

8 Zusammenfassung

Das flüssige Wasser unterscheidet sich in sehr vielen Eigenschaften von anderen Flüssigkeiten und hat wegen dieser Anomalien sowie wegen seiner kaum zu übertreffenden Bedeutung in Natur und Wirtschaft seit langem großes Forschungsinteresse auf sich gezogen. Dieses Interesse hält unvermindert an, denn bis heute sind viele Details im Verhalten des Wassers nicht vollständig verstanden.

Wasser im metastabilen unterkühlten flüssigen Zustand ist ein wichtiger Bestandteil der oberen Troposphäre bzw. unteren Stratosphäre. Es bildet dort Cirrus-Wolken, die den Strahlungshaushalt der Erde nachhaltig beeinflussen. Bei der Entstehung der Cirrus-Wolken spielt die homogene Nukleation von Eis in stark unterkühltem Wasser eine wesentliche Rolle.

Da an der homogenen Keimbildung nur Moleküle der metastabilen Phase beteiligt sind, wird dieser Vorgang ausschließlich von der Struktur und Dynamik der Flüssigkeit beeinflusst. Deshalb kann das Studium der homogenen Nukleation weiteren Aufschluß darüber geben, wie flüssiges Wasser „funktioniert“.

Für die Untersuchung der homogenen Nukleation sind elektrodynamisch levitierte, unterkühlte flüssige Tröpfchen sehr gut geeignet. Diese Methode bietet gegenüber anderen Verfahren eine Reihe von Vorteilen, die in der vorgestellten Arbeit weiter ausgebaut wurden. Die Beobachtung der homogenen Nukleation wird sehr oft durch die konkurrierende heterogene Nukleation erschwert bzw. vereitelt. Letztere kann bei der Levitation kleiner Tröpfchen mit größerer Sicherheit ausgeschlossen werden als bei den meisten alternativen Methoden zur Messung von Nukleationsraten.

Die für die Messung der Nukleationsraten verwendete Apparatur wurde im Rahmen dieser Arbeit komplett neu aufgebaut. Kernstück der Apparatur ist eine kühlbare elektrodynamische Falle. Die Apparatur ist speziell auf die Erfordernisse bei der Messung von Raten der homogenen Nukleation in stark unterkühlten levitierten Flüssigkeitströpfchen zugeschnitten.

Bei der Konstruktion der Apparatur führte eine Reihe von Erfahrungen, die beim Betrieb der Vorgängerapparatur (vgl. [Kräm99]) gewonnen wurden, zu erheblichen Verbesserungen. In der neuen Falle herrschen dank des kompakten Aufbaus und des kleinen Innenraumvolumens definierte thermische Verhältnisse. Ein störungsfreier Betrieb des Tropfengenerators ist leichter zu realisieren als bisher, da sich der Generator nicht mehr in der Falle selbst, sondern außerhalb und auf Raumtemperatur befindet. Damit wurde die Grundla-

ge für einen vollautomatischen Betrieb der Apparatur und die Durchführung sehr langer Meßreihen geschaffen. Infolgedessen steigt die Aussagekraft der Messungen, denn die Nukleation ist ein zufälliger Prozeß, der statistischen Gesetzmäßigkeiten unterliegt.

Das Volumen jedes einzelnen Tröpfchens wird während der Messung ständig durch Auswertung der räumlichen Intensitätsverteilung des gestreuten Laserlichts ermittelt und als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Dadurch ist die Größenverteilung innerhalb des betrachteten Tröpfchenensembles mit hoher Genauigkeit bekannt. Hierin liegt ein wesentlicher Vorteil unserer Methode gegenüber allen anderen Alternativen (Unterkühlung von Emulsionen, Aerosolen etc.).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die homogene Nukleation in unterkühltem H_2O im Temperaturbereich zwischen 239.4 K und 239.7 K untersucht. Die Nukleationsrate ist in diesem Temperaturintervall bisher nur von *DeMott* und *Rogers* in einer Aerosolkammer gemessen worden [RoDe90]. Zwischen den Ergebnissen dieser Gruppe und unseren Daten besteht gute Übereinstimmung. Die gemessenen Nukleationsraten liegen jedoch ungefähr zwei Größenordnungen oberhalb der von *Pruppacher* [Prup95] angegebenen Funktion sowie oberhalb der Funktion von *Jeffery* und *Austin* [JeAu99].

Die homogene Nukleation von Eis in D_2O wurde *erstmalig* an levitierten unterkühlten Tröpfchen untersucht. Im Temperaturbereich zwischen 243.7 K und 244.7 K wurde die Nukleationsrate bestimmt. Zwischen den von uns bestimmten Nukleationsraten und den einzigen bisher veröffentlichten Daten für die Nukleation von Eis in unterkühltem D_2O (*Taborek* 1985, [Tabo85]) tritt eine große Differenz auf. Allerdings bestehen an der Zuverlässigkeit der Daten von *Taborek* begründete Zweifel [Prup95].

Die untersuchten Temperaturbereiche wurden so gewählt, daß die Nukleationszeiten bis zu 3 min betragen. Der unterkühlte Zustand wurde damit im Mittel *wesentlich länger* aufrechterhalten als in früheren Messungen [Kräm99]. Bei Gefrierereignissen mit längeren Nukleationszeiten traten deutliche Abweichungen von dem erwarteten statistischen Verhalten zutage. Im Gegensatz zu den theoretischen Erwartungen nimmt in einem Ensemble von N_0 unterkühlten Tröpfchen die Zahl N_t der ungefrorenen Tröpfchen zeitlich offenbar *nicht* rein exponentiell ab. Beim schweren Wasser gibt es darüber hinaus Anzeichen für eine temperaturabhängige Induktionsperiode, in der die Nukleationsrate allmählich ansteigt. Die Ursachen für die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment konnten bisher allein auf der Grundlage der vorhandenen Messungen nicht geklärt werden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die beschriebenen Phänomene ihre Ursache in bislang unbekanntem Eigenschaften des unterkühlten Wassers haben. Unsere Beobachtungen deuten auf die Existenz verschiedener Modifikationen des unterkühlten Wassers hin, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Diese Hypothese wird gestützt durch entsprechende Hinweise aus anderen Experimenten [BeFu98]. Die beobachtete Zeitabhängigkeit der Nukleationsrate könnte in der allmählichen Neueinstellung des Gleichgewichts nach dem Temperatursprung begründet liegen.