

7 Bestimmung von Größe und Brechungsindex

In der Atmosphäre unterliegen Wolkentropfen einem stetigen Wandel. Dabei verändern sie durch Kondensation und Verdampfung nicht nur ihre Größe, sondern auch ihre Zusammensetzung, da sie meist aus einem Gemisch von verschiedenen Flüssigkeiten bestehen. Möchte man in einem Laborversuch Prozesse dieser Art untersuchen, kann nur eine kontinuierliche Messung möglichst vieler Parameter helfen, die Dynamik dieser Prozesse zu verstehen. Daher haben wir mit Hilfe der theoretischen Beschreibung der Lichtstreuung an einem Tropfen durch die Mie - Theorie einen Weg gefunden, kontinuierlich die Größe des Tropfens und seinen Brechungsindex unter atmosphärischen Bedingungen zu vermessen. Zusammen mit der Messung der spezifischen Ladung lassen sich damit drei Parameter mit hoher Präzision bestimmen, mit denen atmosphärische Prozesse in gezielten Experimenten untersucht werden können. In dieser Arbeit wird u.a. der Einfluß der Ladung auf das Verdampfungsverhalten von Tropfen untersucht. Für diese Experimente ist auch die Messung von dem Brechungsindex wichtig, da der Durchmesser eines Tropfens sich mit der Theorie der Mie - Streuung nicht unabhängig von dem Brechungsindex ermitteln läßt. Die Dynamik von Gefrierprozessen ist ebenfalls stark von der Größe der Tropfen abhängig. Daher wird auch für diese Experimente die Größe der Tropfen ermittelt. Ein wichtiger Prozeß zum Verständnis von heterogenen chemischen Reaktion ist die Gasaufnahme in ein Tropfen. Mit der Bestimmung des Wachstums eines Tropfens während der Gasaufnahme läßt sich die Dynamik dieses Prozesses untersuchen²⁵.

7.1 Das optische System

Information über die Größe des Tropfens und den Brechungsindex der Flüssigkeit findet sich in der Winkelverteilung des Streulichtes (siehe Kap. 4.4). Daher haben wir einen Aufbau verwirklicht, mit dem sich das Streulicht in einem Winkelbereich von

²⁵ Siehe hierzu die Doktorarbeit von M. Schwell (1998).

80° bis 100° (Streuwinkel ϑ) mit einer Videokamera aufzeichnen läßt. Eine Skizze des Strahlenganges ist in der folgenden Abbildung dargestellt:

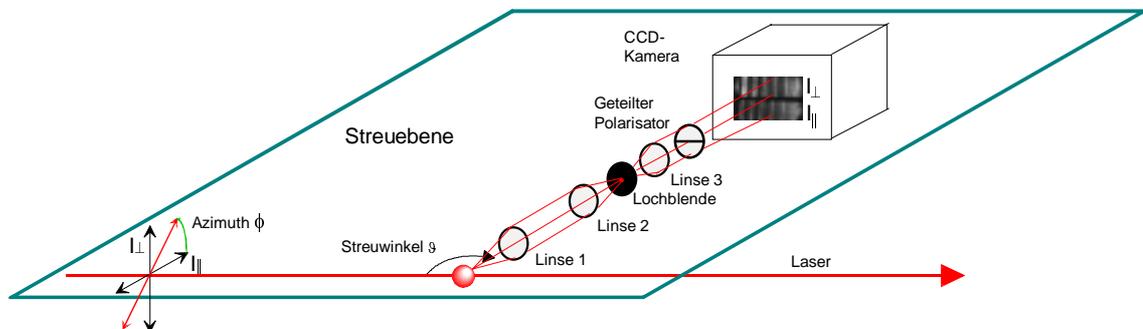


Abbildung 17: Skizze für die abbildende Optik und die Strahlgeometrie.

Das von dem Tropfen gestreute Laserlicht wird mit einer ersten Linse parallelisiert. Diese Linse 1 ist an der Mittelelektrode der Falle angebracht und bestimmt den Abbildungsmaßstab. Das parallelisierte Licht durchquert die Fenster der beiden Kammern. Ein Raumfilter (bestehend aus Linse zwei und drei und der Lochblende) läßt nur das Streulicht vom Tropfen hindurch. Alle Linsen sind Achromaten, um die sphärische Aberration zu verringern. Das nun wieder parallelisierte Licht wird durch einen geteilten Polarisator geschickt, der in der oberen Hälfte die senkrechte Polarisation hindurch läßt und in der unteren Hälfte die parallele Polarisation. Da sich bei kleinen Änderungen des Azimuth - Winkels φ das Streulicht bei flüssigen Tropfen nicht ändert, verliert man durch diese Teilung keine Information. Die von der Kamera aufgezeichnete Winkelverteilung ist für ein Tropfen mit einem Durchmesser von etwa $70\ \mu\text{m}$ in Abbildung 18 dargestellt. Die Winkelverteilung des Streulichtes zeigt ein regelmäßiges Muster von Streifen mit einer charakteristischen Intensitätsverteilung. Sie verändert sich stark mit einer Änderung der Größe des Tropfens. Eine solche Streulichtverteilung kann mit Hilfe der geometrischen Optik (siehe Kap. 4.5) erklärt werden. Das Intensitätsmuster entsteht durch Interferenz von verschiedenen Teilstrahlen, die an der Grenzfläche des Tropfens reflektiert werden. Um die Größe des Tropfens und den Brechungsindex der Flüssigkeit zu bestimmen, wird aus dem aufgezeichneten Streubild die Intensitätsverteilungen beider Polarisationen ermittelt. Ein Programm vergleicht daraufhin die Verteilungen mit theoretisch errechneten Intensitätsverteilungen bei bestimmter Wahl von Größe und Brechungsindex. Diese Parameter werden solange variiert, bis eine Übereinstimmung gefunden ist.

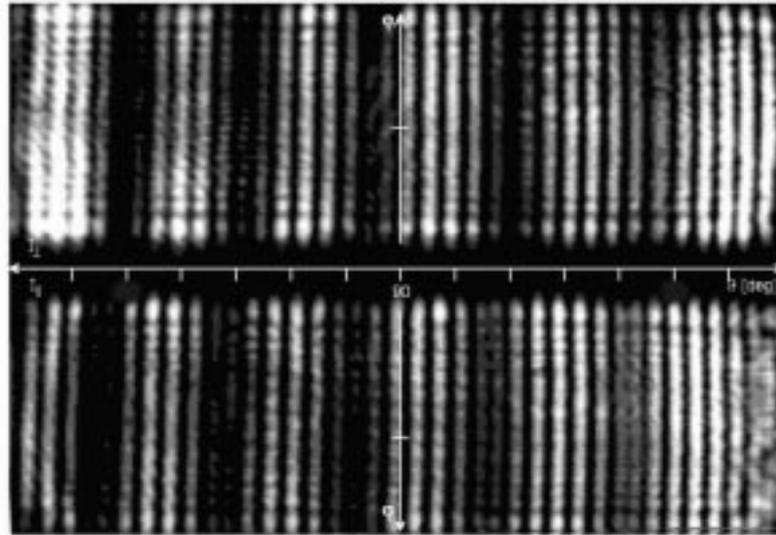


Abbildung 18: Abbildung des Streulichtes auf der Kamera.

Nicht immer ist die Zuordnung eines Streubildes zu einem Wertepaar von Größe und Brechungsindex eindeutig. Werden beide Polarisierungen zum Vergleich hinzugezogen, gelingt jedoch eine eindeutige Zuordnung fast immer. Wie die Aufnahme und Digitalisierung der Streubilder im Experiment durchgeführt wird, ist in dem nächsten Kapitel beschrieben. Ein Vergleich zwischen Theorie und Experiment läßt sich allerdings nur dann durchführen, wenn auch der Winkelbereich der aufgezeichneten Winkelverteilung sehr exakt bekannt ist. Wie es gelingt, den Winkelbereich zu bestimmen, wird in den darauf folgenden Kapiteln beschrieben.

7.2 Digitalisieren der Videosequenzen

Das Kamerabild ist ein schwarz - weiß Bild im Video PAL Format von 768 x 576 Punkten, wobei die Streuintensität für jeden Punkt einem Intensitätswert auf einer Skala von 256 Werten entspricht. Durch die Kamera ist die Zeitauflösung der Beobachtung begrenzt. Es werden 25 Bilder pro Sekunde aufgenommen. Die Winkelauflösung ist durch die Zahl der Kameraspalten gegeben. Bei einem Winkelbereich von etwa 20° und 768 Spalten entspricht sie etwa 0.02° . Das Kamerasignal wird mit einem VHS- Videorecorder aufgezeichnet. Bereiche der Aufnahme, die analysiert werden sollen, werden später digitalisiert. Dafür ist für eine Elektronik zur Bildverarbeitung vorgesehen, die speziell programmiert wurde²⁶. Das Programm schneidet aus dem Streubild (siehe Abbildung 18) zwei Bereiche heraus. Jeder dieser

²⁶ Siehe auch die Diplomarbeit von Inez Weidinger, FB Physik, FU Berlin (1998).

Bereiche schließt den vollen Winkelbereich für die Winkel ϑ und φ für die jeweilige Polarisation ein. Beide Bereiche werden dann über den Winkel φ integriert, und für jeden Bereich die Intensität über die Spaltennummer des Bildes abgespeichert. Durch dieses Verfahren läßt sich die anfallende Datenmenge stark reduzieren, ohne wichtige Information zu verlieren. Es fehlt jetzt nur noch die Kenntnis des aufgenommenen Winkelbereichs, um die Spektren mit der Theorie vergleichen zu können.

7.3 Bestimmung der 90° - Stelle

Um den Winkelbereich zu bestimmen, der auf die Kamerabild abgebildet wird, werden zwei Parameter bestimmt. Ein Parameter ist die Spalte des Kamerabildes, auf die das Licht unter genau 90° auftrifft, die 90° Stelle. Als zweiter Parameter dient der Winkelbereich, der von der Kamera erfaßt wird. Die Mie - Streuung besitzt eine Eigenschaft, durch die sich die 90° Stelle mit der Genauigkeit von einer Kameraspalte bestimmen läßt. Dazu wird eine Messung eines verdampfenden Tropfens vorgenommen und die Zeitreihe ermittelt. Eine Zeitreihe nennen wir den Graphen der theoretischen Streuintensität bei festem Winkel als Funktion des Durchmessers (*siehe Kap. 4.5*). Die nächste Abbildung zeigt die Streuintensitäten in der parallelen Polarisation für einen Durchmesser von 40 μm bis 50 μm bei drei festen Winkeln.

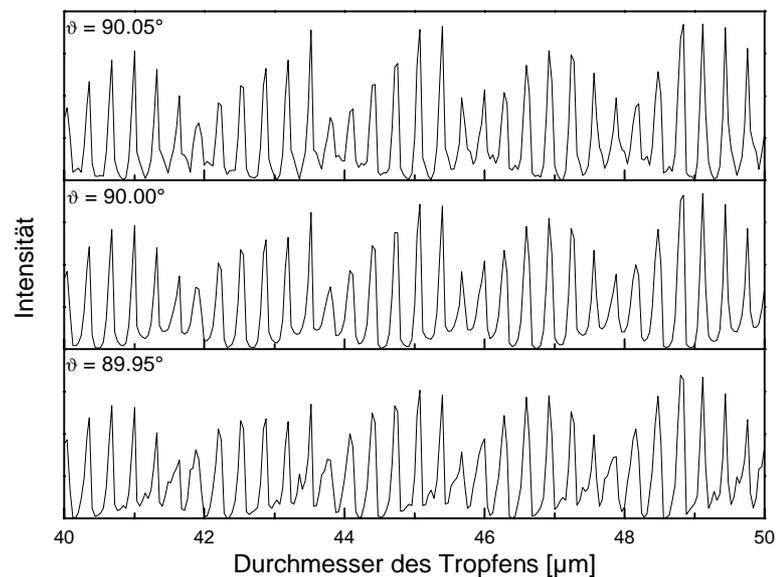


Abbildung 19: Berechnete Streuintensität in der parallelen Polarisation für drei feste Winkel, der Brechungsindex beträgt 1,428.

Zu erkennen sind die Resonanzen der Mie - Streuung. Unter genau 90.00° (mittlerer Graph) verschwinden die kleinen Nebenmaxima, die schon bei 0.05° neben den 90° klar zu erkennen sind. Dieser Sachverhalt läßt sich mit der Mie - Theorie erklären, da nur unter 90° für alle Größen die Resonanzen der transversal magnetischen Moden (TM) verschwinden. Die Resonanzen können jeweils einer Polstelle einem der beiden Streukoeffizienten a_n und b_n zugeordnet werden (siehe Kap. 4.1). Die Stellen, die den Polstellen der Koeffizienten a_n entsprechen, werden TM - Moden genannt und diejenigen, die den Koeffizienten b_n entsprechen, heißen TE - Moden. In Abhängigkeit ihrer Moden treten Resonanzen nur bei bestimmten Winkeln auf. Bei 90° Streuwinkel können lediglich die TE - Moden auftreten und somit verschwindet dort jedes zweite Maximum²⁷. Um die Kameraspalte der 90° Streuung zu finden, wird die Lichtstreuung eines verdampfenden Tropfens aus Glykol aufgenommen. Während des Verdampfens verringert sich der Durchmesser des Tropfens von $90\ \mu\text{m}$ auf $20\ \mu\text{m}$. Dann wird die Streuintensität einer jeden Kameraspalte untersucht. Mit dem Kriterium der fehlenden zweiten Resonanz läßt sich so leicht die Spalte bestimmen, auf die das Streulicht unter 90° fällt. In Abbildung 6 (Kap. 4.5) ist eine gemessene Zeitreihe eines verdampfenden Tropfens unter 90° in der parallelen Polarisierung zu sehen. Mit einem für diese Analyse geschriebenen Programm, das die Zeitreihen für beliebige Kameraspalten darstellt, läßt sich die Suche schnell durchführen.

7.4 Bestimmung des Abbildungsmaßstabes

Der Winkelbereich wird aus der Abbildungsgeometrie gewonnen. Zwischen dem Tropfen in der Falle und der ersten Linse (Linse 1 in Abbildung 17) befindet sich ein Loch in der Fallenelektrode, dessen Öffnung den Winkelbereich bestimmt. Er beträgt in der Horizontalen $\Delta\vartheta = 22,6^\circ$. Mit der Kamera läßt sich der Abbildungsbereich allerdings wegen der Streifenstruktur der Streubilder schlecht bestimmen. Wir addieren daher viele Streubilder, die während des Verdampfens eines Tropfens aufgenommen werden. Dann läßt sich der Rand der Abbildung klar erkennen. Aus der Anzahl der Kameraspalten, auf die das Streubild abgebildet wird, und dem Winkelbereich der Abbildung läßt sich dann der Abbildungsmaßstab ermitteln. Bei einer Abbildung auf 700 Spalten der Kamera beträgt er $0,032^\circ$ pro Kameraspalte.

²⁷ Ray et al. (1991).

7.5 Größe und Brechungsindexbestimmung

Die Winkelverteilung des Streulichtes reagiert sehr empfindlich auf eine Veränderung des Brechungsindex oder der Größe. In dem erfaßten Winkelbereich und bei einem Durchmesser D des Tropfens zwischen $20\ \mu\text{m}$ und $100\ \mu\text{m}$, ist eine Änderung im Durchmesser von nur $20\ \text{nm}$ im Streubild erkennbar. Ebenso eine Veränderung des Brechungsindex um $0,0005$. Beide Parameter sind jedoch nicht völlig unabhängig voneinander, so daß eine kleine Größenänderung durch eine Änderung im Brechungsindex n korrigiert werden kann. Die Auswertung eines einzelnen Streubildes kann daher nur mit einer Auflösung von $\Delta D = \pm 50\ \text{nm}$ und $\Delta n = \pm 0,002$ erfolgen. Diese Genauigkeit läßt sich steigern, wenn das Tröpfchen durch Verdampfung oder Kondensation seine Größe und eventuell auch den Brechungsindex ändert. Es erfüllt dann immer wieder die Resonanzbedingung (siehe Kap. 4.5). In der Nähe einer Resonanz reagieren die Winkelverteilungen viel empfindlicher auf eine Änderung der Parameter der Mie - Streuung. Dort können sie mit hoher Präzision bestimmt werden²⁷. Die Auswertung der gemessenen Winkelverteilungen erfolgt in verschiedenen Schritten. Nach jedem Öffnen der Apparatur wird der Abbildungsmaßstab und die 90° Stelle, wie oben beschrieben, neu bestimmt. Dann lassen sich die gemessenen Winkelverteilungen mit den Berechneten vergleichen. Ein großes Problem bei einem solchen Vergleich liegt darin begründet, daß sich der Abbildungsmaßstab und die 90° Stelle verändern, wenn sich der Tropfen nur leicht aus der Fallenmitte bewegt. Bei einem Durchmesser von $70\ \mu\text{m}$ muß der Tropfen seine Position auf $3\ \mu\text{m}$ genau einhalten, sonst führt ein Vergleich mit der Theorie zu falschen Ergebnissen.

Die Präzision der hier beschriebenen Auswertung der Winkelverteilung basiert auf einer sehr genauen Speicherung der Tropfen in der Fallenmitte. Kleinste Turbulenzen, die durch Temperaturgradienten in der Nähe der Falle auftreten, können den Tropfen aus dem Zentrum heraus bewegen. Eine schwierige Aufgabe in dem beschriebenen Aufbau ist daher, trotz starker Temperaturdifferenzen zwischen der Spritze und der Falle diese Winde durch eine geeignete thermische Abschirmung zu minimieren. Zu diesem Zweck wurde ein spezielles Gehäuse um die Falle konstruiert, das diese Aufgabe zufriedenstellend erfüllt (siehe Kap. 5.4). Um den Vergleich der gemessenen Winkelverteilung mit den theoretischen Berechnungen durchführen zu können, werden beide Spektren auf die gleiche Anzahl von Werten interpoliert und die Korrelation berechnet.

Zur Berechnung der Winkelverteilungen der Mie - Streuung wird ein Programm verwendet, das in der Sprache „c“ geschrieben ist und von Nils Damaschke stammt²⁸. Es wurde durch Vergleich mit bekannten Mie - Theorie - Programmen getestet²⁹. Um den Durchmesser und Brechungsindex für ein Streubild zu bestimmen, werden in festen Abständen beider Parameter Winkelverteilungen für beide Polarisierungen berechnet und mit den Gemessenen verglichen. Aus den beiden Korrelationen wird der Mittelwert berechnet. Die Parameter, welche die beste Korrelationen zeigen, sind der zu dem Streubild gehörende Brechungsindex und Größe. Damit die Berechnung nicht zu lange dauert, wird der Größenbereich grob vorbestimmt, indem in einem ersten Vergleich nur der Durchmesser verändert wird. Der Größenbereich, bei dem die Korrelationen einen bestimmten Wert überschreiten, wird dann nach der besten Korrelation durchsucht. Die nächste Abbildung zeigt die Analyse eines stark unterkühlten Tropfens aus Schwefelsäure.

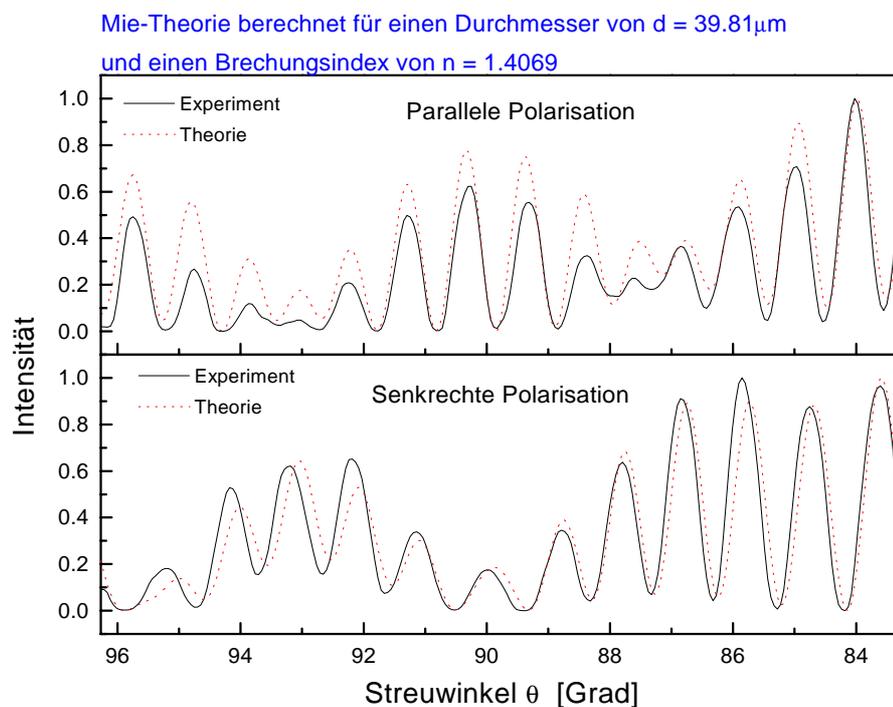


Abbildung 20: Mie Streuung eines Tropfens aus 45 wt.% Schwefelsäure bei 215 K.

²⁸ Nils Damaschke (1995), Universität Rostock, FB Elektrotechnik, Albert-Einstein-Str.2, 18051 Rostock, Germany.

²⁹ Die Programme sind in Bohren et al. (1983) zu finden.

Der Vergleich mit der Mie Theorie zeigt, daß der Tropfen einen Durchmesser von $d = (39,81 \pm 0,005) \mu\text{m}$ hat. Der Brechungsindex beträgt $n = (1,407 \pm 0,002)$. Soll für einen ganzen Film einer Streulichtmessung die Größe und der Brechungsindex bestimmt werden, so werden die Parameter erst einmal für das erste Streubild nach der oben beschriebenen Methode ermittelt. Für das darauffolgende Bild werden diese Werte für die Berechnung der Korrelationen in einem kleinen Intervall um diese Startparameter herum verwendet. Auf diese Weise wird von Bild zu Bild verfahren, bis die Parameter für den gesamten Film bestimmt worden sind. Da sich Größe und Brechungsindex nur langsam ändern, erhöht eine Interpolation zwischen den Werten die Genauigkeit der Analyse. Für beide Anwendungen sind im Laufe dieser Arbeit Programme geschrieben worden, die das Verfahren automatisieren. Ein Beispiel für eine Messung an einem verdampfenden Schwefelsäuretropfen zeigt die nächste Abbildung.

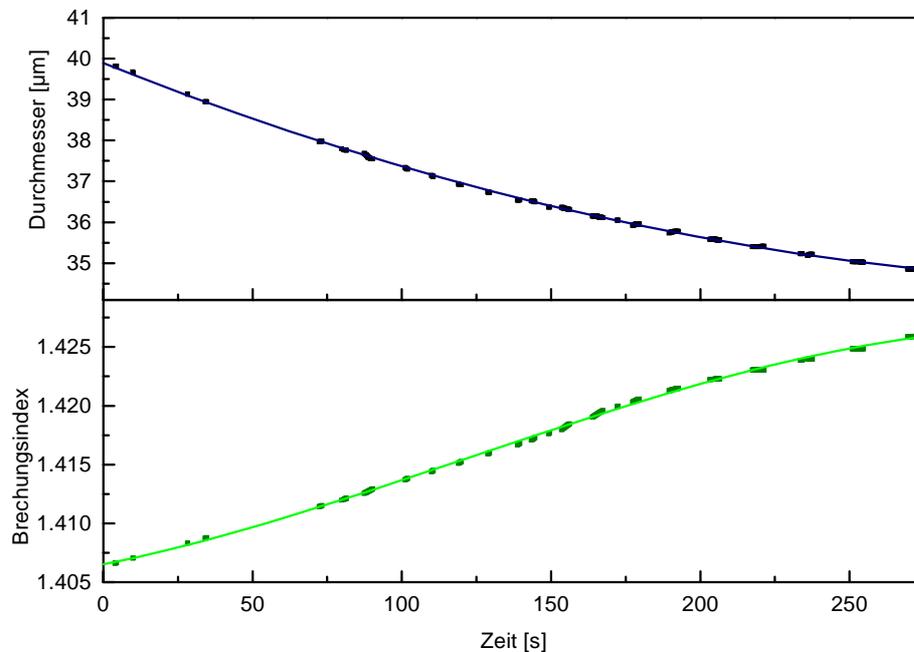


Abbildung 21: Bestimmung von Brechungsindex und Größe während des Verdampfens eines unterkühlten Tropfens aus 30 wt.% Schwefelsäure³⁰. Der Tropfen befindet sich in einer Stickstoffatmosphäre bei einem Druck von 250 mbar und einer Temperatur von 220,1 K. Die durchgezogenen Linien sind eine Interpolation an die Meßwerte.

Während des Verdampfungsprozesses nimmt der Durchmesser ab. Da der Wasseranteil in dem Tropfen weitaus flüchtiger ist als die Schwefelsäure, konzentriert

³⁰ Vergl. auch die Doktorarbeit von Martin Schwell, FU - Berlin (1998) und die Diplomarbeit von Inez Weidinger, FU - Berlin (1998).

sich die Flüssigkeit im Tropfen auf. Daher nimmt der Brechungsindex mit der Zeit zu. Das Teilchen bewegte sich etwas im Zentrum der Falle durch thermisch bedingte Strömungen. Die Auswertung der Streuintensitäten konnte nur dann durchgeführt werden, wenn sich der Tropfen exakt in der Mitte der Falle befand. Durch eine Interpolation der fehlenden Werte kann die Dynamik des Prozesses gut nachvollzogen werden. Die Messung des Brechungsindex an derart unterkühlten Flüssigkeiten kann zum Vergleich mit Daten aus LIDAR - Messungen³¹ in der Stratosphäre herangezogen werden, um auf die Zusammensetzung von flüssigen PSC³² zu schließen. Sie kann auch dazu dienen, die Gasaufnahme aus der umgebenden Atmosphäre zu analysieren.

7.6 Schnelle Bestimmung der Tropfengröße

Oftmals ist eine schnelle Bestimmung der Tropfengröße notwendig, wenn viele Tropfen vermessen werden müssen, wie dies bei den Gefriermessungen mit hoher Statistik erfolgt.

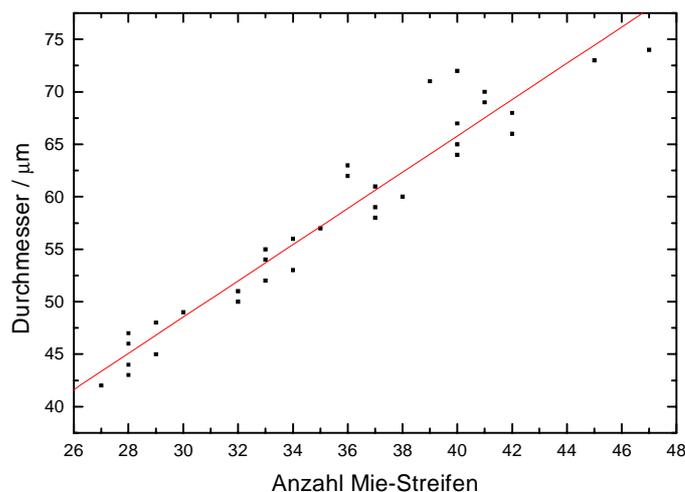


Abbildung 22: Zusammenhang zwischen der Anzahl der Streifen und dem Durchmesser des Tropfens. Der Brechungsindex beträgt $n = 1,37$.

Die Winkelverteilung des gemessenen Streulichtes kann mit einem Monitor betrachtet werden. Eine Durchmesserbestimmung läßt sich mit einem Fehler von $\pm 3 \mu\text{m}$ alleine

³¹ Lidar steht für Light Detection and Ranging. Mit Hilfe der Rückstreuung von Laserlicht verschiedener Wellenlängen kann der Brechungsindex von flüssigen Tropfen in der Atmosphäre bestimmt werden.

³² PSC steht für Polar Stratospheric Clouds, polare stratosphärische Wolken.

durch das Abzählen der Streifen (siehe Abbildung 18) der Winkelverteilung des Streulichtes erzielen. Wie die Abbildung 22 zeigt, ist die Anzahl der Streifen in einem weiten Größenbereich proportional zu dem Durchmesser des Tropfens. Eine Änderung des Brechungsindex der Flüssigkeit führt nur zu kleinen Abweichungen innerhalb des Fehlers der Größenbestimmung. Diese Art der Größenbestimmung wurde meist benutzt, um bei den Gefriermessungen den Durchmesser der Tropfen zu ermitteln.