Fehler für die Durchmesserbestimmung durch Streifenzählen auf $\delta d = 4\%$ geschätzt.

Die Streuung der Einschußdurchmesser betrug in den einzelnen Meßreihen etwa 5% ³³, wobei beim D_2O im allgemeinen eine etwas größere Streuung beobachtet wurde als beim H_2O . Es ist praktisch ausgeschlossen, daß der Durchmesser der Tröpfchen tatsächlich diese relativ große Streuung aufweist, denn in diesem Fall wäre es unmöglich, die auf Seite 98 ff. gezeigten scharfen, ruhig stehenden stroboskopischen Bilder zu erzeugen. Vielmehr dürfte die beobachtete Durchmesserstreuung ihre Ursache ausschließlich in der Modulation der Streifenanzahl durch die Mie-Resonanzen haben. Sie ist damit als *zufälliger* Fehler der Durchmesserbestimmung einzuordnen.

Der relative Gesamtfehler bei der Durchmesserbestimmung setzt sich additiv aus dem relativen systematischen und dem relativen zufälligen Fehler zusammen und beträgt demnach etwa 9% . Für die Volumina beträgt der relative Gesamtfehler dann $\delta V = 27\%$.

³¹ D'Ans, Lax: *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*. 4. Auflage, Bd. 1, S. 644.

³² Vgl. Abb. 5.13 und 5.14, insbesondere die Angaben zur Streuung bei den Geradengleichungen in den Bildunterschriften.

³³ Diese Angabe gilt, solange während einer längeren Meßreihe kein Wechsel im Spritzenmodus auftritt. Vgl. Abb. 7.3 auf Seite 145.

5.3.8 Wie groß ist der Einfluß der Brechzahl auf die Anzahl der Streifen im Mie-Streubild?

Die präzise Bestimmung der Brechzahlen für unterkühlte reine Flüssigkeiten und erst recht für Elektrolytlösungen stellt wegen der spärlichen Literaturangaben immer ein Problem dar. Mit herkömmlichen Labormethoden³⁴ ist die Bestimmung der Brechzahlen unterkühlter Flüssigkeiten nicht möglich, weil der Flüssigkeitsfilm induziert durch heterogene Nukleation erstarrt.

Um so wichtiger ist es, die Abhängigkeit der Streifenanzahl im Mie-Streubild von der Brechzahl genau zu kennen. Zu diesem Zweck wurde das „Mie-Gebirge“ (Streifenanzahl als Funktion von d und n) mit Hilfe der bereits erwähnten Programme³⁵ in hoher Auflösung (18 nm bzw. 0.005 Schrittweite) für einen großen Ausschnitt ($10 \mu\text{m} \leq d \leq 100 \mu\text{m}$, $1.1 \leq n \leq 1.6$) berechnet. Winkelbereich und Wellenlänge waren dieselben wie im Abschnitt 5.3.5 (84.3° bis 96.0° , 632.8 nm). Anschließend wurden Schnitte zu konstantem n durch das Mie-Gebirge gelegt und zu den erhaltenen Punktwolken (Streifenanzahl als Funktion von d) die Ausgleichsgeraden bestimmt (vgl. die Abbildungen 5.13 und 5.14). In den folgenden Diagrammen (Abb. 5.19) sind Anstieg, absolutes Glied und Varianz³⁶ dieser Geraden über der Brechzahl aufgetragen.

Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt festgestellt wurde, ändern sich die Parameter innerhalb des für unsere Experimente interessanten Intervalls praktisch nicht. Es gibt jedoch links und rechts des Intervalls auch Bereiche ($n < 1.25$ und $n > 1.45$), in denen diese Behauptung nicht zutrifft. Weiterhin wird deutlich, daß es nicht nur in Hinblick auf die kleinere Varianz und die größere Streulichtintensität günstiger ist, mit dem senkrecht polarisierten Streulicht zu arbeiten. Für diese Wahl spricht auch (abgesehen von dem extremalen Verhalten um $n = 1.22$) die im Vergleich zum parallel polarisierten Licht schwächer ausgeprägte n -Abhängigkeit von Anstieg und absolutem Glied der Ausgleichsgerade.

³⁴ Beispielsweise mit dem *Abbe*-Refraktometer.

³⁵ Siehe Fußnote Nr. 15 auf Seite 60.

³⁶ Die Varianz (Streuung) σ wird gemäß $\sigma = \frac{1}{n} \sum_i (d_i - d(\text{Streifenanzahl}))^2$ berechnet.

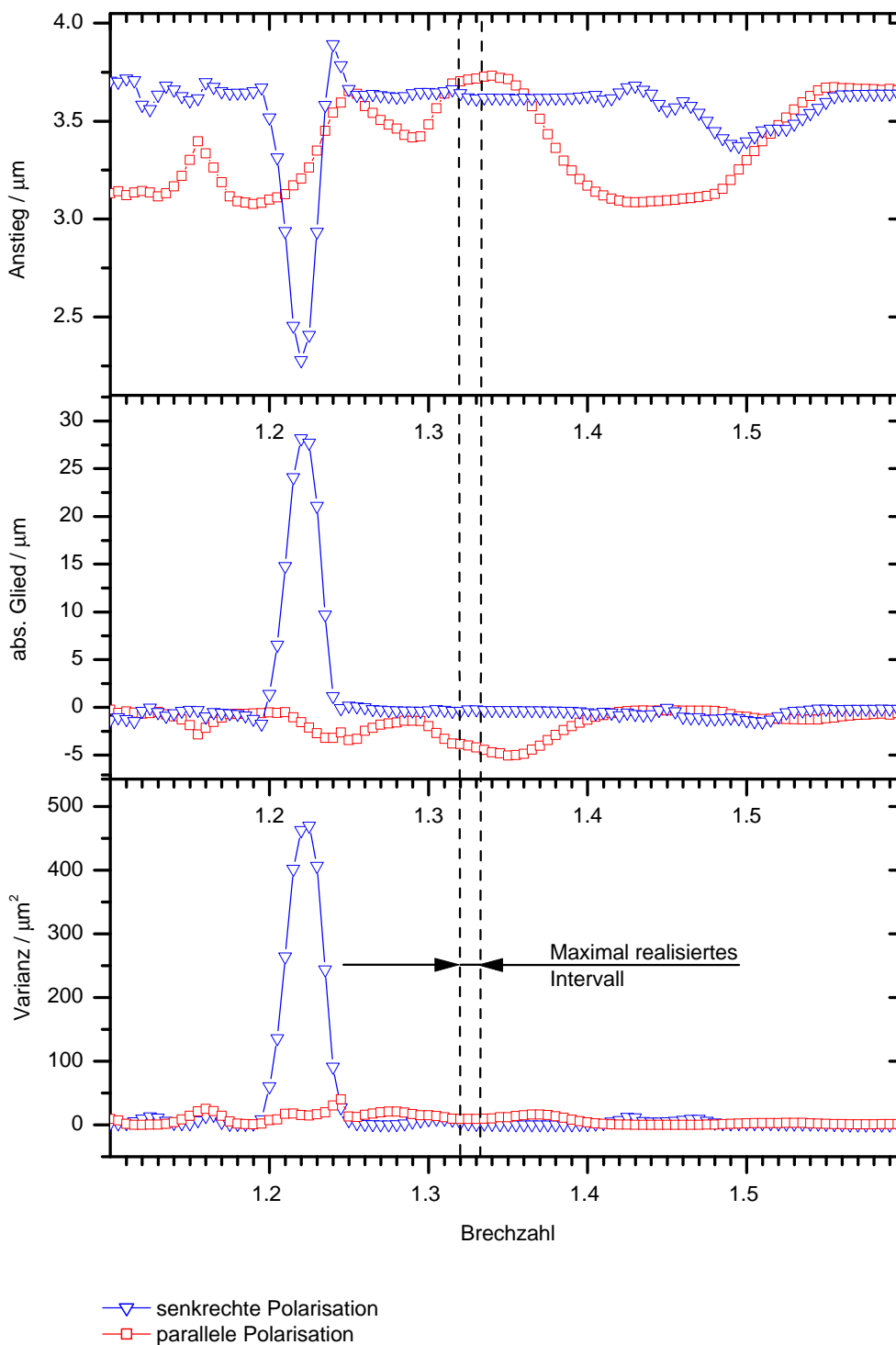


Abb. 5.19: Parameter der Geraden Durchmesser = $f(\text{Streifenanzahl})$ als Funktion der Brechzahl für beide Polarisationsrichtungen. Die gestrichelten Linien markieren das für unsere Messungen relevante Intervall, d. h. den Bereich, in dem die Brechzahl für H_2O und D_2O bei Variation der Temperatur zwischen Raumtemperatur und -35°C auf jeden Fall liegt.

5.4 Detektion des Phasenüberganges

Wie wir im Abschnitt 4.10 gesehen haben, erfordert die Bestimmung von Nukleationsraten die Messung der Nukleationszeit in einer großen Anzahl von Gefrierexperimenten. Die Nukleationszeit ist die Zeit, die zwischen dem sprunghaften Übergang des Systems in den thermodynamisch metastabilen, unterkühlten Zustand und dem Auftreten des Keimes vergeht. Sie ist statistisch verteilt. Da es sich bei der Keimbildung um einen mikroskopischen Prozeß handelt, der nur einige hundert Moleküle betrifft, können wir den Zeitpunkt der Keimbildung nicht ohne weiteres detektieren. Erst das sich an die Keimbildung unmittelbar anschließende Kristallwachstum führt zu einer meßbaren Änderung makroskopischer physikalischer Größen. Im Abschnitt 7.7 werden wir sehen, daß das Kristallwachstum in unterkühltem Wasser sehr schnell vonstatten geht. Deshalb spielt die Verzögerung zwischen der Keimbildung und der meßtechnischen Registrierung ihrer Auswirkungen in unseren Experimenten keine Rolle. Um die Nukleationszeit bestimmen zu können, suchen wir eine möglichst schnell, berührungslos und präzise meßbare Eigenschaft des unterkühlten Tröpfchens, die sich beim Gefrieren sprunghaft ändert.

Im Abschnitt 5.3.2 haben wir uns mit der Polarisation des von dem flüssigen Tröpfchen ausgehenden Streulichts beschäftigt und festgestellt, daß der Polarisationszustand des Lichts bei der Streuung unverändert bleibt, wenn das einfallende Licht parallel ($\varphi = 0^\circ$) oder senkrecht ($\varphi = 90^\circ$) zur Beobachtungsebene polarisiert ist. Diese Aussage folgt aus der dargelegten Theorie für die Lichtstreuung an einem ideal kugelförmigen Körper – eine Voraussetzung, die von dem Tröpfchen im flüssigen Zustand in guter Näherung erfüllt wird (siehe Abb. 5.11 auf Seite 63).

Beim Gefrieren des Tröpfchens geht dessen nahezu ideale Kugelgestalt verloren. Das entstehende kristalline Eispartikel besitzt eine raue, zerklüftete Oberfläche mit einer Vielzahl von Facetten und verändert den Polarisationszustand des einfallenden Lichts. Im beobachteten Streulicht finden wir nicht mehr die geordnete Verteilung in parallelen Streifen hoher Intensität, sondern ein Muster heller und dunkler Bereiche (siehe Abb. 5.20). Die hellen Bereiche können in einem Ausmaß, das von Partikel zu Partikel variiert und vermutlich von der Morphologie des Eiskristalls abhängt, zu breiten senkrechten Streifen höherer Lichtintensität zusammengefaßt sein. Das Streulichtmuster steht nicht still, sondern bewegt sich ständig in zufälliger Richtung. Dieses Phänomen werden wir im Abschnitt 6.4.3 ab Seite 38 genauer diskutieren.

Zur Detektion des Phasenüberganges können wir die sprunghafte Änderung im Polarisationszustand des Streulichts ausnutzen. Dazu beleuchten wir das Tröpfchen mit senkrecht zur Beobachtungsebene linear polarisiertem Licht und beobachten das Streulicht senkrecht ($\vartheta = 90^\circ$) zur Richtung des einfallenden Lichts durch einen zweigeteilten Polarisationsanalysator (vgl. Abschnitt 6.1.5, insbesondere Abb. 6.6 auf Seite 92). Die obere Hälfte des Filters

ist für senkrecht polarisiertes Licht, die untere Hälfte für parallel polarisiertes Licht durchlässig. Wir summieren die Streulichtintensität (pro Kamerapixel) innerhalb der beiden in Abb. 5.20 eingezeichneten Rechtecke, den sogenannten ROI (*regions of interest*). Solange das Tröpfchen flüssig ist, finden wir nur in dem oberen Rechteck eine wesentlich von Null verschiedene Streulichtintensität. Das Gefrieren des Tröpfchens wird durch einen deutlichen Anstieg der Streulichtintensität in dem unteren Rechteck zuverlässig indiziert.

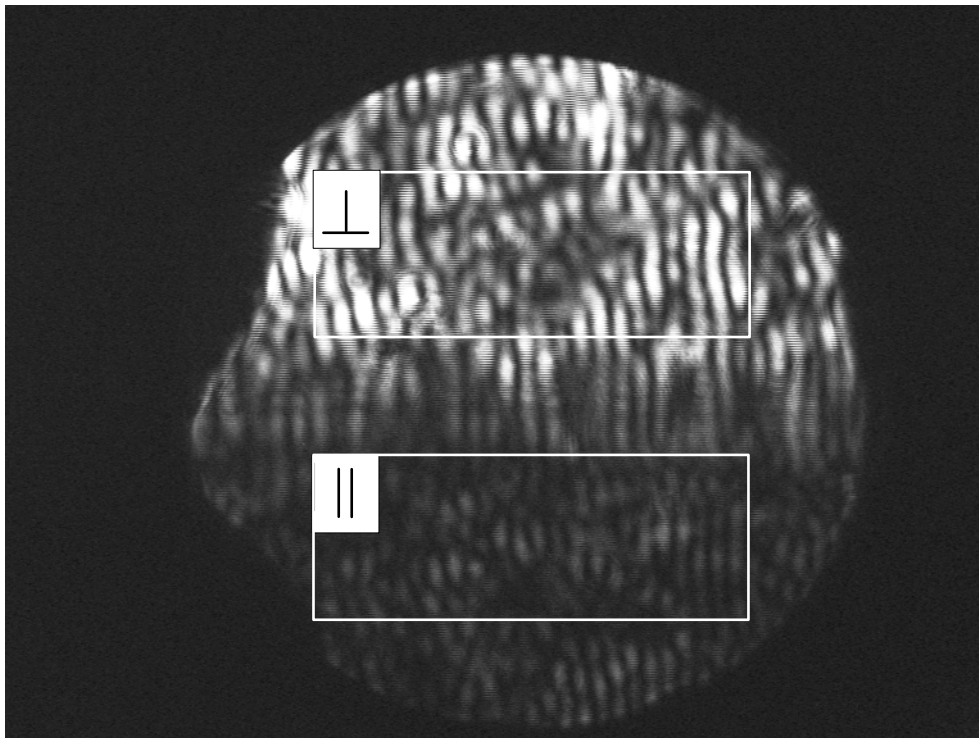


Abb. 5.20: Senkrecht ($\vartheta = 90^\circ$) zum Strahl des einfallenden Lichts beobachtetes Streubild eines gefrorenen Wassertröpfchens (-30°C , Durchmesser $\approx 80\ \mu\text{m}$). Das Partikel wird mit senkrecht zur Beobachtungsebene linear polarisiertem Licht bestrahlt ($\varphi = 90^\circ$). Das unter $\vartheta = 90^\circ$ gestreute Licht passiert einen horizontal diametral geteilten Polarisationsanalysator (vgl. Abb. 6.6 auf Seite 92). Die obere Hälfte dieses Filters ist für senkrecht polarisiertes, die untere Hälfte für parallel polarisiertes Licht durchlässig. Der Polarisationszustand des einfallenden Lichts wird durch das polyedrische, nicht kugelförmige Eispartikel verändert. Deshalb enthält das gestreute Licht auch einen parallel polarisierten Anteil. Die eingezeichneten weißen Rechtecke markieren die sogenannten ROI (*regions of interest*). Das Gefrieren des Tröpfchens kann anhand der über die Fläche des unteren ROI summierten Streulichtintensität detektiert werden. Diese Größe steigt während des Phasenübergangs sprunghaft von nahezu Null auf einen endlichen Wert an. Vgl. dazu das Streubild eines flüssigen Tröpfchens in Abb. 5.11 auf Seite 63.