

6.1 Das Herzstück der Apparatur

6.1.1 Historie und konstruktive Vorgaben

Die verwendete Meßapparatur wurde im Rahmen dieser Arbeit komplett entwickelt und aufgebaut. Bei der Konzeption der Apparatur waren verschiedene Forderungen zu berücksichtigen:

- Die Falle sollte kühlbar sein auf genügend tiefe Temperaturen, d. h., auf wenigstens -50 °C , so daß sich auch die Nukleation von Flüssigkeiten beobachten läßt, deren Gefrierpunkt niedrig liegt bzw. die sich sehr weit unterkühlen lassen.
- Zur Bestimmung von Nukleationsraten ist eine vielfache Wiederholung des Experiments erforderlich. Deshalb sollte der Betrieb der Apparatur möglichst wenig störanfällig sein. Dies betrifft insbesondere die Reproduzierbarkeit des Tröpfcheneinschusses in die gekühlte Falle.
- Nukleationsraten sind extrem temperaturabhängig. Deshalb kommt es darauf an, in der Falle möglichst wohldefinierte Temperaturverhältnisse aufrechtzuerhalten.

Eine kühlbare elektrodynamische Falle ist unter anderem bereits von *Krämer, Schwell* und *Leisner* [Kräm98, Schw98, Kräm99] gebaut und zur Messung von Nukleationsraten eingesetzt worden. Die dort gewonnenen Erfahrungen konnten beim Bau der hier beschriebenen Apparatur berücksichtigt werden und führten zu einer Reihe von Verbesserungen.

Die Vorgängerversion (die sogenannte „dritte Generation“) war im Unterschied zur hier beschriebenen verbesserten Variante weniger kompakt, insgesamt größer und umfaßte ein deutlich größeres Innenvolumen. Die Kühlung der Falle erfolgte konstruktiv bedingt nicht flächig, sondern eher lokalisiert. Infolgedessen entstanden im Falleninnenraum erhebliche Temperaturgradienten, die zum Auftreten von Gasturbulenzen führten.

Der Tröpfcheneinschuß erfolgte seitlich. Der Tropfengenerator („Spritze“) mußte dazu direkt in die Falle eingeführt und beheizt werden, um das Einfrieren der Flüssigkeit zu verhindern. Man kann sich leicht vorstellen, daß hierbei in der Praxis erhebliche Probleme auftraten. So förderte der beheizte Tropfengenerator zusätzlich die Entstehung von Temperaturgradienten und Turbulenzen. Abgesehen davon ist die Spritze in ihrer Funktion äußerst empfindlich und die Gefahr ist groß, daß die Spritze nach dem Einführen in die Falle und dem Herunterkühlen nicht mehr funktioniert, obwohl ihre Funktion außerhalb der Falle überprüft wurde.

Um die angedeuteten experimentellen Probleme zu beseitigen oder zumindest zu verringern, wurde bei der „vierten Generation“ auf ein kompaktes Design mit kleinem Innenvolumen Wert gelegt und die Kühlung mit dem Ziel möglichst isothermer Verhältnisse in der Falle konzipiert. Darüber hinaus sollte die Spritze möglichst außerhalb der Falle angeordnet und auf Raumtempe-

ratur gehalten werden. Das Tröpfchen würde dann durch einen Flugkanal in die Falle gelangen.

Zunächst war vorgesehen, die Beobachtung des Falleninneren sowohl von oben als auch unten zu ermöglichen. Zusätzlich sollte die Apparatur flach genug sein, um den Betrieb auf dem Objektisch eines Mikroskops zu gewährleisten. Deshalb wurde zuerst der Einschub des Tröpfchens in horizontaler Richtung von der Seite aus favorisiert und es wurden in dieser Richtung erhebliche konstruktive Anstrengungen unternommen. Um die Ablenkung der Flugbahn des Tröpfchens im Schwerfeld der Erde zu kompensieren, wurde das Flugrohr mit Kondensatorplatten versehen. Das Tröpfchen sollte dann durch passend angelegte Spannungen regelrecht in die Falle dirigiert werden. Zusätzlich wurde ein sogenannter Shutter („Schließer“) konstruiert, der das Flugrohr nach außen hin abschließen und nur kurz öffnen sollte, um das Tröpfchen passieren zu lassen. Obwohl das System im Versuchsstadium kurzzeitig zum Funktionieren gebracht werden konnte, zeichnete sich doch ab, daß dieser Ansatz in der Praxis zu großen Problemen, insbesondere mit der dauerhaft zuverlässigen Funktion, führen würde. Außerdem erwies es sich als sehr schwierig, das Tröpfchen beim seitlichen Einschub in der Falle überhaupt zu fangen.

Deshalb wurde schließlich das Konzept dahingehend geändert, daß das Tröpfchen die Falle im freien Fall durch ein senkrecht fallendes Rohr von oben her erreicht. Dies hat nicht nur den Vorteil, daß für eine Flugbahnkorrektur keinerlei Vorkehrungen getroffen werden müssen, sondern es kann auch auf einen Shutter verzichtet werden. Die Gefahr von Turbulenzen in der Falle ist gering, da die Temperatur in der Gasphase vom Fallzentrum durch das Fallrohr zur Außenwelt hin kontinuierlich zunimmt und damit eine stabile Schichtung von wärmerem Gas geringerer Dichte über kaltem Gas hoher Dichte vorliegt.

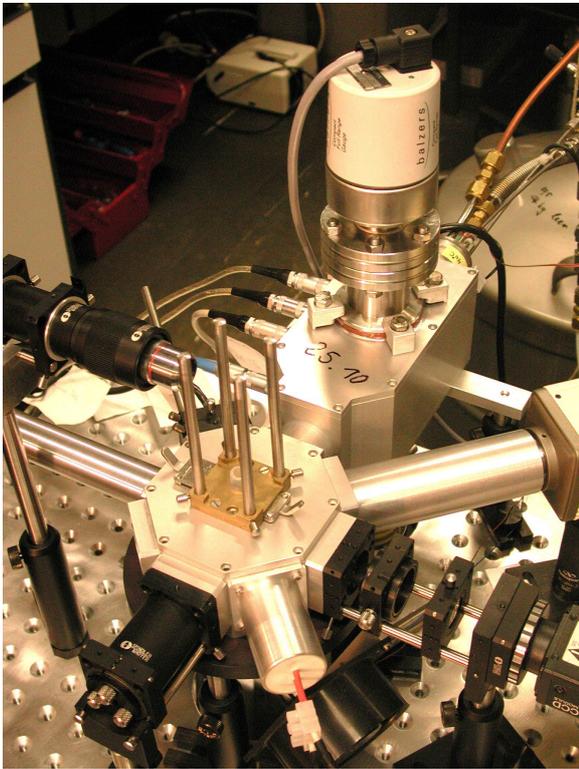
6.1.2 Der mechanische Aufbau

Die Abbildungen 10.1 und 10.2 im Anhang geben einen Überblick über den mechanischen Aufbau der Apparatur.

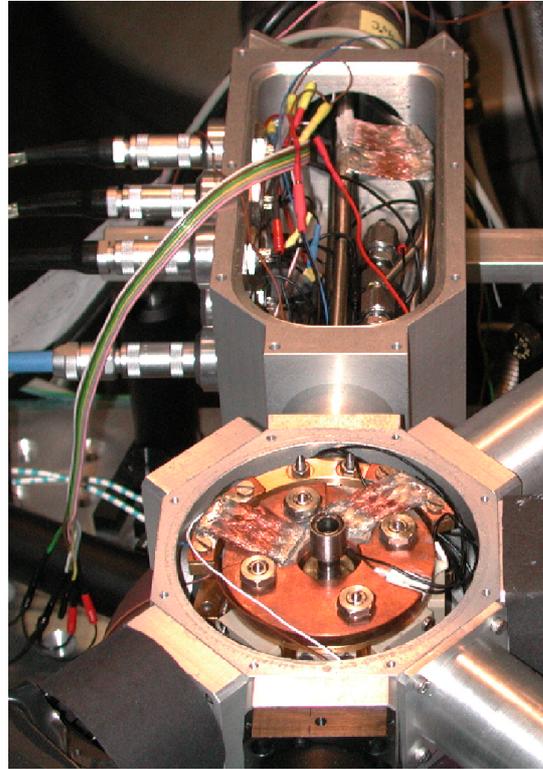
Wenn die Falle auf -40 °C oder kälter abgekühlt werden soll, ist eine gute thermische Isolierung der Falle gegenüber ihrer Umgebung erforderlich. Dies ist nicht in erster Linie eine Frage der benötigten Kühlleistung, sondern es muß verhindert werden, daß die Apparatur außen durch sich niederschlagende Luftfeuchtigkeit vereist. Dadurch würden die optischen Fenster und Linsen verdeckt und eine Beobachtung des Falleninneren wäre unmöglich.

Die thermische Isolierung wird mit Hilfe eines Vakuums realisiert, welches die Falle allseitig umgibt. Da die Lichtwege und vor allem die Fallstrecke des Tröpfchens klein sein sollten, wurde darauf geachtet, den Abstand zwischen der äußeren Vakuumkammer und der Falle im Innern möglichst gering zu halten. Andererseits erfordern die nötigen vakuumdichten elektrischen Durchführungen, der Vakuumpumpenanschluß sowie die Kühlmittelzufuhr ein Mindestmaß an Raum. Dieser Platz wird durch die sogenannte „Anschlußbox“ zur

Verfügung gestellt (siehe Abb. 10.1 im Anhang und Abb. 6.2(b)). Gleichzeitig erfolgt hier der Anschluß der Turbopumpe sowie der Vakuummeßstelle.



(a)



(b)

Abb. 6.2: a) Blick auf die Apparatur, bestehend aus der achteckigen Vakuumkammer und der Anschlußbox. Auf dem Deckel der Anschlußbox ist die Druckmeßsonde angeflanscht. b) Blick auf die geöffnete Vakuumkammer mit geöffneter Anschlußbox.

Die Vakuumkammer besitzt genauso wie die Falle selbst die äußere Gestalt eines regelmäßigen Achtecks¹. Auf diese Weise entstehen acht Zugänge (Laborjargon: Ports) für optische Fenster, Linsen, Sensoren usw., von denen jedoch einer von der Anschlußbox belegt wird. Ein Paar gegenüberliegender Ports ist für das „Hindurchfädeln“ des Laserstrahls vorgesehen. Da wir das von dem Tröpfchen gestreute Licht beobachten und auswerten wollen, ist es unabdingbar, die Lichtstreuung an anderen Oberflächen im Innern der Falle so weit wie möglich zu reduzieren. In dieser Hinsicht erweist es sich als vor-

¹ annähernd D_{8h} -Symmetrie

teilhaft, die Lasereintritts- bzw. -austrittsfenster schräg anzuordnen und den Durchmesser der Durchgangsbohrungen in der Falle klein zu halten, so daß an der Glasoberfläche entstehende unvermeidbare Reflexe möglichst nicht das Falleninnere beeinträchtigen. Zusätzlich befindet sich auf der Unterseite sowohl der Vakuumkammer als auch der Falle ein Fenster, welches die Beleuchtung des Fallinneren durch eine Halogenlampe ermöglicht (siehe Abb. 10.2 im Anhang).

Der Fallengrundkörper, die Fallendeckel, die Mehrzahl der seitlichen Fallflansche sowie die beiden Heizplatten bestehen aus massivem Kupfer. Dieses Material wurde wegen seines besonders hohen Wärmeleitvermögens ausgewählt. Da die Wärmeleitung aus der Außenwelt über das Fallrohr zur Falle minimiert werden muß, wurde das Fallrohr² samt daran befindlichem Flansch aus Edelstahl gefertigt. Edelstahl besitzt für ein Metall eine verhältnismäßig kleine Wärmeleitfähigkeit. Die Vakuumkammer samt Anschlußbox besteht aus farblos eloxiertem Aluminium.

Um die schnell einsetzende Korrosion des Kupfers, vor allem unter der Einwirkung aggressiver Gase und Flüssigkeiten im Innern der Falle, zu unterdrücken, wurden der Fallkörper sowie alle kupfernen Zubehörteile galvanisch vergoldet. Wegen der bereits erwähnten Streulichtproblematik können die Oberflächen im Innern der Falle nicht im Zustand des blanken Metalls belassen werden. Dies würde eine zu hohe Hintergrundstreulichtintensität bewirken. Andererseits müssen alle Flächen, die eventuell von elektrisch geladenen Tröpfchen getroffen werden, wenigstens geringfügig elektrisch leitfähig sein, um ein Abfließen der Ladung zu ermöglichen. Sonst könnte die auf der Oberfläche verbleibende Tröpfchenladung das elektrische Feld im Innern der Falle unter Umständen so stark stören, daß die Tröpfchen nicht mehr genau im Zentrum der Falle gefangen würden. Eine geeignete Beschichtung der Metalloberflächen im Innern der Falle zu finden, die einerseits Licht genügend absorbiert, andererseits elektrisch leitend ist und obendrein auf der Unterlage gut haftet, erwies sich als nicht trivial. Der zunächst eingesetzte Anstrich bestand aus einem Lösemittel mit fein suspendiertem Graphitstaub ohne weiteres Bindemittel. Er erfüllte zwar die beiden erstgenannten Kriterien sehr gut, aber die Haftung auf der Unterlage erwies sich als nicht ausreichend. Am Boden der Falle hatte sich nach einiger Zeit so viel feiner Graphitstaub abgesetzt, daß eine leitfähige Verbindung zwischen der unteren Ringelektrode und dem Fallkörper entstand. Nach einer Reihe von Versuchen mit verschiedenen selbstgemischten Lacken erwies sich eine Mischung aus Graphitstaub und Zapon-Lack (etwa 1:1 bezüglich des Volumens) als die beste Variante.

Tröpfchen, die beim Einschub nicht gefangen werden, bzw. Tröpfchen, die z. B. nach dem Gefrieren kontrolliert aus der Falle geworfen werden, landen vor allem auf dem unteren Fallfenster. Die nach innen zeigende Seite die-

²Edelstahlrohr \varnothing außen 7 mm, Wandstärke 0.2 mm

ses Fensters aus Floatglas ist mit einer transparenten, elektrisch leitfähigen Beschichtung aus Indium-Zinn-Oxid (ITO) versehen und über die verwendete Indium-Dichtung mit dem geerdeten Fallengrundkörper elektrisch leitend verbunden.

Die vakuumdichte, auch für die anvisierten tieferen Temperaturen geeignete Ausführung der verhältnismäßig großen Zahl von Flanschverbindungen am Fallkörper erwies sich als schwierig. Die Abmessungen dieser Flansche sind derart klein, daß der Einsatz bewährter kommerzieller Metalldichtungen (z. B. Conflat-Dichtungen), welche die geforderte Temperaturbeständigkeit ohne weiteres erreicht hätten, ausschied. Auch ein Eigenbau von Metalldichtungen nach diesem Vorbild war nicht möglich, weil unter den Bedingungen der Miniaturisierung nicht die nötigen Anpreßdrücke erreicht worden wären. Die allermeisten für elastische Dichtungen (O-Ringe) verwendeten Materialien büßen ihre Elastizität und damit auch ihre dichtende Wirkung bei Temperaturen unter etwa -40 °C ein. Hier bilden die O-Ringe der Firma *Hutchinson*³ eine Ausnahme. Sie bestehen aus einem speziellen Silikon, sind bis -110 °C einsetzbar und wurden für die Dichtung des Fallrohrflansches verwendet. Für die Dichtung sämtlicher anderer Flansche kam Indium zum Einsatz. Das sehr weiche, in Form von Draht gelieferte Metall wurde in passenden Formen zu Dichtringen gepreßt, in die Dichtnuten eingelegt und abschließend durch die Flansche verpreßt. Die auf diese Weise präparierte Falle bestand einen Dichtigkeitstest bei 2 bar Überdruck im Innern und -80 °C . Für diesen Versuch wurde das Fallrohr durch ein aufgelötetes Blech verschlossen.

Der vakuumdichte Übergang vom Fallrohr zum Deckel der Vakuumkammer wird durch eine Gleitdichtung realisiert, die aus zwei O-Ringen besteht und den Ausgleich von Längenänderungen des Fallrohrs infolge der Abkühlung erlaubt. Mit Hilfe eines Absperrschiebers kann der Innenraum der Falle von der Umgebung vakuumdicht abgeschottet werden (siehe Abb. 10.2). Die Dichtungen an Anschlußbox und Vakuumkammer sind keiner Belastung durch tiefe Temperaturen ausgesetzt. Deshalb kommen hier gewöhnliche Viton-O-Ringe zum Einsatz.

Im Druckbereich zwischen einem Bar und 10^{-3} mbar fällt die Wärmeleitfähigkeit der Luft kontinuierlich ab. Bei Drücken unter 10^{-3} mbar verändert sie sich hingegen kaum noch. Um den angestrebten Enddruck von etwa 10^{-4} mbar auch beim Vorhandensein kleinerer Lecks zuverlässig zu erreichen, wurde ein zweistufiges Pumpensystem bestehend aus einer Drehschiebervakuumpumpe als Vorpumpe und einer Turbomolekularpumpe⁴ ge-

³ Basiselastomer: Silikon. Versprödungstemperatur: -110 °C . Hersteller: Deutsche Hutchinson GmbH, Industrie-Produkte, Technische Dichtungssysteme, Postfach 12 04 54, 68055 Mannheim.

wählt. Unter diesen Bedingungen wird ein Enddruck von etwa 10^{-5} mbar bis 10^{-6} mbar erreicht⁵. Im gekühlten Betrieb entfaltet der Kühlfinger zusätzlich die Wirkung einer Kryopumpe und der Enddruck sinkt weiter um etwa eine Größenordnung.

Die beiden zylindrischen Ringelektroden⁶ bestehen ebenfalls aus vergoldetem Kupfer, sind mit dem beschriebenen schwarzen Anstrich versehen und werden jeweils von einem sogenannten „Duschkopf“ aus PEEK⁷ gehalten (Siehe Abb. 10.2 auf Seite 185 und Abb. 6.4(b) auf Seite 88.). Ihr lichter Abstand beträgt 2.9 mm. Die elektrische Kontaktierung erfolgt jeweils über eine kleine Federblechzunge, die seitlich an der Elektrode anliegt und mit einem 1 mm starken Edelstahldraht punktverschweißt ist. Die beiden Drähte sind in dem Fallenflansch mit *Torr Seal*^{®8} vakuumdicht eingegossen und auf der Vakuumseite mit der Hochspannungszuleitung verbunden.

Eine weitere Funktion der „Duschköpfe“ besteht darin, einen möglichst zur Fallenachse symmetrischen, gleichmäßigen laminaren Gasstrom durch die Falle zu gewährleisten, wenn die Falle von außen mit Gas versorgt wird. Das Gas erreicht die Falle über eine Zuleitung aus Edelstahlrohr⁹, strömt in eine konzentrische Nut zwischen „Duschkopf“ und Fallenkörper und wird von dort durch die sternförmig angeordneten Überströmschlitze auf der Außenseite der „Duschköpfe“ ins Fallenninnere geleitet. Auf dieselbe Weise verläßt das Gas die Falle auf der anderen Seite (je nach Gasflußrichtung oben oder unten). Es wird durch ein weiteres Edelstahlrohr abgeführt (siehe Abb. 10.1 im Anhang). Beide Edelstahlrohre sind in den Fallenkörper eingelötet. Je nach Einsatzzweck kann das Gas (i. A. Stickstoff) vor dem Durchlaufen der Falle in verschiedenen Waschflaschen konditioniert werden (z. B. durch Trocknung, Anreicherung mit Wasserdampf usw.).

⁴ Balzers TPH 055

⁵ Der Enddruck ist abhängig vom Ausmaß winziger Lecks, die teilweise ein Eigenleben entwickeln und sich gelegentlich schließen und wieder öffnen.

⁶ \varnothing innen 10 mm, außen 14 mm, Dicke 1 mm

⁷ Polyetheretherketon

⁸ *Torr Seal*[®] ist eine lösungsmittelfreie Dichtmasse auf Zweikomponentenepoxidharzbasis speziell für die Anwendung im Vakuumbereich. Wir haben *Torr Seal*[®] an verschiedenen Stellen der Apparatur zur Abdichtung eingesetzt. Dabei hat es sich bei Temperaturen bis hinunter zu ca. -100 °C hervorragend bewährt. Bezugsquelle: Varian GmbH, Alsfelder Str. 6, Postfach 11 14 35, 64289 Darmstadt.

⁹ \varnothing 3 mm

6.1.3 Das Kühlsystem

Die zu messenden Nukleationsraten sind extrem temperaturabhängig. Bei Veränderung der Temperatur um ein Zehntel Kelvin ändert sich die Nukleationsrate von unterkühltem Wasser (-37 °C) um etwa 30 %. Deshalb kommt es darauf an, eine möglichst präzise Regelung der Temperatur in der Falle zu realisieren.

Wie beim Bau von Kryostaten allgemein üblich, wird die Kühlung der Falle mit einer konstanten Leistung betrieben. Diese Leistung reicht aus, um die Temperatur in verhältnismäßig kurzer Zeit bis unter den Sollwert abzusenken. Dem entgegen arbeitet eine elektrische Heizung, deren Leistung durch einen Temperaturregler so geregelt wird, daß die Abweichung zwischen Soll- und Istwert möglichst gering bleibt.

Die Kühlung der Falle erfolgt mit flüssigem Stickstoff. Dieser strömt unter der Wirkung seines eigenen Dampfdrucks aus einem gegenüber der Atmosphäre verschlossenen Dewargefäß¹⁰ durch ein vakuumisoliertes Heberrohr in den kupfernen Kühlfinger, welcher sich wenige Millimeter seitlich neben der Falle befindet (siehe Abb. 10.1 im Anhang). Hier verdampft der Stickstoff und verläßt anschließend die Apparatur über ein Edelstahlrohr. Dieses geht auf der Außenseite in ein langes, gewendelttes Kupferrohr über, an dessen Ende sich als Auslaß ein Nadelventil befindet. Auf dem Weg durch die Kupferwendel erwärmt sich das Stickstoffgas praktisch auf Raumtemperatur, so daß das Einfrieren des Ventils ausgeschlossen ist. Das gesamte Kühlsystem steht unter dem Dampfdruck des flüssigen Stickstoffs im Dewargefäß. Dieser Druck wird durch ein Überdruckventil auf einem Wert von 1.7 bar konstantgehalten. Der Strom des flüssigen Stickstoffs durch den Kühlfinger läßt sich über das Nadelventil am Auslaß sehr fein einstellen.

Der Fallenkörper steht auf Ober- und Unterseite in ganzflächigem Kontakt mit jeweils einer Heizplatte. Diese besteht aus einer Scheibe aus massivem Kupfer¹¹, in deren Unterseite eine Nut¹² derart gefräst wurde, daß die nach Abzug der nötigen Durchgangslöcher verbleibende Fläche möglichst gleichmäßig bedeckt wird. In diese Nut wurde ein edelstahlummantelter Heizdraht so eingelötet, daß das eine Ende des Drahtes elektrisch leitend mit der Cu-Scheibe verbunden ist. Das andere Ende ragt aus der Nut heraus und wird durch das Heizstromkabel kontaktiert. Auf diese Weise entsteht eine Parallelschaltung von oberem und unterem Heizwiderstand. Die Widerstände betragen jeweils 6 Ohm. Der Heizstrom wird durch den Temperaturregler geregelt und beträgt maximal 2 A pro Heizplatte.

¹⁰ Füllvolumen 50 l, Hersteller Messer Griesheim GmbH.

¹¹ Dicke 5.7 mm

¹² 2 mm tief, 1.5 mm breit

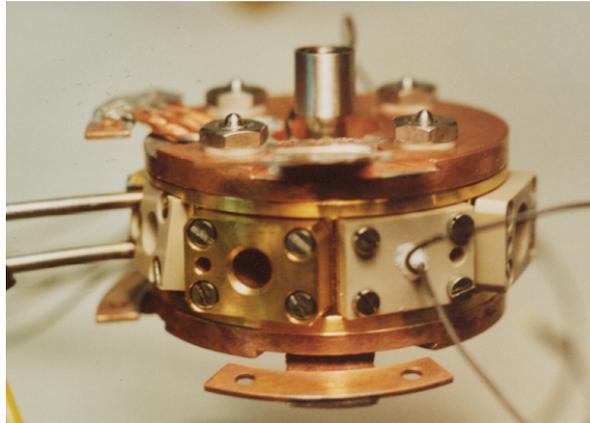


Abb. 6.3: Die fertig montierte Falle vor dem Einbau in die Vakuumkammer. Der Fallenkörper liegt sandwichartig zwischen den beiden Heizplatten. Das Paket wird durch vier Spezialbolzen zusammengehalten. Links im Bild ist die Gaszu- und Gasableitung zu sehen. Das Fallrohr ragt aus dem oberen Deckel der Falle.

Das Paket aus der Falle und den beiden Heizplatten wird durch vier Bolzen aus Edelstahl schlüssig zusammengehalten (siehe Abb. 6.3). Beim Entwurf der Bolzen wurde darauf geachtet, daß die Kontaktfläche zwischen ihnen und der Falle möglichst gering bleibt. An beiden Enden der Bolzen sind kleine Halbkugeloberflächen angedreht. Diese ruhen am unteren Ende auf kleinen Edelstahlzylindern, die mit passenden Kegelsenkungen versehen und im unteren Vakuumkammerdeckel eingelassen sind. Am oberen Ende drücken die Bolzen in kleine Silikonscheibchen. Durch die beschriebenen Maßnahmen wird die Wärmeleitung über die Bolzen zusätzlich minimiert und die Falle zuverlässig in ihrer Position gehalten.

Die beiden Heizplatten sind über jeweils zwei breite, aufgelötete Kupfer-Gewebebänder¹³ mit je einer Kühlgabel verbunden. Der Kühlfinger wird mit Hilfe zweier Bolzen zwischen den beiden Kühlgabeln eingespannt und steht mit diesen in festem, flächigen Kontakt. Die Gewebebänder sorgen einerseits für einen effizienten Wärmetransport von den wärmeren Heizplatten auf den kälteren Kühlfinger und verhindern andererseits durch ihre Flexibilität das Auftreten thermischer Spannungen in der Konstruktion (siehe Abb. 6.4(a)).

Die Falle ist mit mehreren Pt-100-Widerstandstemperrfühlern in verschiedenen Positionen versehen. Für die Messung der Temperatur unmittelbar in der Falle werden die beiden in Abb. 10.2 im Anhang gezeigten Sensoren verwendet. Der eine der beiden Sensoren ragt bis dicht vor die Ringelektroden in den Innenraum des Fallenkörpers hinein, während der zweite Sensor in einer engen Bohrung des kupfernen Flansches steckt und mit *Torr Seal*^{®14} versiegelt ist. Der letztere Sensor ist an den Temperaturregler angeschlossen. Zusätzlich sind der Kühlfinger und die beiden Heizplatten auf der Außenseite mit je einem Sensor versehen.

¹³ Querschnittsfläche 10 mm²

¹⁴ Siehe Fußnote Nr. 8 auf Seite 85.

Die an dem Gasphasen-Pt-100 gemessene Temperatur wird mit der Temperatur im Zentrum der Falle, also am Ort des Tröpfchens, identifiziert. Während der Messung strömt kein Gas durch die Falle. Deshalb sollte sich die Gasatmosphäre in der Falle praktisch im thermischen Gleichgewicht mit dem massiven Fallenkörper befinden. Versuche, diese Behauptung durch eine Messung der Temperatur direkt im Zentrum der Falle zu verifizieren, schlugen fehl, weil selbst bei haarfeinen Zuleitungen¹⁵ die Wärmeleitung von außen in den Temperatursensor jegliche Aussage unmöglich machte.

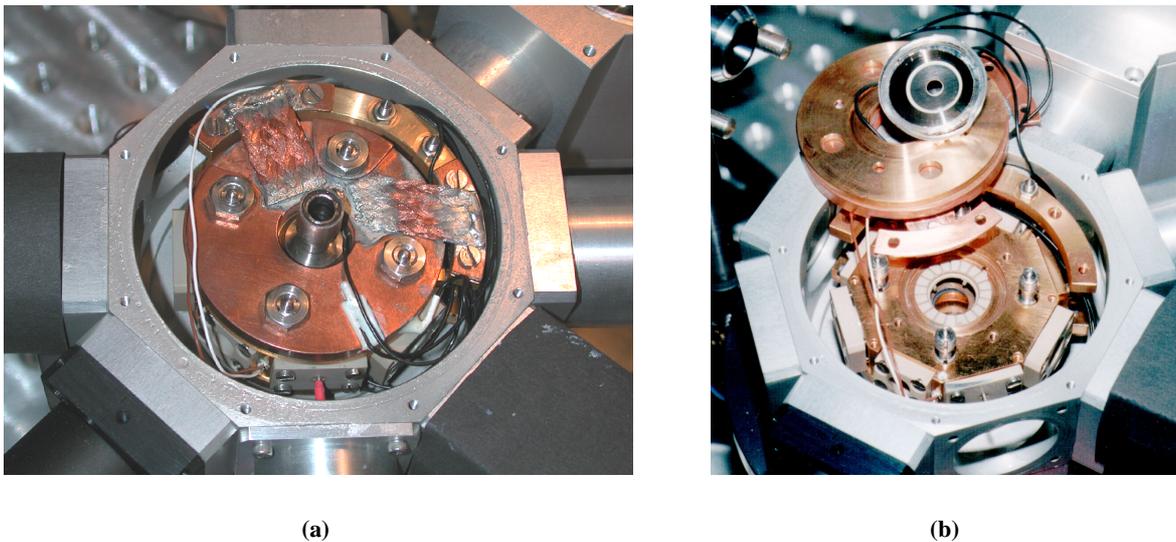


Abb. 6.4: Blick in die geöffnete Vakuumkammer. a) Die Falle ist geschlossen. Im Zentrum des Fallendeckels ragt das Fallrohr nach oben. Die halbmondförmige obere Kühlgabel mit den angelöteten Kupfergewebebändern ist zu sehen. b) Die obere Heizplatte, der obere Deckel der Falle sowie das Fallrohr wurden abgenommen. Im Innern der Falle sind der obere Duschkopf mit der oberen Ringelektrode zu sehen.

Für die Regelung des Heizstromes wird ein stetiger, selbstoptimierender PID-Regler¹⁶ verwendet. Allerdings führte die Selbstoptimierung zu einem ungünstigen Regelverhalten mit langer Einschwingzeit und ausgeprägten Regelschwingungen. Deshalb wurde die Selbstoptimierung abgeschaltet und die Bestimmung der PID-Parameter per Hand (semiempirisch) vorgenommen. Der Regler gibt eine Steuerspannung zwischen 0 und 10 V aus. Diese bildet das Eingangssignal für den nachgeschalteten Leistungsverstärker¹⁷, der die Ausgangsspannung des Reglers proportional in eine Heizspannung zwischen 0 und 12 V umsetzt. Die beiden Heizplatten entfalten unter diesen Bedingungen eine Maximalleistung von je 24 W.

¹⁵ Es wurden Kupferfäden von 18 μm Durchmesser eingesetzt.

¹⁶ Newport Omega CN77000. <http://www.omega.com>

¹⁷ Eigenbau der Elektronikwerkstatt am Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin.

Um Regelschwingungen zu minimieren und kurze Einschwingzeiten zu erreichen, darf der durch die Kühlung abgeführte Wärmestrom nicht zu klein sein. In der Praxis hat es sich bewährt, die Temperatur am Kühlfinger etwa 30 K unterhalb des Sollwertes zu halten. Ist der dafür notwendige Stickstoffstrom einmal gefunden und der Regler eingeschwingen, so variiert die Temperatur am Kühlfinger um maximal ± 0.1 K, während die Temperatur im Innern der Falle um maximal ± 0.05 K schwankt.

6.1.4 Kalibrierung der Temperatursensoren

In den Experimenten, die in dieser Arbeit beschrieben wurden, ist die Temperatur der einflußreichste Parameter. Deshalb kommt der Kalibrierung der Temperatursensoren eine ganz besondere Bedeutung zu. Die hochpräzise Temperaturmessung und Sensorkalibrierung ist eine anspruchsvolle experimentelle Aufgabe und erfordert einen beträchtlichen apparativen Aufwand [Childs00]. Dabei ist es wichtig, eine vernünftige Balance zwischen Aufwand und Nutzen zu finden.

Der Widerstand der verwendeten Pt-100-Sensoren hängt in dem verwendeten Temperaturintervall in guter Näherung linear von der Temperatur ab. Um eine höhere Genauigkeit zu erreichen, wird jedoch die tabellierte DIN-Kennlinie¹⁸ für Pt-100-Sensoren verwendet. An diese Daten wurde ein Polynom 9-ten Grades numerisch angepaßt¹⁹. Die tatsächliche Kennlinie $T(R)$ des individuellen Sensors kann von der DIN-Kennlinie abweichen

- durch Verschiebung der Kennlinie um einen konstanten Betrag nach oben oder unten,
- Verdrehung der Kennlinie,
- zusätzliche Abweichungen vom DIN-Polynom in kleineren Teilbereichen.

Während sich die ersten beiden Fehlerquellen durch Kalibrierung bei einigen wenigen wohldefinierten Fixpunkten gut korrigieren lassen, entzieht sich der letzte Punkt der Korrektur, wenn der Aufwand vertretbar bleiben soll. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführte Kalibrierung bestand in einer Anpassung des Kennlinienpolynoms durch Verschiebung und Drehung, so daß Übereinstimmung zwischen den Meßwerten und den tabellierten Temperaturen der Kalibrierbäder (siehe weiter unten) erzielt wurde.

¹⁸ Erhältlich z. B. unter <http://www.ephy-mess.de/daten/tdframe.htm>.

¹⁹ Methode der kleinsten Fehlerquadrate, Programm *Origin*.

Der Widerstand der Sensoren wird mit Hilfe elektronischer Brückenschaltungen²⁰ gemessen. Diese erzeugen eine Ausgangsspannung, die linear vom Eingangswiderstand abhängt. Zu diesem Zweck fließt durch den Pt-100-Widerstand ein kleiner, konstanter Strom von etwa 1 mA²¹. Dieser Strom darf einerseits nicht zu groß sein, um die Eigenerwärmung des Pt-100 infolge der am Widerstand umgesetzten Leistung vernachlässigbar zu halten. Andererseits sollte der Strom groß gegenüber dem immer vorhandenen elektronischen Rauschen sein. Die Ausgangsspannung der Brückenschaltungen wird über ein GPIB-Interface²² auf den Meßrechner übertragen, dort numerisch mit Hilfe des Kennlinienpolynoms in einen Temperaturwert umgewandelt und gespeichert. Bei der elektronischen Wandlung des Sensorwiderstandes in einen Meßwert im Speicher des Rechners können zusätzliche Fehler auftreten, die wahrscheinlich sogar noch größer sind als die Abweichung der individuellen Pt-100-Widerstände vom DIN-Verhalten. Deshalb wurde die Kalibrierung der Sensoren in genau der Konstellation vorgenommen, die auch später im Experiment vorlag. Dazu wurde der Fallenflansch mit den beiden Pt-100 (siehe Abb. 10.1 im Anhang) und den dazugehörigen elektrischen Anschlüssen so konstruiert, daß er unverändert aus- und eingebaut und – ohne die elektrischen Anschlüsse in irgendeiner Weise verändern zu müssen – in die Kalibrierbäder getaucht werden kann. Sämtliche Kalibrierungen wurden im betriebswarmen Zustand aller elektronischen Geräte durchgeführt.

In dem Temperaturbereich zwischen 0 °C und -40 °C gibt es nur einen leicht reproduzierbaren Temperaturfixpunkt, nämlich den Tripelpunkt des reinen Wassers. Zur Realisierung wurde eigens ein Tripelpunktgefäß hergestellt (siehe Abb. 6.5). Es besteht aus einem allseitig geschlossenen Glasgefäß, in welchem sich etwa 500 ml hochreines Wasser²³ befinden. Das Wasser wurde durch mehrfaches Einfrieren und Bepumpen im Vakuum von gelöster Luft befreit. Anschließend wurde das Glasgefäß so zugeschmolzen, daß über dem flüssigen Wasser ein mit Wasserdampf gefülltes Volumen von etwa 50 ml verbleibt. Ein zentral eingeschmolzenes, oben offenes Glasrohr enthält etwas Silikonöl zur besseren Wärmeübertragung und ermöglicht das Einführen des zu kalibrierenden Sensors. Durch Abkühlung in einem Thermostaten oder im Tiefkühlfach des Kühlschranks auf etwa -12 °C (Homogene Nukleation in dem hochreinen Wasser!) wird etwa die halbe Menge des flüssigen Wassers zum Erstarren gebracht. Anschließend wird ein Teil des Eises in der Umgebung des zentralen Röhrchens mit einem elektrischen Heizstab wieder geschmolzen. Auf diese Weise soll erreicht werden, daß um den zu kalibrieren-

²⁰ Einer der beiden Sensoren ist an den Regler Newport Omega CN77000 angeschlossen. Der zweite Sensor ist mit einem Gerät verbunden, das von Herrn H. Gattner, Elektronik-Werkstatt des Institutes für Chemie der Freien Universität Berlin, gebaut wurde.

²¹ In unserem Fall kommt die sogenannte *Vierleitermeßtechnik* zum Einsatz.

²² General Purpose Interface Bus. SR 245 Computer Interface der Firma Stanford Research Systems. Auflösung 13 bit (2.5 mV). Unter unseren Bedingungen ergibt sich damit eine Auflösung für die Temperaturmessung von 0.025 K.

²³ Das Wasser wurde in einer Quarzglasapparatur dreifach destilliert.

den Sensor herum möglichst beide Aggregatzustände des Wassers vorhanden sind. Das derart präparierte Tripelpunktgefäß wird in einem Thermostaten auf 0 °C gehalten. Unter diesen Bedingungen sollte die Temperatur am Ort des Sensors der Tripeltemperatur (0.01 °C) entsprechen.

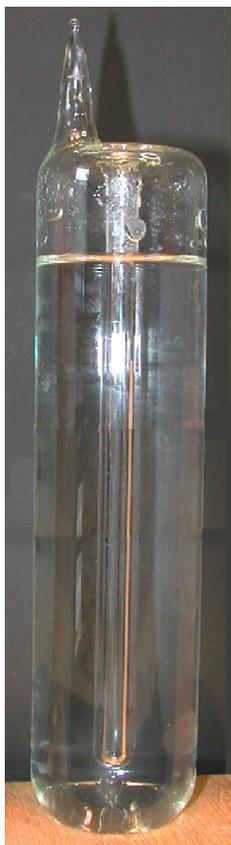


Abb. 6.5: Glasgefäß zur Darstellung des Tripelpunktes von Wasser.

Mit wesentlich geringerem Aufwand läßt sich in einem Kalibrierbad die Schmelztemperatur des Eises einstellen. Dazu wird ein geräumiges, offenes Dewar-Gefäß mit etwa 1 kg Wassereisgranulat und etwa 0.5 l destilliertem Wasser gefüllt. Das Eis wurde zuvor im Tiefkühlfach aus destilliertem Wasser bereitet. Nach genügend langer Wartezeit (mindestens 6 Stunden) und regelmäßigem Umrühren hat sich die Schmelztemperatur des Eises (0.00 °C) eingestellt.

Aller Erfahrung nach ist die mit der oben beschriebenen Tripelpunktmethode erreichbare Genauigkeit nicht höher als bei der Schmelzpunktvariante. Dies liegt vor allem daran, daß es experimentell äußerst schwierig ist, das Tripelpunktgefäß überhaupt ins thermische Gleichgewicht zu bringen. Deshalb wurde die Kalibrierung der Sensoren bevorzugt bei der Schmelztemperatur des Wassers vorgenommen.

Als zweiter Fixpunkt diente die Sublimationstemperatur des Kohlendioxids²⁴. Den Empfehlungen in der Literatur [CO₂-Subl] entsprechend wurde das Trockeneis mit einem Hammer pulverisiert und in 2-Propanol durch Rühren dispergiert. Die Abhängigkeit dieses Sublimationsgleichgewichts vom Außendruck (Luftdruck) ist nicht zu vernachlässigen. Deshalb wurde der Labordruck mit einem Barometer gemessen und die Sublimationstemperatur mit der in der Literatur [CO₂-Subl] angegebenen Formel korrigiert.

Wie bereits erwähnt, bestand die eigentliche Kalibrierung nicht in einem Abgleich der Brückenschaltung. Vielmehr wurden in dem Programm²⁵, welches die auf den Rechner übertragene Spannung in die Temperatur umrechnet, die Parameter in dem Polynom so verändert, daß das Polynom mit den beiden Fixpunkten zur Deckung kam. Dies entspricht einer Verschiebung bzw. Drehung der Pt-100-Kennlinie.

Die auf diese Weise vorgenommene Kalibrierung war bei wiederholtem Tauchen der Sensoren in verschiedene Temperaturbäder auch im Abstand von mehreren Tagen sehr gut reproduzierbar.

Unter den beschriebenen Bedingungen können wir die Temperatur mit einer Genauigkeit besser als $\pm 0.25\text{ K}$ angeben. Die Unsicherheit in der Registrierung relativer Temperaturänderungen ist wesentlich kleiner und beträgt nicht mehr als $\pm 0.025\text{ K}$.

²⁴ -78.51 °C bei 101325 Pa .

²⁵ Auch dieses Programm wurde in *LabVIEW* geschrieben.

6.1.5 Der optische Aufbau

Die Abbildungen 6.6 und 6.7 geben einen Überblick über die optischen Komponenten der Apparatur.

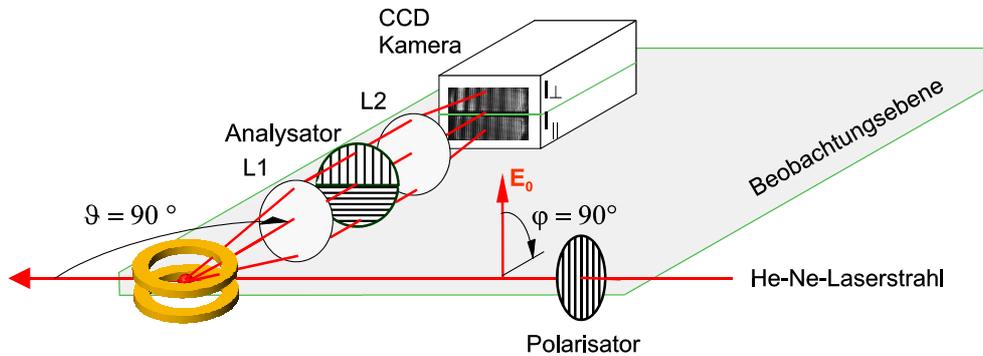


Abb. 6.6: Schematische Darstellung des optischen Aufbaus. Vergleiche auch Abb. 5.8 auf Seite 56.

Um überhaupt an eine Messung denken zu können, muß zunächst ein Tröpfchen *erzeugt* und in der Falle *gefangen* werden.

Im Abschnitt 6.2.1 (ab Seite 95) wird ausführlich geschildert, mit welchen praktischen Schwierigkeiten die Erzeugung der Tröpfchen verbunden ist. Der mühselig funktionsfähig eingestellte Tropfengenerator („Spritze“) sollte anschließend möglichst wenig bewegt werden. Deshalb ist es zweckmäßig, die Einstellung erst unmittelbar am Einsatzort an der Apparatur vorzunehmen. Die korrekte Funktion des Tropfengenerators läßt sich mit dem bloßen Auge nicht beurteilen. Statt dessen hat sich die Nutzung des Stroboskopeffekts bewährt (vgl. Abschnitt 6.2.1 und Abschnitt 6.3.2 auf Seite 124). Dazu wird die Düsen Spitze der Spritze mit einer Leuchtdiode (Punkt **f** in Abb. 6.7) angeblitzt und mit einer CCD-Kamera²⁶ (Punkt **e** in Abb. 6.7), die an einen Monitor angeschlossen ist, beobachtet.

Das Fangen des Tröpfchens in der Falle gestaltet sich mitunter schwierig, insbesondere dann, wenn man praktisch nicht sieht, ob das Tröpfchen die Falle überhaupt erreicht und wie es sich dort verhält. Um so zweckmäßiger ist es, das Innere der Falle mit Hilfe einer Videokamera (Punkt **g** in Abb. 6.7) beobachten zu können. Wegen der winzigen Größe der Tröpfchen sind diese auf dem Monitorbild nur zu erkennen, wenn das Innere der Falle sehr hell ausgeleuchtet wird. Dies wird mit der Halogenlampe (12 V, 50 W, Spotlight) erreicht, die unterhalb der Vakuumkammer montiert ist (siehe Abb. 10.2 im Anhang). Da die Lampe im Betrieb eine sehr große Hitze entwickelt, wurde zwischen ihr und der Vakuumkammer ein Wärmereflexionsfilter eingesetzt.

²⁶ DMK 73 micro monochrom der Firma DBS. 500×582 Pixel.

<http://www.theimagingsource.com/prod/cam/dmk73micro/dmk73micro.htm>.

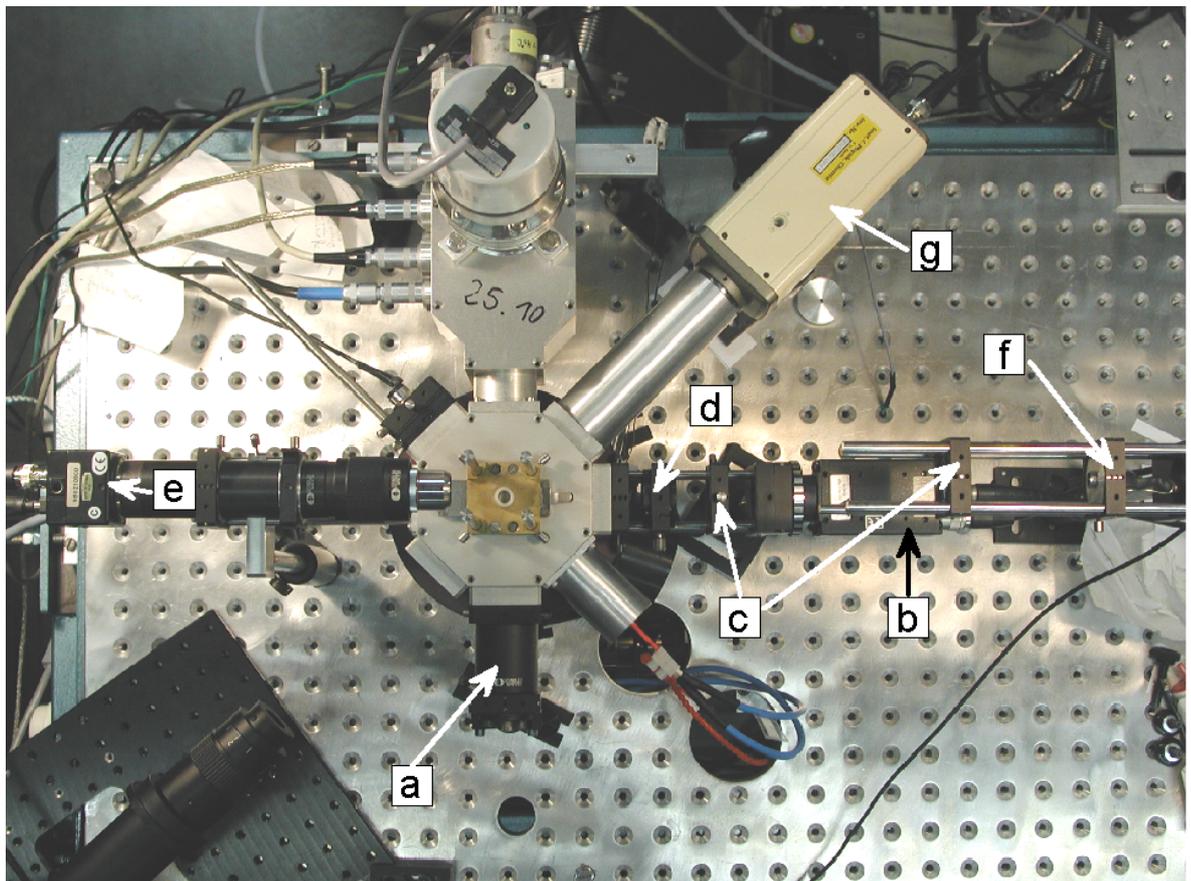


Abb. 6.7: Draufsicht auf die Apparatur. Vergleiche auch Abb. 6.6 auf Seite 92. a) Umlenkspiegel für den Laserstrahl b) CCD-Kamera für die Beobachtung des Streulichts c) Sammellinsen d) Geteilter Polarisationsfilter e) CCD-Kamera für die Beobachtung der Spritzenfunktion f) LED für die stroboskopische Beleuchtung der Düsen spitze der Spritze g) CCD-Kamera für die direkte Beobachtung des Falleninnenraumes.

Das in der Falle schwebende Tröpfchen wird bestrahlt durch das parallele Lichtbündel eines He-Ne-Lasers²⁷, welches über zwei verstellbare Umlenkspiegel (Punkt a in Abb. 6.7) durch die Falle geleitet wird. Der Laserstrahl soll möglichst keinen Kontakt mit Oberflächen im Inneren der Falle haben, um störendes Streulicht zu vermeiden. Das Licht des unpolarisierten Laserstrahls passiert vor dem Eintritt in die Falle einen Folienpolarisator. Er ist so orientiert, daß die Beobachtungsebene senkrecht zur elektrischen Feldstärkeamplitude E_0 des polarisierten Lichts liegt ($\varphi = 90^\circ$). Diese Ebene wird durch den einfallenden Laserstrahl und die dazu senkrechte Beobachtungsrichtung ($\vartheta = \varphi = 90^\circ$) aufgespannt (siehe Abb. 6.6).

Das von dem Tröpfchen in die Beobachtungsrichtung gestreute Licht wird

²⁷ 25 mW, unpolarisiert, Hersteller: Polytec GmbH Waldbronn.

durch eine achromatische Bikonvexlinse L1²⁸, deren Brennpunkt mit dem Fallenzentrum zusammenfällt, parallelisiert. Die Linse L1 befindet sich in einem Port des Fallenkörpers und erfaßt einen Winkelbereich von 18° in der Umgebung von $\vartheta = 90^\circ$ ²⁹. Nachdem das parallele Streulichtbündel die Vakuumkammer verlassen hat, durchläuft es einen Polarisationsfilter (Punkt **d** in Abb. 6.7). Dieser kreisrunde Folienfilter ist horizontal diametral geteilt und übernimmt die Rolle eines Analysators. Die obere Hälfte läßt senkrecht polarisiertes Licht passieren, die untere Hälfte ist für parallel polarisiertes Licht durchlässig. Das gefilterte Licht wird anschließend mit Hilfe einer zweiten Bikonvexlinse L2 so gebündelt, daß es möglichst vollständig von dem Chip einer CCD-Kamera^{30,31} (Punkt **b** in Abb. 6.7) erfaßt wird. Die beschriebene Abbildungsoptik führt zu einer Winkelauflösung von etwa $0.03^\circ/\text{Pixel}$.

Die Kamera ist mit der Frame-Grabber-Karte³² des Meßrechners verbunden (siehe Abb. 6.1 auf Seite 79). Mit Hilfe dieser Karte und der dazugehörigen Software können bis zu 12.5 Kamerabilder pro Sekunde digitalisiert werden.

²⁸ Ungefaßter Achromat, $f = 25$ mm, $\varnothing 12.5$ mm, LINOS Photonics Göttingen, Bestell-Nr. 32 2284.

²⁹ Zur Definition der Winkel vgl. Abb. 5.8 auf Seite 56. Zur genauen Kalibrierung des erfaßten Winkelbereichs siehe Abschnitt 5.3.4 S. 64.

³⁰ Charge Coupled Device. 1969 von *Boyle* und *Smith* in den Bell Labs erfundener Halbleiterdetektor, der aus einer zweidimensionalen Anordnung von lichtempfindlichen Bildelementen (Picture Elements, „Pixel“) besteht. Licht, das auf die Pixel trifft, führt dort zu einer Akkumulation von elektrischer Ladung. Nach Ablauf der gewählten Belichtungszeit werden die Ladungen mit Hilfe eines analogen Schieberegisters seriell ausgelesen.

³¹ CCD 260 SW der Firma LINOS Photonics, ehemals Spindler & Hoyer. Pixelzahl 752 (H) \times 582 (V). Pixelgröße $8.6 \mu\text{m}$ (H) \times $8.3 \mu\text{m}$ (V), Signal-/Rausch-Verhältnis 54 dB.

³² Data Translation DT 3155 Monochrom-Frame-Grabber, Auflösung 8 bit entsprechend 256 Graustufen. <http://www.datx.de/Bildverarbeitung/inhalt3155.htm>.

6.2 Wie kommt der Tropfen in die Falle?

6.2.1 Tropfengensis

Wie bereits ausführlich erläutert wurde, erfordert unser Verfahren zur Messung von Nukleationsraten die vielfache Wiederholung ein und desselben Gefrierexperiments mit einem jeweils neu erzeugten Tröpfchen. Derart lange Meßreihen sind praktisch nur zu realisieren, wenn die Tröpfchen zuverlässig und reproduzierbar erzeugt werden können. Insbesondere der vollautomatische Betrieb der Apparatur erfordert die störungsfreie Funktion des Tröpfchengenerators über viele Stunden hinweg. Deshalb wurde im Verlauf der technischen Entwicklung unserer Apparatur sehr viel Zeit und Energie in die Perfektionierung der Tröpfchenerzeugung investiert. Diese Anstrengungen sollen hier zur Erleichterung zukünftiger Bemühungen relativ umfassend dokumentiert werden.

In den 50er und 60er Jahren dieses Jahrhunderts hatten die Anlagen zur elektronischen Datenverarbeitung, die Vorläufer der heutigen Computer, eine technische Vervollkommnung erreicht, die eine breitere Nutzung dieser neuen Technik in Industrie, Wissenschaft und Verwaltung ermöglichte. Gleichzeitig entstand zunehmend Bedarf für ein vielseitiges, schnelles und kostengünstiges Ausgabegerät für Daten in gedruckter Form. Dies führte zur forcierten Entwicklung der Tintenstrahldrucktechnologie, die gegenüber den bereits etablierten Alternativen (Typendruckmaschine, Nadeldrucker) bedeutende Vorteile versprach. Für dieses neue Druckverfahren war die kontrollierbare, reproduzierbare Erzeugung von Tintentröpfchen einheitlicher Größe mit hoher Wiederholrate unabdingbar. Hierin bestand und besteht bis heute das Kernproblem, mit dessen Bewältigung ganze Heerscharen von Technikern und Entwicklern bei den großen Herstellerfirmen beschäftigt sind. Im Laufe des jahrzehntelangen evolutiven Prozesses der technischen Verbesserung haben sich im wesentlichen drei technische Prinzipien behauptet [Hue98], nämlich die Erzeugung der Tröpfchen

- durch Ultraschall;
- durch Druckwellen, die von piezoelektrisch betriebenen Konraktoren erzeugt werden;
- durch Druckwellen, die mittels starker lokaler Erhitzung der Flüssigkeit erzeugt werden („Bubble Jet“).

Alle diese Techniken erzeugen Tröpfchen mit Durchmessern in derselben Größenordnung wie in unserem Experiment. Es lag deshalb nahe, sich bei der Entwicklung eines Tropfengenerators stark an den industriellen Vorbildern zu orientieren. In der wissenschaftlichen Literatur [TLPK94, JoVo82] werden einige Vorrichtungen zur kontinuierlichen Erzeugung eines Strahls kleiner Tröpfchen beschrieben, die auf dem Einsatz von Ultraschall beruhen. Für

unsere Zwecke ist jedoch die reproduzierbare Erzeugung einzelner Tröpfchen von definierter Größe erforderlich. Dieses Ziel ist mit Ultraschall-Techniken praktisch nicht, wohl aber mit Hilfe thermisch bzw. piezoelektrisch erzeugter Druckwellen erreichbar. Da das Prinzip der piezoelektrischen Tropfenerzeugung unter der Voraussetzung beschränkter materieller (und personeller) Mittel am ehesten zu verwirklichen ist, haben wir uns für diese Variante entschieden.

Der prinzipielle Aufbau eines Tröpfchengenerators, nachfolgend in Übereinstimmung mit dem Laborjargon nur noch kurz „*Spritze*“ genannt, ist den folgenden Abbildungen 6.8 und 6.9 zu entnehmen.

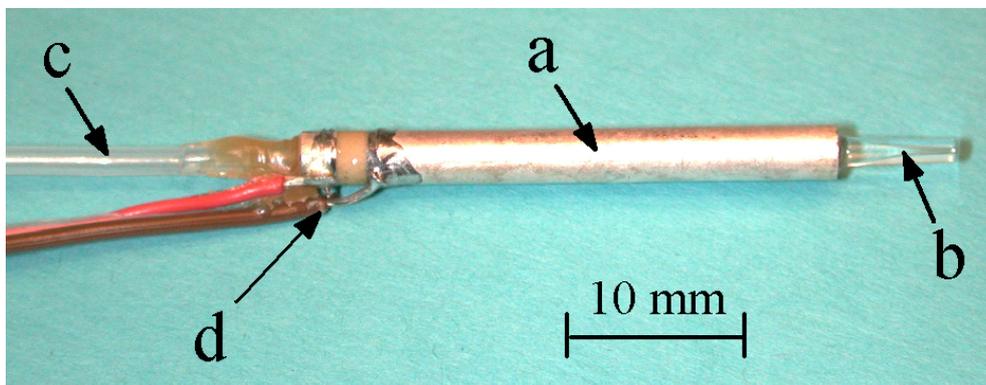


Abb. 6.8: Prinzipieller Aufbau eines Tropfengenerators. a) Piezoelektrischer Pumpkörper. b) Spitze der Kapillare. c) Teflon-Zuleitungsschlauch. d) Elektrische Zuleitungen für den Pumpkörper.

In einem Hohlzylinder, der aus einer piezoelektrischen Keramik besteht, steckt eine Glaskapillare. Sie ragt an beiden Enden um etwa 7 bis 10 mm aus dem Hohlzylinder heraus. An dem hinteren, gewöhnlich etwas verjüngten Ende der Kapillare ist ein Teflon-Schlauch aufgesteckt und verklebt. Durch ihn erfolgt die Flüssigkeitszufuhr. Das vordere Ende der Kapillare ist zu einer Düse ausgezogen. Sowohl die innere als auch die äußere Mantelfläche des Hohlzylinders sind mit einer dünnen Silberschicht überzogen. Wird an diese beiden Elektroden ein kurzer rechteckförmiger Spannungspuls angelegt, so kontrahiert der Zylinder kurzzeitig und verringert dabei seinen Innen- und Außendurchmesser sowie seine Länge. Infolgedessen wird die Glaskapillare komprimiert und es entsteht eine Druckwelle in der Flüssigkeit im Innern der Kapillare. Diese Welle pflanzt sich in der Flüssigkeit fort, erreicht die Düsenöffnung der Kapillare und führt dort zur Ejektion eines Tröpfchens. Die zeitliche Korrelation zwischen der Phase der Tröpfchenbildung und dem Rechteckpuls, der am Piezohohlzylinder anliegt, wird in der Abbildungsserie 6.10 illustriert.

Der genaue Ablauf der Tröpfchenbildung vom ersten Ausstoß eines Flüssigkeitsvolumens bis zum Abreißen des „Schweifens“ ist sehr variabel und

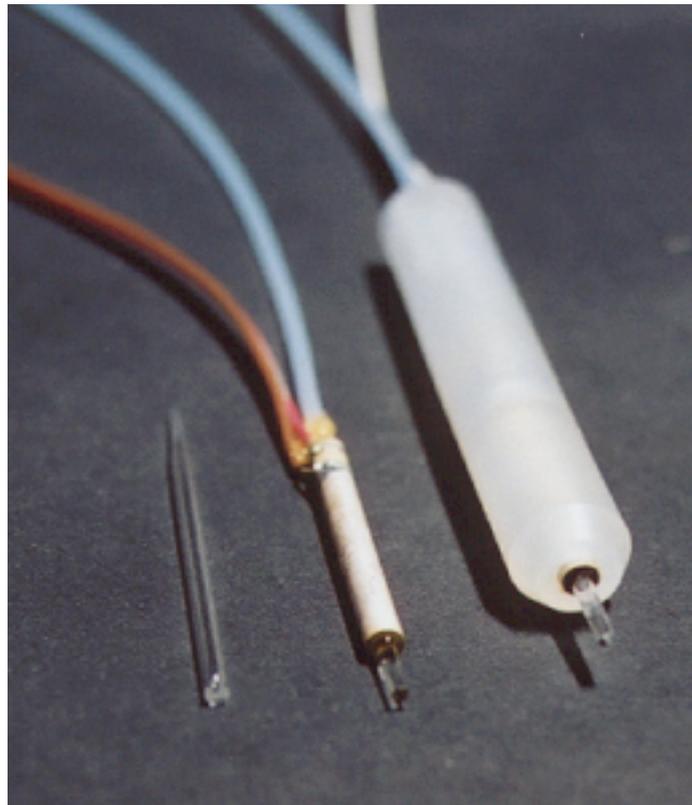
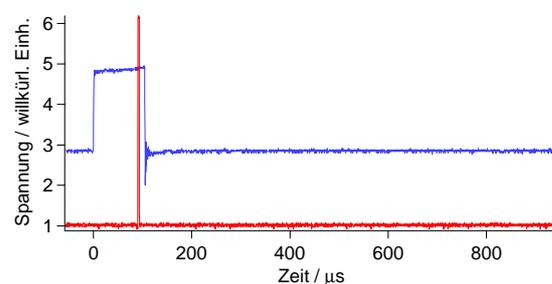
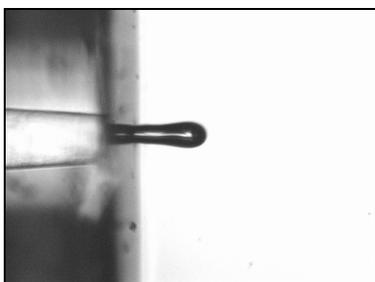
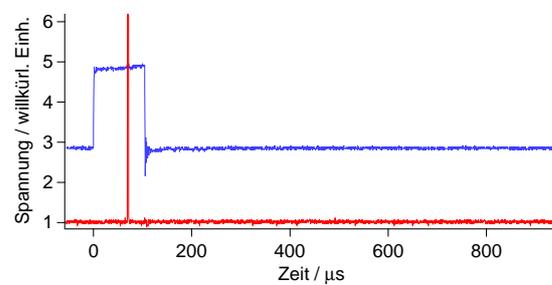
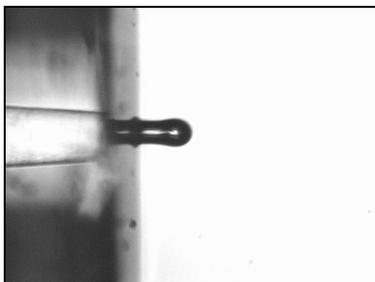
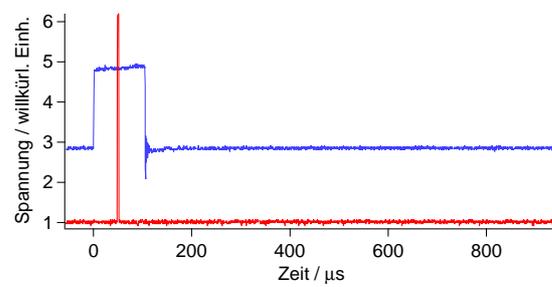
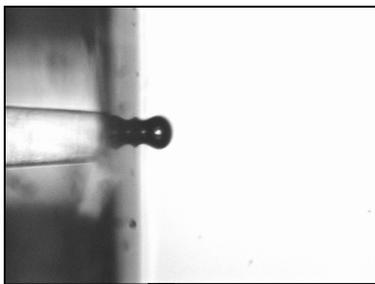
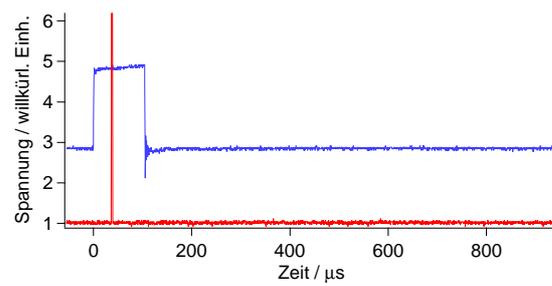
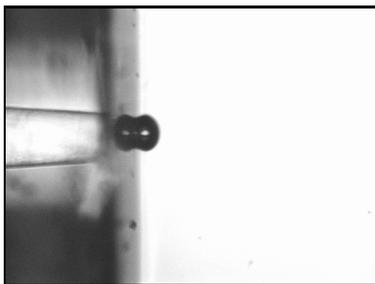
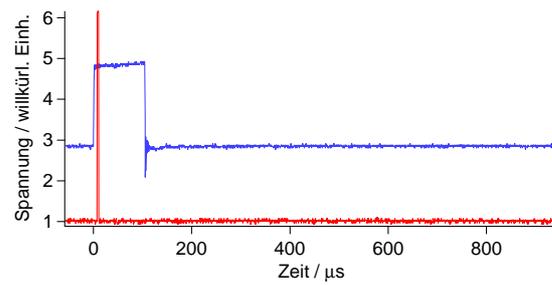
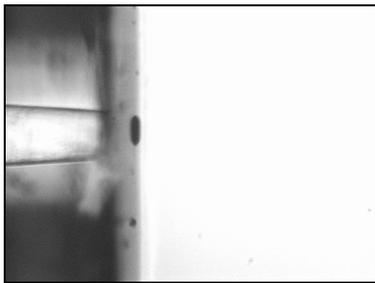
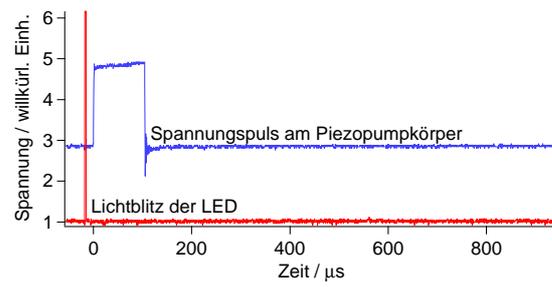
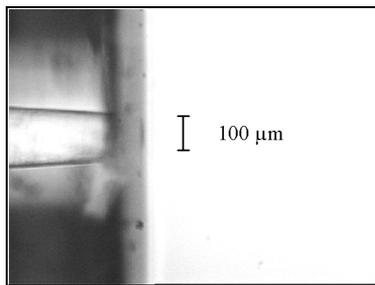
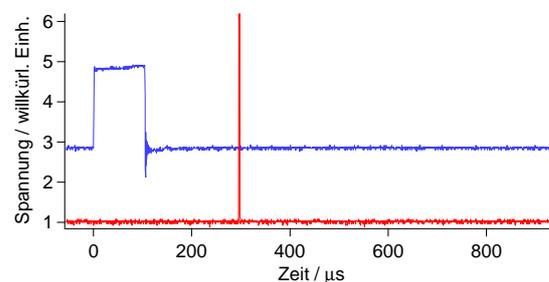
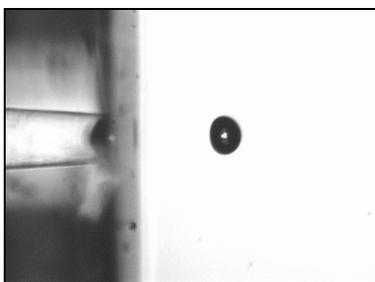
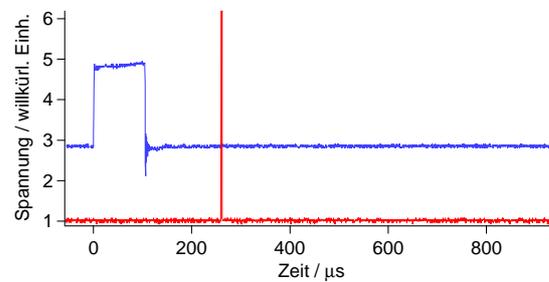
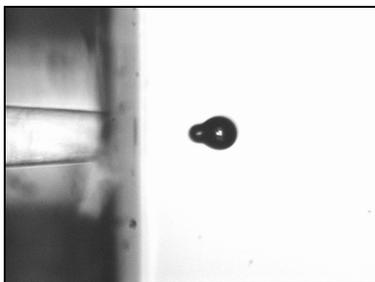
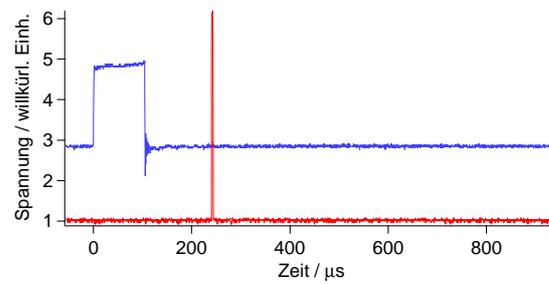
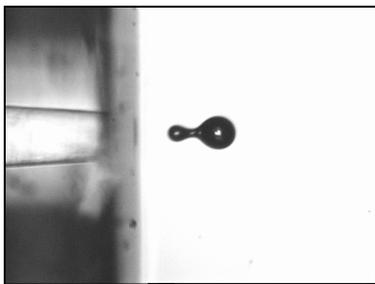
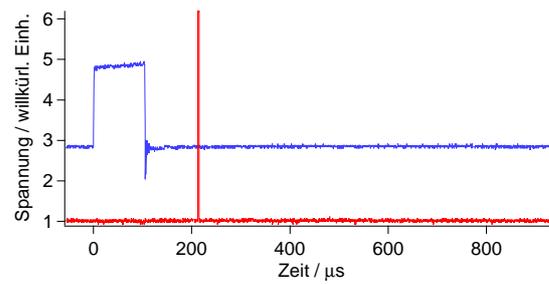
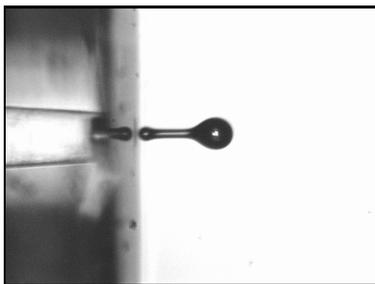
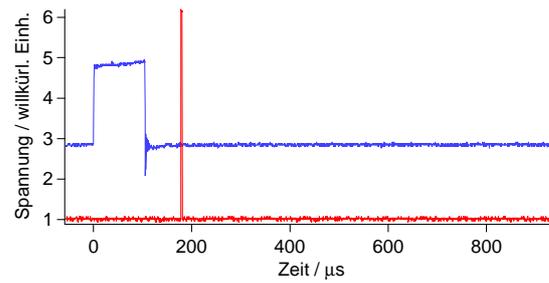
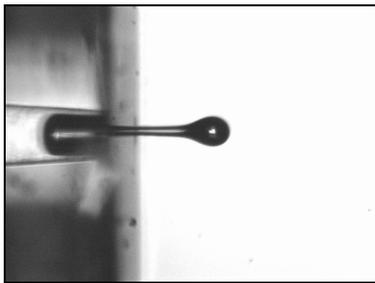
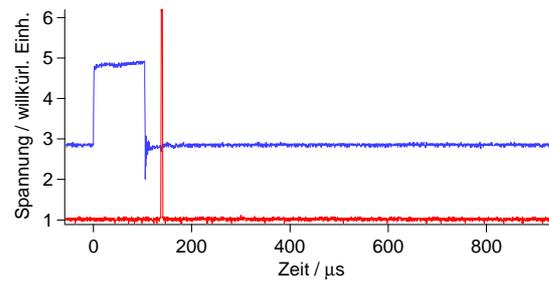
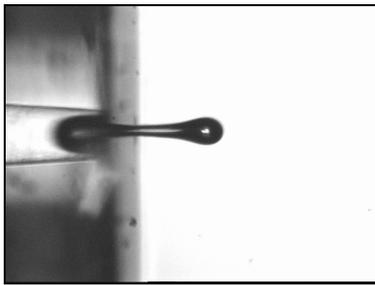


Abb. 6.9: Der Weg zur Spritze. Links: Fertig bearbeitete Kapillare. Mitte: In den Pumpkörper eingeklebte Kapillare. Rechts: Ins Gehäuse eingebaute Spritze.

hängt vor allem von der Länge des Rechteckpulses, aber auch von den individuellen Eigenschaften der Spritze ab. Idealerweise bildet sich pro Puls genau ein Tröpfchen, welches den Ort seiner Entstehung möglichst entlang der Symmetrieachse verläßt. Oft kommt es jedoch zusätzlich zur Bildung eines oder mehrerer Sekundärtropfen aus dem Schweif, wenn dieser an der Düsenöffnung abreißt (siehe Abb. 6.11(a)). Diese Tröpfchen holen mitunter den Muttertropfen wenig später wieder ein und vereinigen sich mit ihm, oft fliegen sie aber auch in einer anderen Richtung davon. Dieses „Fehlverhalten“ wird gewöhnlich durch winzige Inhomogenitäten (Scharten, Kratzer) unmittelbar an der Austrittsöffnung der Kapillare hervorgerufen. Das Abreißverhalten des Tropfenschweifes hängt entscheidend von der Oberflächengüte in diesem Bereich ab. Deshalb wird bei der Herstellung der Spritzen versucht, durch mehrfaches Läppen³³ und Polieren der Kapillarstirnfläche eine möglichst makellose Oberfläche zu erzielen.

³³ Siehe Fußnote Nr. 41 auf Seite 106.





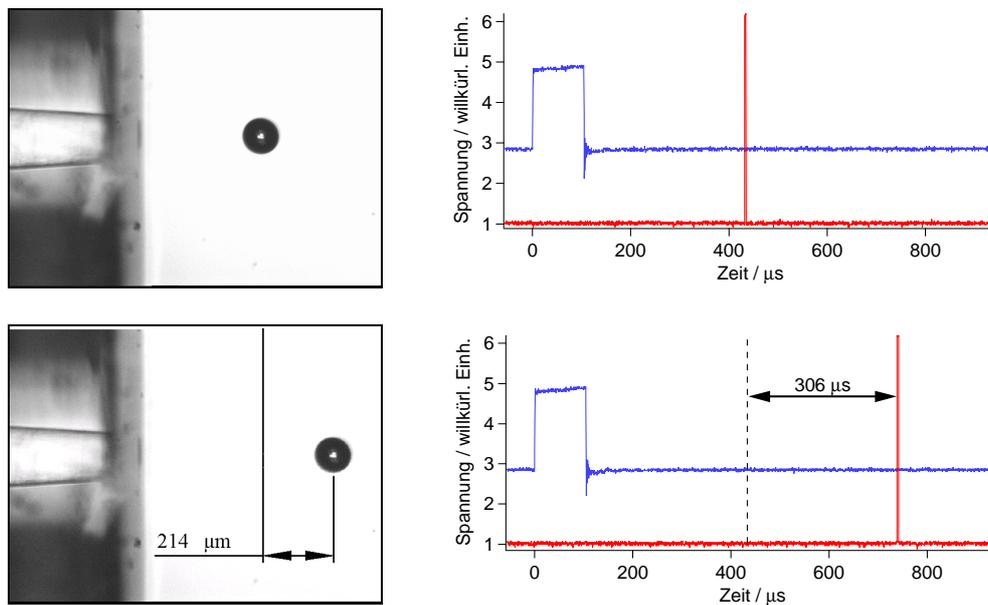


Abb. 6.10: Die Tröpfchenbildung relativ zur Phase des Spritzenpulses.

In einigen hartnäckigen Fällen löst sich der Tropfenschweif von der Kapillarflüssigkeit gar nicht ab, sondern bleibt unmittelbar neben der Düsenöffnung auf der Kapillarstirnfläche zurück. Dies führt nach wenigen Schüssen zur Ansammlung einer größeren Flüssigkeitsmenge, so daß die Spritze nicht mehr funktionieren kann (siehe Abb. 6.11(b)). Dieser äußerst unerwünschte Effekt wird scheinbar durch Verunreinigungen der Stirnfläche, welche die Grenzflächenspannung der Flüssigkeit auf der Glasoberfläche erniedrigen, begünstigt. Jedenfalls verschwindet das Problem in manchen Fällen nach einer gründlichen Reinigung der Spritze mit Aceton, Alkohol und/oder Waschbenzin im Ultraschallbad. Andererseits führte eine Silikonisierung des Bereichs um die Kapillaröffnung zu keinem verbesserten Abreißverhalten.

Bemerkenswerterweise verhält sich das Innenvolumen der Spritzenkapillare, welches auf der einen Seite durch den Flüssigkeitsmeniskus, auf der anderen durch die Verjüngung der Kapillare begrenzt wird, wie ein Resonanzkörper (vgl. z. B. mit einer Orgelpfeife). Die durch die Volumenkompression erzeugte Stoßwelle läuft in der Kapillare in beiden Richtungen davon und wird einerseits am Flüssigkeitsmeniskus in der Düse („Reflexion am losen Ende“), andererseits teilweise an der Verjüngung der Kapillare am hinteren Ende („Reflexion am festen Ende“) reflektiert. Die Phasenverschiebung zwischen

den hin- und herlaufenden Wellen ist von der zeitlichen Länge des anregenden Pulses abhängig. Bei einer bestimmten, von den individuellen geometrischen Eigenschaften der Spritze abhängigen Pulsbreite kann es zur konstruktiven Interferenz und zur Ausbildung einer stehenden Welle kommen. Diese Hypothese wird gestützt durch folgende Beobachtungen:

- a) Das den Tropfen bildende Flüssigkeitsvolumen tritt in den meisten Fällen nicht mit einem Mal, sondern in mehreren Schüben aus. Dies ist oft an einer ausgeprägten „Taillierung“ des Flüssigkeitszapfens zu erkennen. Eine „Hüfte“ tritt immer dann auf, wenn die Stoßwelle an der Düsenöffnung ihre Amplitude erreicht. Das Hin- und Herschwingen des Flüssigkeitsmeniskus ist in Filmaufnahmen sehr gut zu erkennen.
- b) Auch die besten Spritzenexemplare arbeiten nur stabil bei einer individuell in einem relativ engen Bereich abgestimmten Pulsbreite τ . Ist dieser stabile „Arbeitsbereich“ einmal gefunden, so gibt es fast immer in regelmäßigem Abstand wiederkehrende weitere Bereiche – etwa bei 2τ , 3τ usw. –, in denen die Spritze ebenfalls stabil arbeitet. Scheinbar werden hier Oberschwingungen angeregt.

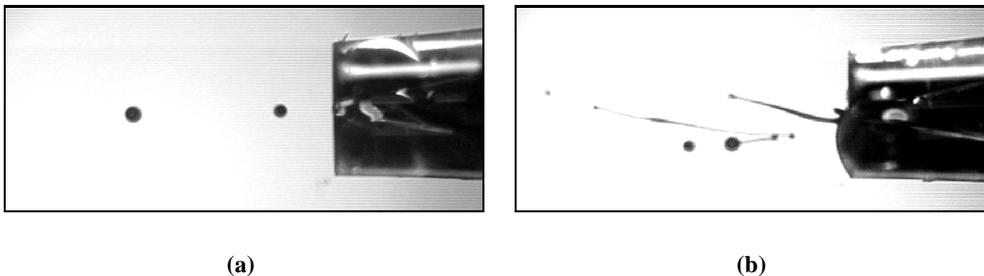


Abb. 6.11: Störungen in der Spritzenfunktion. a) Bildung einzelner Sekundärtropfen. b) Bildung mehrerer Tröpfchen bzw. Spritzer. Infolgedessen sammelt sich Flüssigkeit auf der Kapillarstirnfläche, so daß ein kontrollierter Tropfenabriß unmöglich wird.

Das beschriebene Verhalten der Kapillare als Resonanzkörper stellt den Idealfall einer sehr gut funktionierenden Spritze dar. Trotz aller Anstrengungen konnten wir bislang dieses Ideal nur sehr selten realisieren. Die Ausschußrate bei der Spritzenproduktion ist nach wie vor sehr hoch und liegt bei schätzungsweise 60 %. Bei diesen nicht oder nur sehr schlecht funktionierenden Spritzen ist das beschriebene Resonanzverhalten in der Regel nur schwach oder gar nicht ausgeprägt. Meistens hat dies zur Folge, daß der Tropfenabriß gestört ist und mehrere Sekundärtropfen entstehen, die in hoffnungslosen Fällen zur Bildung eines regelrechten Sprays führen (siehe Abb. 6.11(b)). Sehr selten tritt nach einer geringfügigen Verschiebung des Piezozy-

linders auf der Kapillare eine Besserung ein. Offenbar führt diese Maßnahme zu einer veränderten Anregung des Resonanzkörpers. Als Hauptursache für die Fehlfunktion einer Spritze vermuten wir jedoch zu große Schwankungen des Innendurchmessers der Piezozylinder im spannungsfreien Zustand. Er variiert entlang der Zylinderachse um bis zu einem Zehntel Millimeter. Dies hat wahrscheinlich eine sehr ungleichmäßige Kontraktion und die Bildung mehrerer, sich gegenseitig störender Stoßwellen zur Folge.

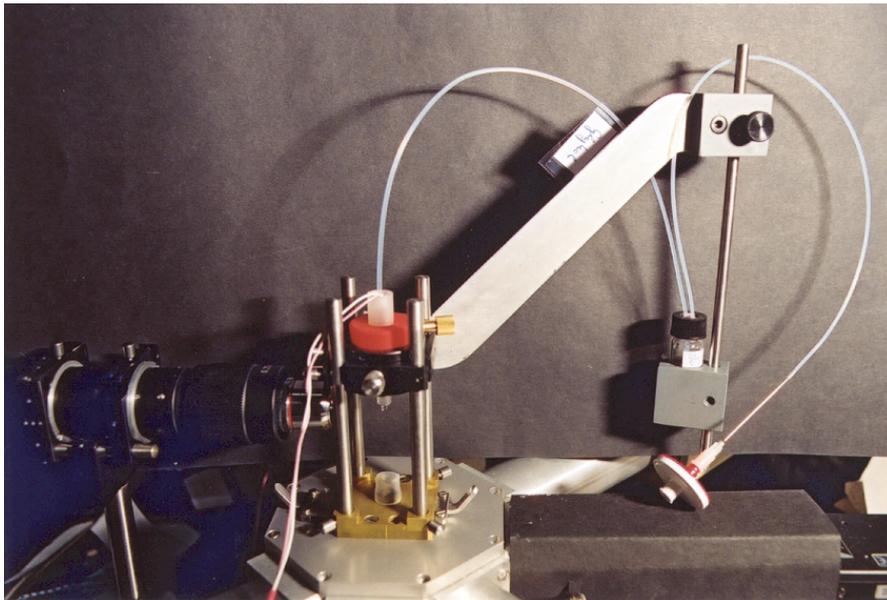


Abb. 6.12: Vertikal verschiebbare Einheit aus Spritze und Spritzenreservoir.

Von großem Einfluß auf die Funktion der Spritze ist weiterhin die Höhe des hydrostatischen Druckes am Flüssigkeitsmeniskus. Er wird bestimmt durch die Höhendifferenz zwischen dem Spritzenreservoir und der Kapillaraustrittsöffnung. Es hat sich bewährt, das Reservoir etwa einen Zentimeter unterhalb der Kapillaröffnung zu positionieren. Der daraus resultierende leichte Unterdruck am Meniskus erleichtert offenbar den Tropfenabriß. Hängt das Reservoir wesentlich höher, bilden sich sehr leicht die oben beschriebenen Tropfen auf der Kapillarstirnfläche. Hängt es wesentlich tiefer, führt der Unterdruck zu einem sehr weiten Zurückschwingen des Meniskus ins Innere der Kapillare, verbunden mit dem Einschluß kleiner Luftblasen im Kapillarinne. Ist die optimale Position des Spritzenreservoirs einmal mit einiger Mühe gefunden, sollte möglichst keine Änderung mehr vorgenommen werden. Da die Spritze während der Experimente trotzdem hin und wieder bewegt werden muß, ist es zweckmäßig, Spritze und Reservoir in einem „starr System“ unterzubringen (siehe Abb. 6.12). Auf diese Weise können Spritze und Reservoir als Einheit bewegt werden, ohne die Spritze anschließend neu einstellen zu müssen.

Die Kapillarität und zusätzlich die Pumpwirkung der aktiven Spritze sorgen dafür, daß die verschossene Flüssigkeit stets aus dem tieferhängenden Reservoir ersetzt wird. Das Reservoir ist oben mit einem Septum verschlossen. Eine im Septum steckende Kapillare mit aufgestecktem Filter³⁴ sorgt dafür, daß im Reservoir stets Luftdruck herrscht.

Das Hin- und Herschwingen des Flüssigkeitsmeniskus (vgl. die Abbildungsserie 6.10) bei der Tröpfchenbildung kann so stark ausgeprägt sein, daß beim Zurückschwingen des Meniskus ins Kapillarinnere Luftblasen eingesaugt werden. Ist dies einmal geschehen, produziert die Spritze in der Regel keine brauchbaren Tröpfchen mehr. Die Neigung zum „Verschlucken“ von Luft ist sehr stark abhängig von der Düsenform. Nach unseren Erfahrungen wird diese Fehlfunktion durch eine bauchige Düse, die sich erst kurz vor der Kapillaröffnung verengt, gefördert, während eine schlanke, allmählich spitz zulaufende Düse gegenüber dem „Luftschlucken“ kaum störanfällig ist. Es leuchtet ein, daß die Düsenform weiterhin von größter Bedeutung für die Strömungsverhältnisse und den Tropfenbildungsprozeß ist. Auch in dieser Hinsicht sollten unserer Erfahrung nach eher schlanke Düsenformen bevorzugt werden (siehe Abb. 6.14). Die bisher beste Spritze ist in Abbildung 6.13 zu sehen. In punkto Funktionssicherheit und Schußweite wurde sie bisher von keiner anderen Spritze übertroffen.

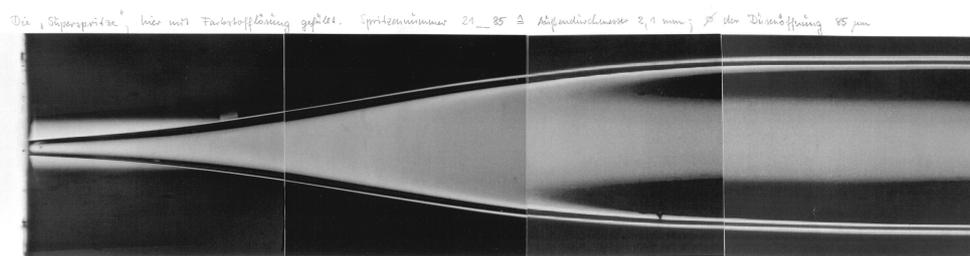


Abb. 6.13: Seitenansicht der Kapillare mit den bisher besten Betriebseigenschaften. Durchmesser der Kapillaröffnung: 85 µm.

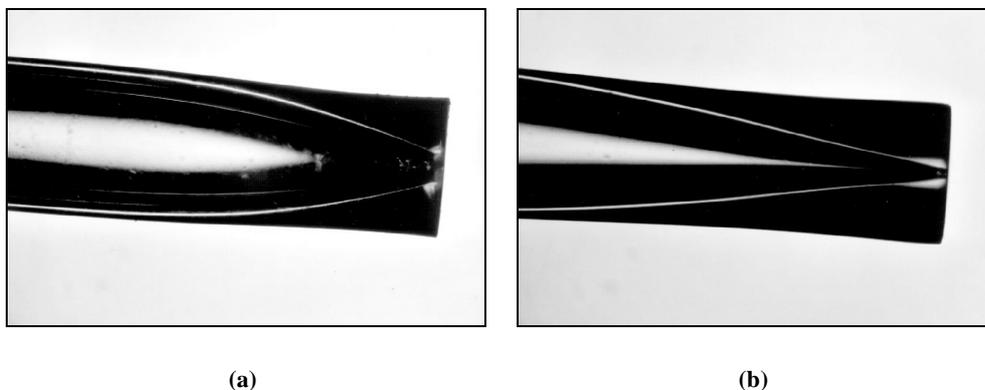


Abb. 6.14: Verschiedene Düsenformen. a) Relativ stumpfwinklig zulaufende Kapillarmündung. Diese Düsenform neigt zum Ansaugen von Luft. b) Spitzer zulaufende Kapillarmündung. Geringe Neigung zum Ansaugen von Luft.

³⁴ Nylon-Spritzenfilter, Porengröße: 0,22 µm. Carl Roth GmbH Karlsruhe.

Im folgenden wird die Herstellung der Spritzen detailliert erläutert³⁵.

Für die Spritzenkörper werden Glaskapillaren der Firma Hilgenberg³⁶ verwendet. Tab. 6.1 gibt Aufschluß über Material und Durchmesser der eingesetzten Kapillaren:

Tabelle 6.1: Spezifikation der verwendeten Kapillaren

Glassorte	Außendurchmesser / mm	Innendurchmesser / mm
Borsilikatglaskapillaren	1.00	0.70
	2.10	1.05
	1.80	1.26
	2.00	1.60
Glas 810 (Kovarglas)	2.00	1.62

Die Kapillare wird vertikal im Futter eines Laborrührmotors eingespannt und am unteren Ende mit einem Gewicht, dessen optimale Größe empirisch bestimmt werden muß, auf Zug belastet. Dicht unterhalb des Futters befindet sich eine aus Heizdraht gewickelte Spiralfeder (Durchmesser ca. 3.5 mm). Sie ist ebenfalls vertikal und konzentrisch zur Achse der rotierenden Kapillare angeordnet und wird durch einen Heizstrom zur Rotglut gebracht (siehe Abb. 6.15). Eine einfache Videokamera mit entsprechendem Nahobjektiv erleichtert es, das Erweichen des Glases zu verfolgen und die Heizung im richtigen Moment abzuschalten. Je nach erwünschter Düsenform wird die Kapillare auf diese Weise mehr oder weniger spitz ausgezogen, und zwar in der Regel bis zum Zufallen an der engsten Stelle. Dieser Arbeitsschritt erfordert sehr viel Erfahrung und Fingerspitzengefühl. Alternativ kann die Kapillare auch mit Hilfe einer Freihandflamme ausgezogen werden. Die spätere Düsenform wird vor allem von der Größe des angehängten Zuggewichts, aber auch von der Ausdehnung der bis zur Erweichung erhitzten Zone bestimmt. Anschließend wird die Kapillare an der engsten Stelle gebrochen oder mit einer Ampullensäge getrennt. Eine der beiden Hälften wird nun erneut eingespannt und etwa 5 cm von der späteren Düsenöffnung entfernt wiederum ausgezogen, und zwar so, daß sich an dieser Stelle später der Teflonschlauch³⁷ zur Flüssigkeitszufuhr aufschieben läßt.

Nach dem Trennen der Kapillare mit einer Ampullensäge an der engsten Stelle liegt nun ein Rohling des Spritzenkörpers vor. Im nächsten Schritt muß die zugeschmolzene Seite durch sukzessives Schleifen geöffnet und auf den gewünschten Düsendurchmesser gebracht werden. Um der empfindlichen Ka-

³⁵ Die Schilderung beruht auf den Erfahrungen, die Herr *E. Biller*, Freie Universität Berlin, bei der Produktion unserer Spritzen gemacht hat. Ihm sei an dieser Stelle herzlich gedankt für die große Hartnäckigkeit bei der Suche nach dem besten Weg zur guten Spritze.

³⁶ Hilgenberg GmbH, Strauchgraben 2, 34323 Maisfeld. www.hilgenberg-gmbh.de

³⁷ Z. B. von der Fa. Roth, Karlsruhe. Außendurchmesser 1/16 ", Innendurchmesser 1 mm.

pillare während des Schleifprozesses genügend Halt zu geben, wird der Rohling in eine Messinghülse passender Länge mit Wachs³⁸ eingebettet. Das Schleifen erfolgt auf einer rotierenden Scheibe³⁹. Der gekapselte, im Schleifkopf am Ende des Schleifarms eingespannte Rohling wird in Drehung versetzt (Frequenz etwa 1 Hz). Um eine möglichst gleichmäßige Abnutzung der Schleifscheibe zu erreichen, wird der Rohling vom Schleifarm ständig langsam in radialer Richtung auf der Scheibe hin- und herbewegt (siehe Abb. 6.16).



Abb. 6.15: Ausziehen der Glaskapillare.

Der Anpreßdruck beim Schleifen läßt sich über aufgelegte Gewichte variieren. In regelmäßigen Abständen wird der Durchmesser der entstehenden Düse unter einem Mikroskop⁴⁰ gemessen. Sobald der gewünschte Durchmes-

³⁸ Quarzwachs auf Hydrokarbonatbasis. Schmelzbereich 66-69 °C. Radiometer GmbH, Produktgruppe Logitech. Linsellesstr. 142. 47877 Willich.

³⁹ Diamantschleifscheibe

⁴⁰ Zeiss UMSP 80

ser erreicht ist, wird der Schleifprozeß abgebrochen. Die Spritzenstirnfläche, insbesondere die Kapillaröffnung, ist nun in einem sehr rauhen Zustand voller Scharten und Riefen und muß durch Läppen⁴¹ und Polieren⁴² vergütet werden (Abb. 6.17).

Beide Oberflächenbehandlungen werden auf der bereits zum Schleifen verwendeten Maschine durchgeführt. Allerdings kommen andere Scheiben und Schmiermittel zum Einsatz⁴³. Abb. 6.17 zeigt mikroskopische Aufnahmen von Stirnflächen nach den einzelnen Arbeitsgängen.

Auf die fertige Spritzenkapillare wird der piezoelektrische Pumpkörper gesteckt und so positioniert, daß das Kapillarende mit der Düsenöffnung etwa 3 bis 6 mm aus dem Hohlzylinder herausragt. Eine optimale Impulsübertragung erfordert einen möglichst engen Kontakt zwischen Kapillare und Hohlzylinder. Sollte die Kapillare einen geringfügig zu großen Durchmesser besitzen, kann man versuchen, ihn durch vorsichtiges laterales Schleifen auf der Schleifscheibe zu verringern. Für die Fixierung des Pumpkörpers auf der Kapillare hat sich die Einbettung in Wachs⁴⁴ bewährt. Dies hat den großen Vorteil, daß die Verbindung reversibel ist und sich der Pumpkörper zerstörungsfrei wieder entfernen läßt. Gleichzeitig füllt das Wachs etwaige Hohlräume zwischen Kapillare und Zylinderinnenfläche auf und sorgt dadurch für eine kraftschlüssige Verbindung.

Die Pumpkörper⁴⁵ bestehen aus einer piezoelektrischen Keramik. Mit Hilfe von angelöteten Litzen werden die beiden Elektrodenflächen kontaktiert. Tab. 6.2 gibt einen Überblick über die Maße und Kontraktionseigenschaften der verwendeten Pumpkörper.

Tabelle 6.2: Spezifikation der piezoelektrischen Pumpkörper (Herstellerangaben)

Länge mm	∅ außen mm	∅ innen mm	U _{max} V	Kontraktion bei U _{max}	
				Δl / μm	Δ∅ außen / μm
20 ± 0.2	2.2 ± 0.1	1.0 ± 0.1	500	4	k. A.
30 ± 0.2	3.2 ± 0.1	2.2 ± 0.1	500	8	0.5

Um die Handhabung zu erleichtern und die empfindliche Spritze mechanisch zu schützen, wird die fertige Spritze in ein einfaches Gehäuse aus Kunststoff eingebaut.

⁴¹ Läppen: Spanende Feinbearbeitung mit in Fett gebundenen feinsten Schleifmitteln zur Steigerung der Oberflächengüte. Läppwerkzeug: Metall, meist Gußeisen. Läppmittel: Edelmetall, Siliziumcarbid. Läppflüssigkeit: Petroleum, dünnflüssiges Öl.

⁴² Feinbearbeitung zur Glättung von Oberflächen, deren Kennzeichen in der Regel der auftretende Glanz darstellt. Poliermittel: Eisenoxid, Tonerde o. ä., verbunden mit Schmier-, Binde- u. Verdünnungsmitteln wie Talg, Wachs, Öl u. a..

⁴³ Läppen: Wir verwendeten eine Graugußscheibe mit einer wäßrigen Suspension aus Al₂O₃ mit 9 μm Korngröße als Schleifmittel. Der Flüssigkeit wurde etwas Autokühlerfrostschutzmittel zugesetzt, um die Oxidation des Graugusses zu verhindern. Polieren: Wir verwendeten eine Polyurethan-Scheibe mit einer speziellen chemischen Politur der Firma Logitech.

⁴⁴ Siehe Fußnote 38 auf Seite 105.

⁴⁵ Bezugsquelle: PI Ceramic GmbH, Lindenstr., 07589 Lederhose.

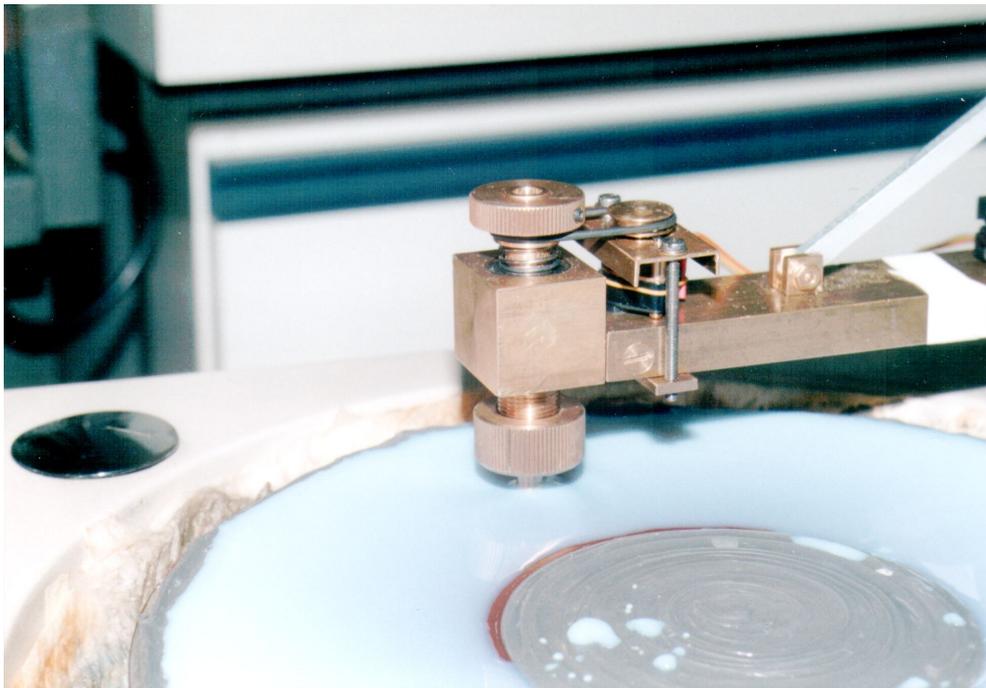


Abb. 6.16: Schleifen, Läppen und Polieren der Kapillaren. Die Kapillare ist mit Wachs in eine Aluminiumhülse eingegossen und in das Futter am Ende des Schleifarms eingespannt worden. Der Schleifarm bewegt sich ständig langsam über der Schleifscheibe hin- und her, um eine gleichmäßige Abnutzung der Scheibe zu gewährleisten. Zusätzlich wird das Spann Futter mit Hilfe eines Motors über das auf dem Bild erkennbare Riemengetriebe in langsame Rotation versetzt. Auf diese Weise erreicht man eine besonders hohe Oberflächenqualität der Kapillarstirnfläche.

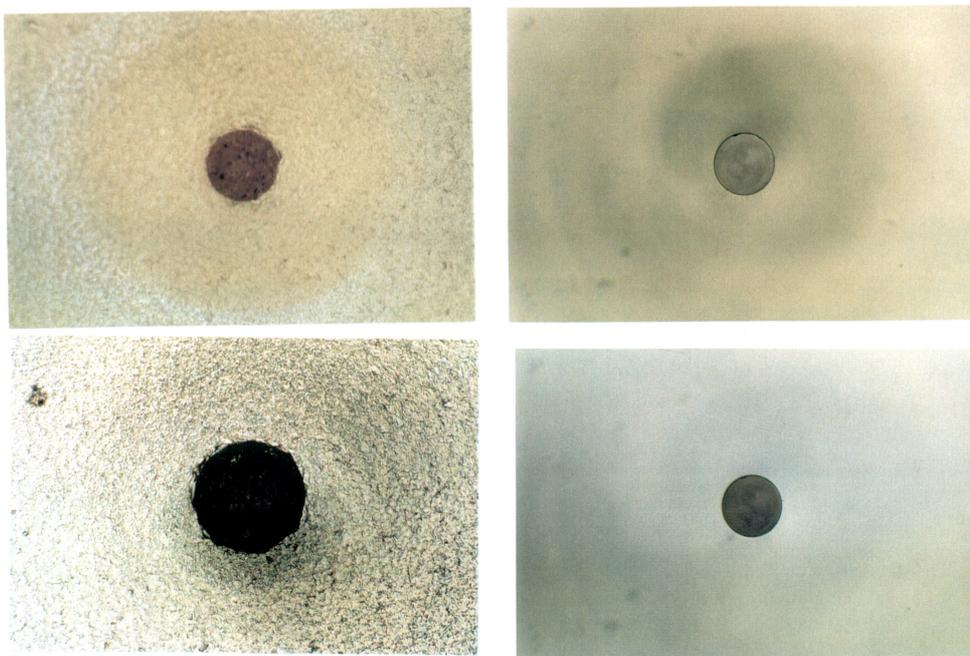


Abb. 6.17: Kapillarstirnflächen in verschiedenen Stadien der Oberflächenveredlung. Linke Spalte: Zustand der Fläche nach dem Läppen. Rechte Spalte: Zustand der fertigen Fläche nach dem Polieren. Obere Zeile: Beleuchtung in Transmission. Untere Zeile: Beleuchtung in Reflexion.

6.2.2 Die Aufladung des Tröpfchens

Die Levitation von Tröpfchen in der Falle setzt voraus, daß sie elektrisch geladen sind. Um einen Tropfen mit einer Masse von einigen Hundert Nanogramm in unserer Falle levitieren zu können, muß seine Ladung größenordnungsmäßig etwa 10^5 Elementarladungen betragen [Kräm98]. Das entspricht etwa einer Ladungsträgerkonzentration von $10^{-10} \text{ mol l}^{-1}$. Diese äußerst geringe Konzentration von freien Ionen ist in sehr vielen Flüssigkeiten durch Eigendissoziation vorhanden⁴⁶. Im pH-neutralen Wasser (H_2O) sind bei 25°C bekanntlich $10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ freie positive Ladungsträger in Form solvatisierter Protonen und genauso viele negative Ionen vorhanden. Demzufolge müssen dem Tröpfchen keine zusätzlichen Ladungsträger zugeführt werden, sondern es reicht aus, bei der Tröpfchenbildung die vorhandenen Ladungen verschiedenen Vorzeichens räumlich teilweise zu trennen.

Eine derartige Ladungstrennung kann z. B. erreicht werden, indem der Tropfenabriß in einem elektrischen Feld stattfindet (vgl. dazu [ReJoDe77]). In unserem Fall wird dies auf folgende Weise realisiert:

Das der Düsen Spitze direkt gegenüber angeordnete Fallrohr (siehe Abb. 6.1 auf Seite 79) befindet sich auf Erdpotential (0 V). Die Flüssigkeit im Spritzenreservoir ist kontaktiert durch eine nadelförmige Elektrode aus Edelstahl. Die Elektrode ist mit einem Hochspannungsgerät verbunden und liegt auf einem Potential von 1.5 kV. Da die Flüssigkeitssäule zwischen Reservoir und Düsen Spitze einen endlichen Widerstand besitzt und ohnehin nur unmittelbar beim Tröpfchenabriß ein sehr kleiner Strom zwecks Ladungsausgleich fließt, liegt die Flüssigkeit am Meniskus in der Düsen Spitze gleichfalls auf diesem hohen Potential. Auf diese Weise entsteht in dem kleinen Zwischenraum zwischen Fallrohr und Düsen Spitze ein elektrisches Feld beträchtlicher Stärke, welches für eine (teilweise) Trennung der entgegengesetzt geladenen Ionen in dem Flüssigkeitszapfen kurz vor dem Tröpfchenabriß sorgt⁴⁷.

Nachdem der Tröpfchenabriß schließlich erfolgt ist, trägt das Tröpfchen eine Überschußladung und wird im elektrischen Feld auf das Fallrohr hin beschleunigt. Deshalb ist bei eingeschalteter Hochspannung am Spritzenreservoir eine kleinere Spritzenpulshöhe ausreichend, um dem Tröpfchen dieselbe Anfangsgeschwindigkeit zu erteilen.

Im nächsten Abschnitt wollen wir das weitere Schicksal des Tröpfchens nach dem Verlassen der Düse studieren.

⁴⁶ Dies trifft jedoch für Flüssigkeiten wie beispielsweise die höheren Alkane, die aus sehr unpolaren Molekülen bestehen, nicht mehr zu. Dementsprechend schwieriger gestaltet sich die Aufladung von Tröpfchen aus diesen Flüssigkeiten. Vgl. hierzu die Dissertation von *I. Weidinger* [Wei02].

⁴⁷ Diese Art der Ladungstrennung bezeichnet man auch als „Influenz“. Leider wird an dieser Stelle oft fälschlicherweise von „Induktion“ geredet.

6.2.3 Fall' ich von einem Berg herab, fall' ich $\frac{g}{2} t^2 \dots$

Mit Hilfe eines Oszilloskops läßt sich der zeitliche Abstand zwischen zwei stroboskopischen Aufnahmen des Tröpfchens in verschiedenen Phasen des Fluges präzise bestimmen. Der Abbildungsmaßstab des Monitorbildes ist nach Kalibrierung anhand des bekannten Düsendurchmessers bekannt. Somit lassen sich die Strecke, die zwischen den beiden Aufnahmen vom Tröpfchen zurückgelegt wurde, und seine mittlere Geschwindigkeit präzise ermitteln (siehe Abb. 6.10 auf S. 100). Die auf diese Weise bestimmte Startgeschwindigkeit des Tröpfchens in Abb. 6.10 beträgt unmittelbar nach Verlassen der Düse $v_0 = 0.7 \text{ m s}^{-1}$ (Flüssigkeit: Glykol⁴⁸ Spannungspuls am Piezopumpkörper: 212 V Amplitude, 104 μs Breite). Nach dem Verlassen der Spritzendüse passieren die Tröpfchen das Fallrohr entlang der z -Koordinate, erreichen das Zentrum der Falle und werden dort gefangen. Dabei legen sie eine Strecke $-\Delta z = -(z - z_0)$ von ca. 33 mm zurück. Betrachten wir das Tröpfchen als kugelförmigen starren Körper mit dem Radius r_0 und der Masse m , welcher sich mit der Geschwindigkeit v bewegt, so wirkt der Schwerkraft die *Stokessche Reibungskraft*⁴⁹ entgegen. Die Bewegungsgleichung des Tröpfchens lautet dann

$$m\dot{v} + 6\pi\eta r_0 v = mg. \quad (6.1)$$

Die Lösung dieser inhomogenen Differentialgleichung erster Ordnung lautet

$$v := -\dot{z} = (v_0 - v_\infty) e^{-\alpha t} + v_\infty \quad (6.2)$$

mit

$$\alpha = \frac{6\pi\eta r_0}{m} \quad (6.3)$$

und der stationären Sinkgeschwindigkeit

$$v_\infty = \frac{g}{\alpha}. \quad (6.4)$$

⁴⁸ Glykol (Siedetemperatur 199 °C) ist für Versuche dieser Art besser geeignet als Wasser, weil es wesentlich langsamer verdampft. Außerdem sind die Spritzen beim Betrieb mit dem viskoserem Glykol oft weniger störanfällig. Die in diesem Abschnitt vorgenommenen Abschätzungen für den Tropfeneinschub sollten jedoch in gleicher Weise auch für Wassertröpfchen gültig sein.

⁴⁹ Die Reibungskraft F ist nur im sogenannten *Stokes-Regime*, d. h., für $Re \leq 1$, gegeben durch $F = 6\pi\eta r_0 v$. Die *Reynolds-Zahl* Re beträgt für unser Beispieltröpfchen ($d = 110 \mu\text{m}$) beim Verlassen der Spritze mit der Geschwindigkeit $v_0 = 0.7 \text{ m s}^{-1}$ in Luft bei 20 °C $Re(v_0) = v_0 d \rho / \eta = 5$. Deshalb ist die nachfolgende Rechnung nur als Näherung zu betrachten.

Die Viskosität von Luft bei 293 K und p^\ominus beträgt nach [BaeSte]
 $\eta = 1.824 \cdot 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$, die Dichte von Glykol $\rho = 1.115 \text{ g cm}^{-3}$
 bei 293 K [CRC]. Der Tropfen am Ende der Serie in Abb. 6.10 hat einen
 Durchmesser von $d = 110 \mu\text{m}$. Nach (6.4) ergibt sich für die stationäre Fall-
 geschwindigkeit⁵⁰ des Tropfens unter diesen Bedingungen $v_\infty = 0.40 \text{ m s}^{-1}$.
 Der Tropfen wird also nach Verlassen der Spritzendüse abgebremst.

Zum Zeitpunkt der *Einstellzeit* $\tau_E := 1/\alpha$ gilt

$$\left| \frac{v - v_\infty}{v_0 - v_\infty} \right| = \frac{1}{e} = e^{-\alpha \tau_E}. \quad (6.5)$$

Für unser Beispieltröpfchen ist dies nach $\tau_E = 0.041 \text{ s}$ der Fall.

Das Tröpfchen legt von der Düsenspitze bis zum Zentrum der Falle einen
 Weg $|\Delta z| \approx 33 \text{ mm}$ zurück und erreicht das Zentrum 0.059 s nach dem Ab-
 schuß⁵¹. Zu diesem Zeitpunkt beträgt seine Geschwindigkeit nur noch $v =$
 $0.67 v_0 = 1.18 v_\infty = 0.47 \text{ m s}^{-1}$. Die Diagramme in Abbildung 6.18 illustrieren
 das Fallverhalten des Tröpfchens.

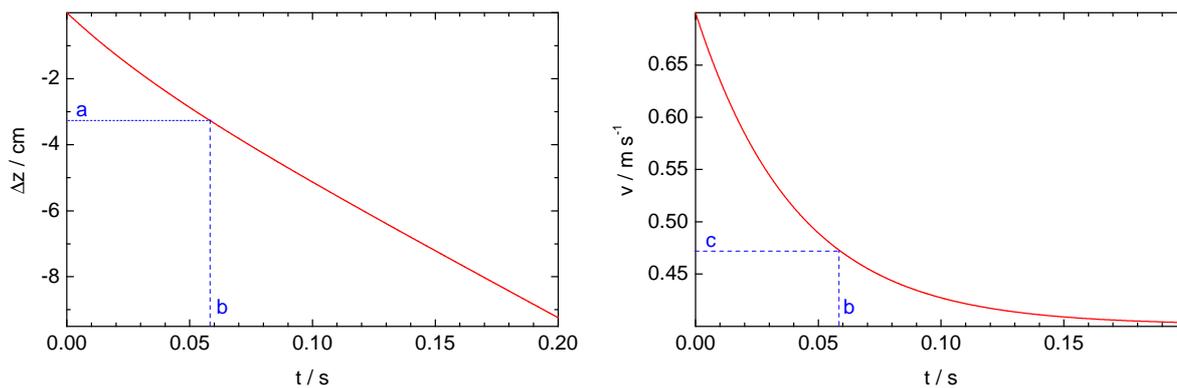


Abb. 6.18: Fallweg Δz und Fallgeschwindigkeit v als Funktion der Zeit t .

- a) Mittelpunkt der Falle.
- b) Zeit, die nach dem Abschluß vergeht, bis das Tröpfchen in der Falle ankommt.
- c) Geschwindigkeit des Tröpfchens beim Eintreffen im Zentrum der Falle.

Die hier durchgeführte Diskussion des Tröpfchenfallverhaltens berücksichtigt keinerlei Beschleunigungseffekte im elektrischen Feld.

⁵⁰ Die stationäre Fallgeschwindigkeit kann zur Abschätzung des Tröpfchendurchmessers verwendet werden ([CoFlaSei87] S. 4566).

⁵¹ Numerisch bestimmt aus $|\Delta z| = \int_0^t v dt' = -\frac{1}{\alpha}(v_0 - v_\infty)(e^{-\alpha t} - 1) + v_\infty t$.

6.2.4 Die Abkühlung des Tröpfchens

Wie wir im Abschnitt 4.6 gesehen haben, ist die Nukleationsrate stark temperaturabhängig. Deshalb ist es von großem Interesse zu wissen, wie schnell sich das Tröpfchen nach dem Einschuß in die Falle auf die Umgebungstemperatur abkühlt. Die Abkühlzeit muß deutlich kürzer sein als die mittlere Nukleationszeit, damit die Nukleationsereignisse der im Abschnitt 4.10 geschilderten Statistik genügen.

Das Tröpfchen besitzt zum Zeitpunkt seiner Entstehung Labortemperatur. Bereits auf dem Weg entlang des Temperaturgradienten im Fallrohr setzt die Abkühlung ein. Um den rechnerischen Aufwand zu begrenzen, wird im folgenden davon ausgegangen, daß die Abkühlung des Tröpfchens erst mit seiner Ankunft im Fallenzentrum einsetzt, zumal die genaue Ortsabhängigkeit des Temperaturgradienten im Fallrohr nicht bekannt ist.

Für das zeitabhängige Temperaturfeld $T = T(r, t)$ in einer Kugel nimmt die Wärmeleitungsgleichung die folgende Form an [BaeSte, GröErGri, CarsJaeg]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a_K \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right). \quad (6.6)$$

Die *Temperaturleitfähigkeit* a_K ist definiert durch

$$a_K := \frac{\lambda_K}{c_{p,K} \varrho_K}. \quad (6.7)$$

Darin bedeuten λ_K die Wärmeleitfähigkeit, $c_{p,K}$ die spezifische isobare Wärmekapazität und ϱ_K die Dichte des Kugelmaterials. Es wird vorausgesetzt, daß sich die Kugel in einer homogenen, isotropen Umgebung befindet, d. h., der Wärmefluß findet nur in einer Dimension, nämlich in r -Richtung, statt. Zum Zeitpunkt $t = 0$ besitzt die Kugel die Anfangstemperatur T_0 , die Umgebung die Temperatur T_∞ .

Die Lösung der Differentialgleichung (6.6) gelingt durch einen Separationsansatz und führt für die Kugel mit dem Radius r_0 unter Beachtung der Anfangs- und Randbedingungen auf die Temperaturverteilung [BaeSte, Grig]

$$T^+(r^+, t^+) = \sum_{i=1}^{\infty} C_i \frac{\sin(\mu_i r^+)}{\mu_i r^+} e^{-\mu_i^2 t^+} \quad (6.8)$$

mit den dimensionslosen Variablen

$$r^+ := r/r_0, \quad t^+ := a t/r_0^2, \quad T^+ := \frac{T - T_\infty}{T_0 - T_\infty}$$

und den Koeffizienten C_i

$$C_i = 2 \frac{\sin \mu_i - \mu_i \cos \mu_i}{\mu_i - \sin \mu_i \cos \mu_i}. \quad (6.9)$$

Darin sind μ_i die Eigenwerte der beiden aus dem Separationsansatz entstehenden gewöhnlichen Differentialgleichungen. Sie lassen sich bestimmen als Lösungen der transzendenten Gleichung

$$\mu \cot \mu = 1 - Bi. \quad (6.10)$$

Die *Biot-Zahl* Bi ist für eine Kugel mit dem Radius r_0 gegeben durch

$$Bi = \alpha r_0 / \lambda_K. \quad (6.11)$$

Der *Wärmeübergangskoeffizient* α ist definiert über den auf *Newton* zurückgehenden Ansatz für den Wärmestrom \dot{Q} durch die Oberfläche A eines Körpers der Temperatur T in einer Umgebung der Temperatur T_∞ :

$$\dot{Q} = \alpha A (T_\infty - T). \quad (6.12)$$

α hängt nicht nur von der Wärmeleitfähigkeit in der Umgebung der Kugel, sondern auch von den dort herrschenden Strömungsverhältnissen ab. Diese werden bei der *freien Konvektion*, also bei Strömungen, die durch Auftriebskräfte infolge von Dichteunterschieden angetrieben werden, charakterisiert durch die *Rayleigh-Zahl* Ra :

$$Ra = \frac{\beta_\infty (T_0 - T_\infty) g d^3}{\nu^2} Pr. \quad (6.13)$$

mit

$$\begin{aligned} \beta_\infty &= 1 / T_\infty = \text{therm. Ausdehnungskoeff. für ideale Gase bei } T_\infty, \\ d &= \text{Kugeldurchmesser,} \\ \nu &= \eta / \rho = \text{kinematische Viskosität in der Umgebung der Kugel,} \\ Pr &= \nu / a_U = \text{Prandtl-Zahl,} \\ a_U &= \text{Temperaturleitfähigkeit der Umgebung, analog zu (6.7).} \end{aligned}$$

Aus Gründen der mathematischen Vereinfachung führen wir die *Nusselt-Zahl* Nu ein. Sie wird auch als dimensionsloser Wärmeübergangskoeffizient bezeichnet:

$$Nu = \frac{\alpha d}{\lambda_U} \quad (6.14)$$

mit

$$\lambda_U = \text{Wärmeleitfähigkeit in der Umgebung der Kugel.}$$

Wir wollen nun die Ergebnisse der Berechnungen für ein H_2O -Tröpfchen mit einem Durchmesser von $80 \mu\text{m}$ auf der Grundlage von (6.8) diskutieren. Das Tröpfchen hat zunächst die Temperatur $T_0 = 293 \text{ K}$. Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird die Temperatur in seiner Umgebung (Luft unter Standarddruck) schlagartig auf $T_\infty = 238 \text{ K}$ erniedrigt.

Die meisten stoffspezifischen Größen, die in die Berechnung eingehen, sind stark temperaturabhängig. Im folgenden geht es uns in erster Linie darum abzuschätzen, wie lange es *maximal* dauert, bis das Tröpfchen die Temperatur seiner Umgebung angenommen hat. Deshalb werden wir in der Rechnung die stoffspezifischen Größen konstanthalten. Anderenfalls würde der Rechenaufwand unverhältnismäßig ansteigen. Tab. 6.3 gibt einen Überblick über die verwendeten Zahlenwerte.

Tabelle 6.3: Stoffspezifische Größen, die in die Berechnung der Abkühlungskinetik eingehen. Quellenangaben: a: [CRC], b: [BaeSte], c: Fig. 3-9 auf S. 93 in [PruKle], d: Fig. 3-6 auf S. 88 in [PruKle].

Größe	H ₂ O flüssig	Luft bei 238 K und 1 bar
$\lambda / \text{mW K}^{-1} \text{ m}^{-1}$	522 (250 K) ^a	21.44 ^b
$c_p / \text{kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	5.358 (238 K) ^c	1.007 ^b
$\rho / \text{kg m}^{-3}$	0.985 (243.15 K) ^d	1.466 ^b
$\nu / \text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	–	$1.054 \cdot 10^{-5}$ ^b

Die *Rayleigh-Zahl* beträgt unter diesen Bedingungen gemäß (6.13) $Ra \approx 10^{-2}$. Nach [VDI-WärA] gilt bei freier Konvektion an einer Kugel

$$\lim_{Ra \rightarrow 0} Nu = 2.$$

Daraus erhält man den Wärmeübergangskoeffizienten

$$\alpha \stackrel{(6.14)}{=} \frac{2\lambda_U}{d} = \frac{\lambda_U}{r_0} = 536 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-2} \quad (6.15)$$

und die Biot-Zahl

$$Bi \stackrel{(6.11)}{=} 0.04. \quad (6.16)$$

Für derart kleine Biot-Zahlen ist die radiale Abhängigkeit der Temperatur innerhalb der Kugel praktisch vernachlässigbar, d. h., die Temperatur im Kugelmittelpunkt stimmt zu jedem Zeitpunkt in guter Näherung mit der Temperatur auf der Kugeloberfläche überein [BaeSte] (vgl. jedoch Abb. 6.21):

$$T(t) = T(t, r = 0) \approx T(t, r = r_0).$$

(6.8) vereinfacht sich dann zu

$$T^+(t) = \frac{T - T_\infty}{T_0 - T_\infty} = e^{-\frac{t}{\tau_A}} \quad (6.17)$$

mit

$$\begin{aligned} \tau_A = c_p \rho V / (\alpha A) &= \text{Abkühlzeit,} \\ A &= \text{Kugeloberfläche,} \\ V &= \text{Kugelvolumen.} \end{aligned}$$

Die nachfolgend diskutierten Ergebnisse sind auf der Grundlage von (6.8) entstanden. Dabei wurden die ersten 320 Lösungen von (6.10), die $\mu_i \geq 0$ erfüllen, berücksichtigt.

In Abb. 6.19 ist die Temperatur im Tropfenmittelpunkt als Funktion der Zeit aufgetragen. Die Abkühlzeit τ_A , nach deren Ablauf die Temperaturdifferenz zwischen Tropfen und Umgebung auf $1/e$ des ursprünglichen Wertes abgefallen ist, beträgt $\tau_A = 0.12$ s. Dieser Wert stimmt mit dem Ergebnis aus (6.17) überein. (6.17) beschreibt jedoch den Temperaturverlauf innerhalb der ersten Millisekunden nach dem Temperatursprung nicht korrekt.

Wir stellen fest, daß die Temperatur im Tropfenmittelpunkt nach 0.4 s immerhin noch ca. 2 K über der Umgebungstemperatur liegt. Demnach sollten die Nukleationszeiten im Experiment möglichst deutlich länger sein als etwa 0.5 s. Nur unter dieser Voraussetzung kann die Temperatur im Tropfen mit der gemessenen Falltemperatur gleichgesetzt werden.

Die Differenz zwischen der Temperatur auf der Oberfläche des Tropfens ($r = r_0$) und der Temperatur im Mittelpunkt des Tropfens ($r = 0$) ist in Abb. 6.20 als Funktion der Zeit aufgetragen. Unmittelbar nach dem Einschub des Tröpfchens in die Falle wird der Betrag dieser Differenz maximal. Der Randbereich des Tröpfchens ist offenbar in den ersten vier bis fünf Zehntelsekunden nach dem Temperatursprung um mindestens 0.1 K kälter als der Kernbereich (siehe Abb. 6.21). Demnach wird die homogene Nukleation in dieser Zeit bevorzugt in zentrumsfernen Bereichen auftreten. Bei der Herleitung der Grundlagen für die Auswertung unserer Messungen im Abschnitt 4.10 haben wir jedoch vorausgesetzt, daß die Nukleationsrate innerhalb des Tröpfchens ortsunabhängig ist. Dies ist ein weiterer Grund dafür, bei der Auswertung nur Gefrierereignisse zu berücksichtigen, deren Nukleationszeit deutlich länger als einige Zehntelsekunden betrug.

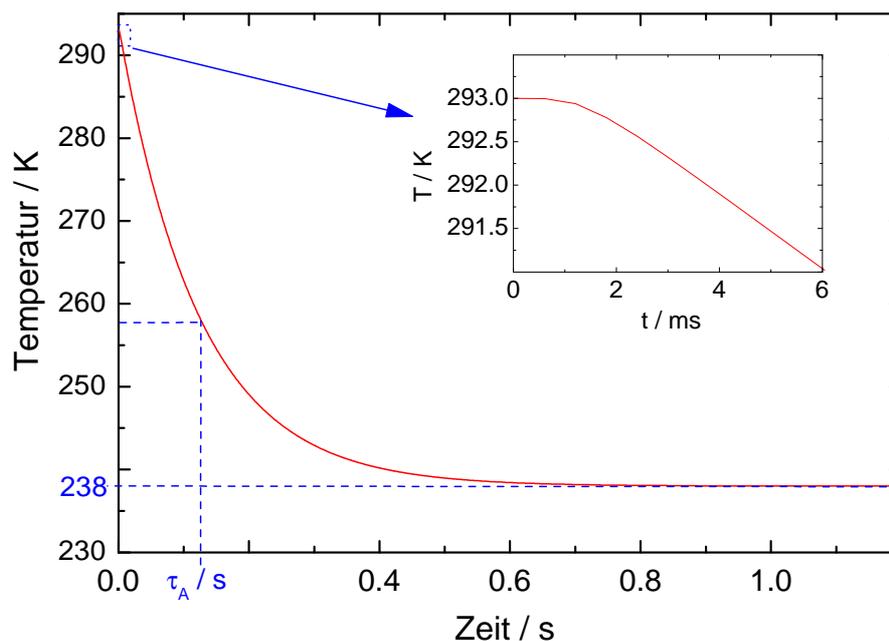


Abb. 6.19: Temperatur des Tropfenmittelpunktes ($r = 0$) als Funktion der Zeit.

In Wirklichkeit dürfte die Abkühlung des Tröpfchens etwas schneller von-statten gehen als berechnet. Die Wärmeleitfähigkeit λ der Luft ist bei höheren Temperaturen größer, die Wärmekapazität c_p des flüssigen Wassers hingegen kleiner als in Tabelle 6.3 angegeben. Außerdem wurde in der Berechnung der Energieverlust durch Wärmestrahlung völlig unberücksichtigt gelassen, obwohl er laut [VDI-WärA] auch bei kleinen Temperaturdifferenzen von der gleichen Größenordnung sein kann wie der Einfluß der Konvektion.

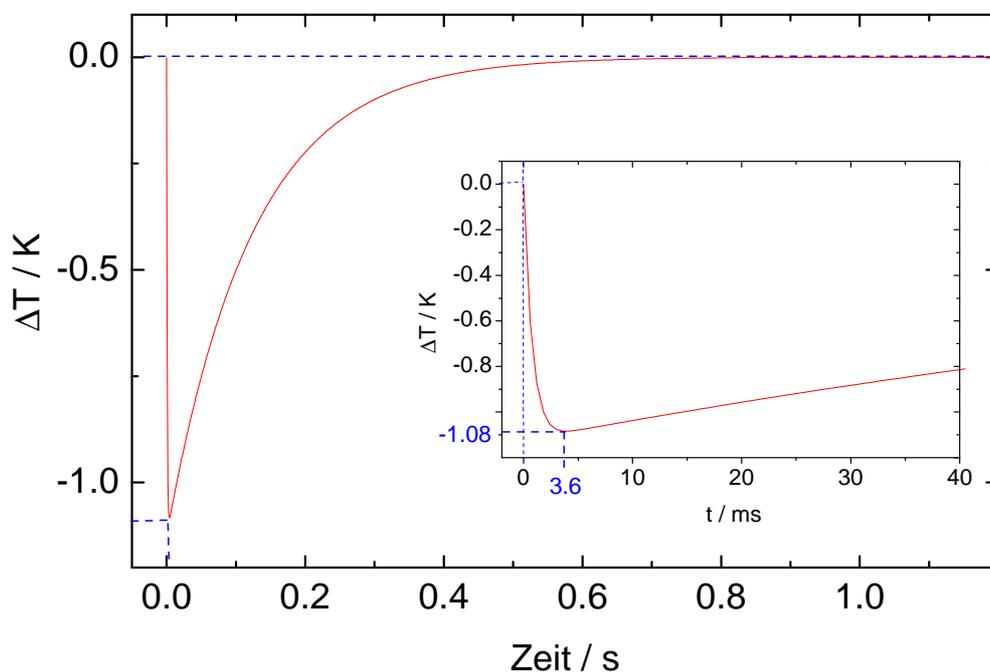


Abb. 6.20: Differenz $\Delta T = T(r = r_0) - T(r = 0)$ zwischen der Temperatur auf der Tropfenoberfläche und der Temperatur im Tropfenmittelpunkt als Funktion der Zeit.

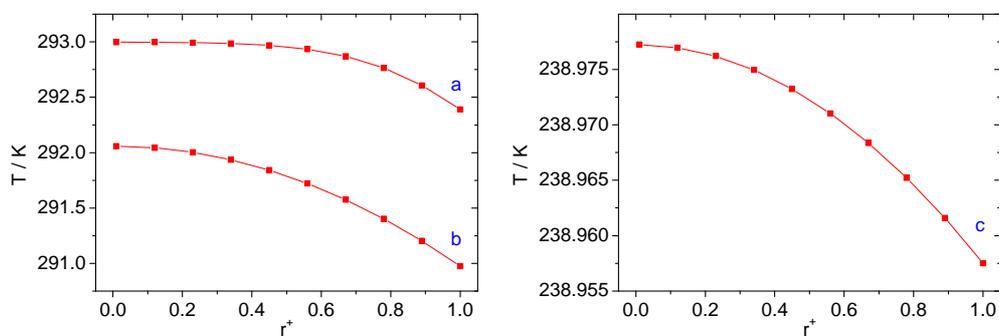


Abb. 6.21: Radiales Temperaturprofil im Tropfen a) 0.6 ms b) 3.6 ms und c) 500 ms nach dem Einschub in die Falle. $r^+ = r/r_0$.

6.2.5 Das Verdampfen des unterkühlten Tröpfchens

Flüssiges Wasser im unterkühlten Zustand ist thermodynamisch metastabil. Sein Dampfdruck ist größer als der des Eises bei derselben Temperatur (siehe oberes Diagramm in Abb. 6.22). Interessanterweise wird die Differenz zwischen den Dampfdrücken von Wasser und Eis mit zunehmender Unterkühlung nicht immer größer, sondern durchläuft ein Maximum bei -11.8 °C (siehe unteres Diagramm in Abb. 6.22)⁵². Sobald Eis als thermodynamisch stabile Phase neben unterkühltem Wasser vorhanden ist, geht letzteres auch ohne Nukleation über den Umweg des Verdampfens und der Deposition⁵³ allmählich in die feste Phase über. In der Falle ist bei entsprechend niedrigen Temperaturen auf den verschiedenen Oberflächen praktisch immer Eis vorhanden⁵⁴. Deshalb verdampfen die unterkühlten Tröpfchen ständig und es ist unmöglich, sie über längere Zeit stabil in der Falle zu halten⁵⁵.

Durch das Verdampfen von Flüssigkeit wird dem Tröpfchen Wärme entzogen und es kühlt sich ab. Sobald eine Temperaturdifferenz zwischen Tröpfchen und Umgebung existiert, setzt ein Wärmestrom $\dot{Q} > 0$ aus der Umgebung in das Tröpfchen ein, so daß die Energiebilanz lautet

$$-\Delta_{\text{v}}H \dot{n} = -n c_p \dot{T} + \dot{Q}. \quad (6.18)$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{v}}H &= \text{molare Verdampfungsenthalpie} \\ T &= \text{Temperatur im Tropfen} \end{aligned}$$

Wegen der im Vergleich zur umgebenden Luft großen Wärmeleitfähigkeit des Wassers⁵⁶ wird angenommen, daß die Temperatur T an allen Orten im Innern des Tropfens dieselbe ist (vgl. Abschnitt 6.2.4).

⁵² Dies ist insofern plausibel, als man annimmt, daß die Struktur des flüssigen Wassers mit zunehmender Unterkühlung immer eisähnlicher wird.

⁵³ Umkehrung der Sublimation.

⁵⁴ Bei -34 °C müssen nur 6 Tröpfchen mit einem Durchmesser von $80\text{ }\mu\text{m}$ vollständig verdampfen (bzw. sublimieren), damit das anfänglich trockene Gas im 7 ml fassenden Innenvolumen der Falle bezüglich Eis mit Wasserdampf gesättigt ist.

⁵⁵ Die Oberflächenspannung der stark gekrümmten Oberfläche sehr kleiner Tröpfchen führt zu einem beträchtlichen Überdruck in ihrem Innern und zu einer Erhöhung des chemischen Potentials der Flüssigkeit. Infolgedessen herrscht über stark gekrümmten Oberflächen ein höherer Dampfdruck als über ebenen Oberflächen. Diese Tatsache wird als *Kelvin-Effekt* bezeichnet. Die in unseren Experimenten verwendeten Tropfen sind allerdings immer noch so groß, daß der *Kelvin-Effekt* keine Rolle spielt. Er muß erst für Tröpfchen mit einem Durchmesser deutlich unterhalb von einem Mikrometer berücksichtigt werden. Der Dampfdruck p_{r0} eines Tröpfchens mit einem Radius r_0 von $40\text{ }\mu\text{m}$ ist gegenüber dem Druck p_{∞} über der ebenen Oberfläche vernachlässigbar erhöht:
 $(p_{r0} - p_{\infty})/p_{\infty} = 1.34 \cdot 10^{-5}$ bei 20 °C .

⁵⁶ $\lambda(\text{H}_2\text{O flüssig}, -30\text{ °C}) = 0.595\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ (Vgl. [Gmel-5] S. 1404 unten).
 $\lambda(\text{Luft}, -30\text{ °C}) = 2.16 \cdot 10^{-2}\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ (Aus [RoYau] S. 103).

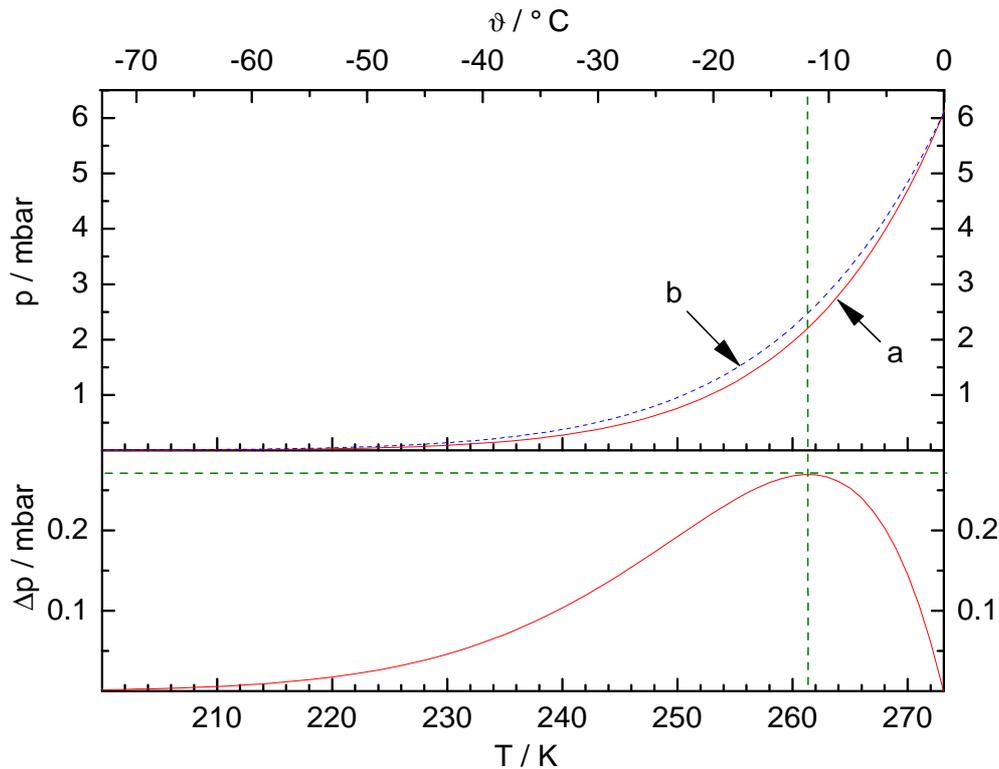


Abb. 6.22: Oberes Diagramm: Sättigungsdampfdrücke über Eis (a) bzw. flüssigem unterkühltem Wasser (b). Die Werte wurden unter Zuhilfenahme der in [TaJe97] im Anhang angegebenen Näherungsformeln berechnet. Unteres Diagramm: Differenz $\Delta(p_{\text{Eis}} - p_{\text{Wasser}})$. Das Maximum liegt bei $\vartheta = -11,8^{\circ}\text{C}$.

Mit wachsender Temperaturdifferenz $T_{\infty} - T$ zwischen Umgebung und Tröpfchen wird der Wärmestrom \dot{Q} aus der Umgebung in das Tröpfchen größer, so daß sich schließlich ein stationärer Zustand einstellt. Die Temperatur des Tröpfchens bleibt dann konstant ($\dot{T} = 0$). Im stationären Zustand ist der Wärmestrom \dot{Q} gegeben durch die folgende auf *Maxwell* zurückgehende Beziehung:

$$\dot{Q} = 4\pi r_0 \lambda_U (T_{\infty} - T) \quad (6.19)$$

mit

$$\begin{aligned} \lambda_U &= \text{Wärmeleitfähigkeit der Luft,} \\ T_{\infty} &= \text{Temperatur in großer Entfernung vom Tropfen.} \end{aligned}$$

(6.19) geht aus dem *Newtonschen Ansatz* (6.12) hervor, wenn gemäß (6.15) der Wärmeübergangskoeffizient $\alpha = \lambda_U / r_0$ eingesetzt wird.

Unter der Voraussetzung, daß die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle

um Größenordnungen kleiner ist als der Tröpfchenradius r_0 ⁵⁷, unter Vernachlässigung von Konvektion (vgl. [PruKle] S. 541) und für kleine Temperaturdifferenzen $T_\infty - T$ läßt sich für die Abnahme des Radius r_0 des Tröpfchens im stationären Zustand näherungsweise schreiben (siehe [ShaLa99, Fuchs, TaMu91] und [RoYau] S. 103):

$$\dot{r}_0 = -\frac{\xi}{r_0}. \quad (6.20)$$

Der *Verdampfungsparameter* ξ läßt sich aus der im Experiment gemessenen Radiusabnahme mit Hilfe der integrierten Form von (6.20) bestimmen:

$$r_0^2 = r_{00}^2 - 2\xi t. \quad (6.21)$$

Er lag in unseren Experimenten in der Größenordnung von $\xi = 1.4 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$. Wir schreiben für die zeitbezogene Änderung des Tröpfchenvolumens

$$\dot{V} = 4\pi r^2 \dot{r}_0 \quad (6.22)$$

und erhalten damit für die zeitbezogene Stoffmengenänderung des Tröpfchens

$$\dot{n} = \frac{\rho}{M} \dot{V} = 4\pi \frac{\rho}{M} r_0^2 \dot{r}_0 \stackrel{(6.20)}{=} -4\pi \frac{\rho}{M} r_0 \xi. \quad (6.23)$$

Einsetzen in (6.18) liefert für den stationären Zustand ($\dot{T} = 0$) die (stationäre) Temperaturdifferenz ΔT zwischen Tropfen und Umgebung:

$$\Delta T = T - T_\infty = -\frac{\rho \Delta_v H \xi}{\lambda_U M}. \quad (6.24)$$

Mit

$$\begin{array}{ll} \rho(-30^\circ\text{C}) = 985 \text{ kg m}^{-3} & \text{aus [PruKle] S. 88,} \\ \Delta_v H(-40^\circ\text{C}) = 47.1 \text{ kJ mol}^{-1} & \text{aus [PruKle] S. 97 Mitte,} \\ \xi = 1.4 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} & \text{gemessen in unseren Exp.,} \\ \lambda_U(-30^\circ\text{C}) = 2.16 \cdot 10^{-2} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} & \text{aus [RoYau] S. 103} \end{array}$$

erhalten wir $\Delta T = 0.17 \text{ K}$, d. h., wir müssen davon ausgehen, daß die Temperatur der Tröpfchen unter unseren Bedingungen ca. 0.2 K unterhalb der Falltemperatur liegt. Wegen der starken Temperaturabhängigkeit der Nukleationsrate ist dieser Befund keineswegs vernachlässigbar. Wir werden im Kap. 7 darauf zurückkommen.

⁵⁷ Die sogenannte *Knudsen-Zahl*, der Quotient aus der mittleren freien Weglänge λ der Gasmoleküle und dem Tröpfchenradius r_0 muß viel kleiner als Eins sein ($Kn = \lambda/r_0 \ll 1$), damit die übliche Kontinuumstheorie für Wärme- und Massefluß angewendet werden kann.

6.3 Die elektronische Peripherie des Experiments

6.3.1 Die Spannungsversorgung der elektrodynamischen Falle

Bei den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten werden Teilchen mit einer Masse zwischen einigen Hundert Nanogramm bis zu einem Mikrogramm und einer Ladung von etwa 10^5 Elementarladungen levitiert. Um diese Teilchen in einer Falle mit den von uns verwendeten geometrischen Abmessungen levitieren zu können, muß an deren Ringe eine Wechselspannung mit etwa 4 kV Amplitude und 200 Hz Frequenz angelegt werden.

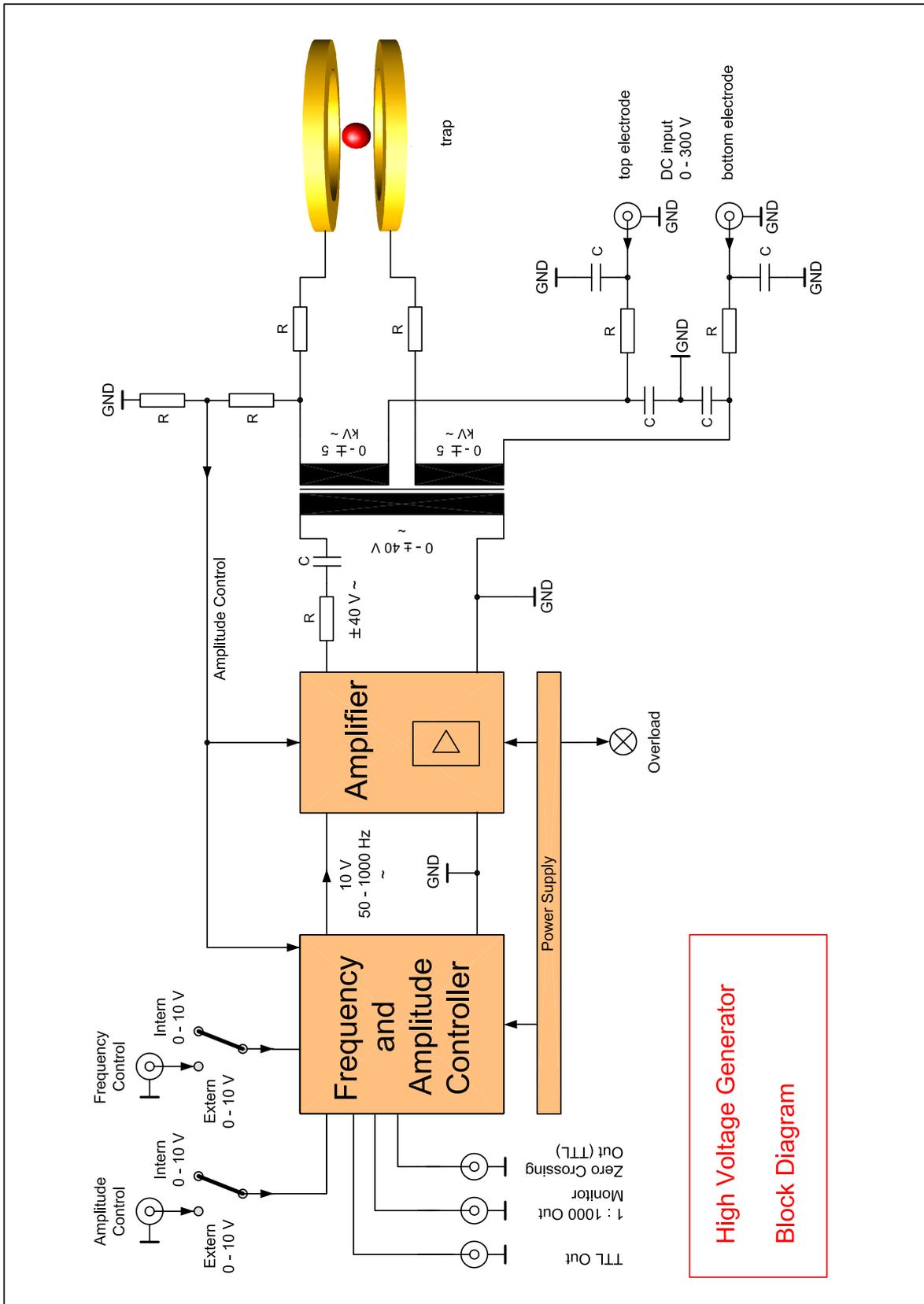
Diese Spannung wird von einem Hochspannungsgenerator⁵⁸ zur Verfügung gestellt. Abb. 6.23 illustriert die Funktionsweise des Generators schematisch. Ein Frequenzgenerator erzeugt eine harmonische Wechselspannung mit einer regelbaren Frequenz zwischen 50 und 1000 Hz und 10 V Amplitude. Sowohl Frequenz als auch Amplitude können einerseits manuell über Potentiometer oder aber über stetige Steuereingänge von einem Computer aus geregelt werden. An den Frequenzgenerator schließen sich eine Verstärkerstufe und ein Transformator mit symmetrisch geteilter Sekundärwicklung an. Auf diese Weise wird eine Ausgangsspannung mit 0 – 5 kV Amplitude und 50 . . . 1000 Hz Frequenz erzeugt. Das Potential beider mit den Ringen verbundenen Ausgänge schwingt in Phase. Die Ausgangspotentiale sind nicht auf Masse bezogen, sondern auf das an den entsprechenden Eingängen („DC Input“) anliegende Gleichspannungspotential. (Siehe dazu auch Abb. 6.24 auf Seite 122.)

Diese Gleichspannung wird von einem zweiten Generator mit zwei Ausgängen zur Verfügung gestellt, an denen ein betragsmäßig identisches, aber im Vorzeichen verschiedenes, auf Masse bezogenes Potential zwischen 0 und 300 V anliegt. Das Ausgangspotential dieses Generators läßt sich ebenfalls manuell über Potentiometer oder über einen stetigen Steuereingang verändern.

Auf diese Weise entsteht zwischen den beiden Ringen der Falle eine regelbare Gleichspannung U_- zwischen 0 und 600 V, mit der die Schwerkraft des levitierten, geladenen Teilchens kompensiert und seine vertikale Position kontrolliert werden kann. Wenn man von dem Einfluß der überlagerten harmonischen Wechselspannung einmal absieht, liegt das Fallenzentrum stets auf einem Potential von 0 V (Erddpotential)⁵⁹. Die Gleichspannung zwischen den beiden Ringen betrug bei den hier vorgestellten Experimenten etwa 40 V. Die Tröpfchen trugen eine positive Ladung. Dementsprechend war der obere Ring negativer, der untere positiver Pol.

⁵⁸ Sowohl dieser HV-Generator als auch die Gleichspannungsquelle wurden von Herrn *P. Schwartze*, Institut für Chemie der Freien Universität Berlin, gebaut.

⁵⁹ Bei zeitlicher Mittelung gilt diese Aussage auch unter Berücksichtigung der Wechselspannung an den Ringen



High Voltage Generator
 Block Diagram

Abb. 6.23: Schematische Darstellung der Funktionsweise des Hochspannungsgenerators.

6.3.2 Der Rechteckpulsgenerator („Spritzensteuerung“)

Die Erzeugung der Tröpfchen durch den Tropfengenerator wird in Abschnitt 6.2.1 ab Seite 95 in allen Einzelheiten beschrieben. Hier soll nur folgendes festgehalten werden: Ein an den Tropfengenerator angelegter rechteckförmiger Spannungspuls kurzer Dauer (etwa $50 - 100 \mu\text{s}$) mit einer Pulshöhe von etwa 150 V führt zur Ejektion eines Tröpfchens. Diese Rechteckpulse werden von der sogenannten „Spritzensteuerung“⁶⁰ zur Verfügung gestellt.

Die Synchronisierung von Spritzenpuls und Fallenspannung

Nach dem Verlassen der außerhalb der Falle angeordneten Spritze benötigt das Tröpfchen eine gewisse Zeit, ehe es in der Falle angelangt ist (siehe Abschnitt 6.2.3 auf Seite 109). Um das Tröpfchen zu fangen, muß es in der Falle von seiner Fallgeschwindigkeit (siehe S. 110) praktisch bis zum Stillstand abgebremst werden. Durch die konstante Potentialdifferenz zwischen oberer und unterer Elektrode läßt sich dies nicht erreichen, denn die Gleichspannung ist im allgemeinen so bemessen, daß die Schwerkraft des Tröpfchens gerade kompensiert wird. Beim Übertritt des positiv geladenen Tröpfchens aus dem Fallrohr (0 V) in den oberen Bereich der Falle wird das Tröpfchen sogar minimal beschleunigt, denn der obere Ring befindet sich auf negativem Potential (etwa -20 V). Eine Verzögerung des Tröpfchens muß also allein durch die Wechselfspannung hoher Amplitude an den Ringen der Falle bewirkt werden. Die notwendige Verzögerung wird genau dann erreicht, wenn das *positiv geladene* Tröpfchen in der *positiven* Phase der Wechselfspannung in die Falle eintritt, und zwar zu einem genau definierten Zeitpunkt (vgl. hierzu [Arn95]). Erscheint das Tröpfchen am oberen Eingang der Falle erst, wenn die Spannung bereits ihre Amplitude erreicht hat, so wird es zu stark verzögert und an dem Fallenpotential quasi reflektiert. Das Tröpfchen zerschellt dann irgendwo auf der Wandung des Fallrohres. Erreicht das Tröpfchen die Falle bereits kurz nach dem Nulldurchgang der Wechselfspannung, so wird es nicht genügend abgebremst. Es fällt durch die Falle hindurch und landet gewöhnlich auf dem unteren Fenster.

Die feste Phasenbeziehung zwischen der Wechselfspannung an den Fallenelektroden und dem Spritzenpuls wird in Abb. 6.24 illustriert.

⁶⁰ Die Spritzensteuerung wurde ebenfalls von P. Schwartz, Institut für Chemie der Freien Universität Berlin, gebaut.

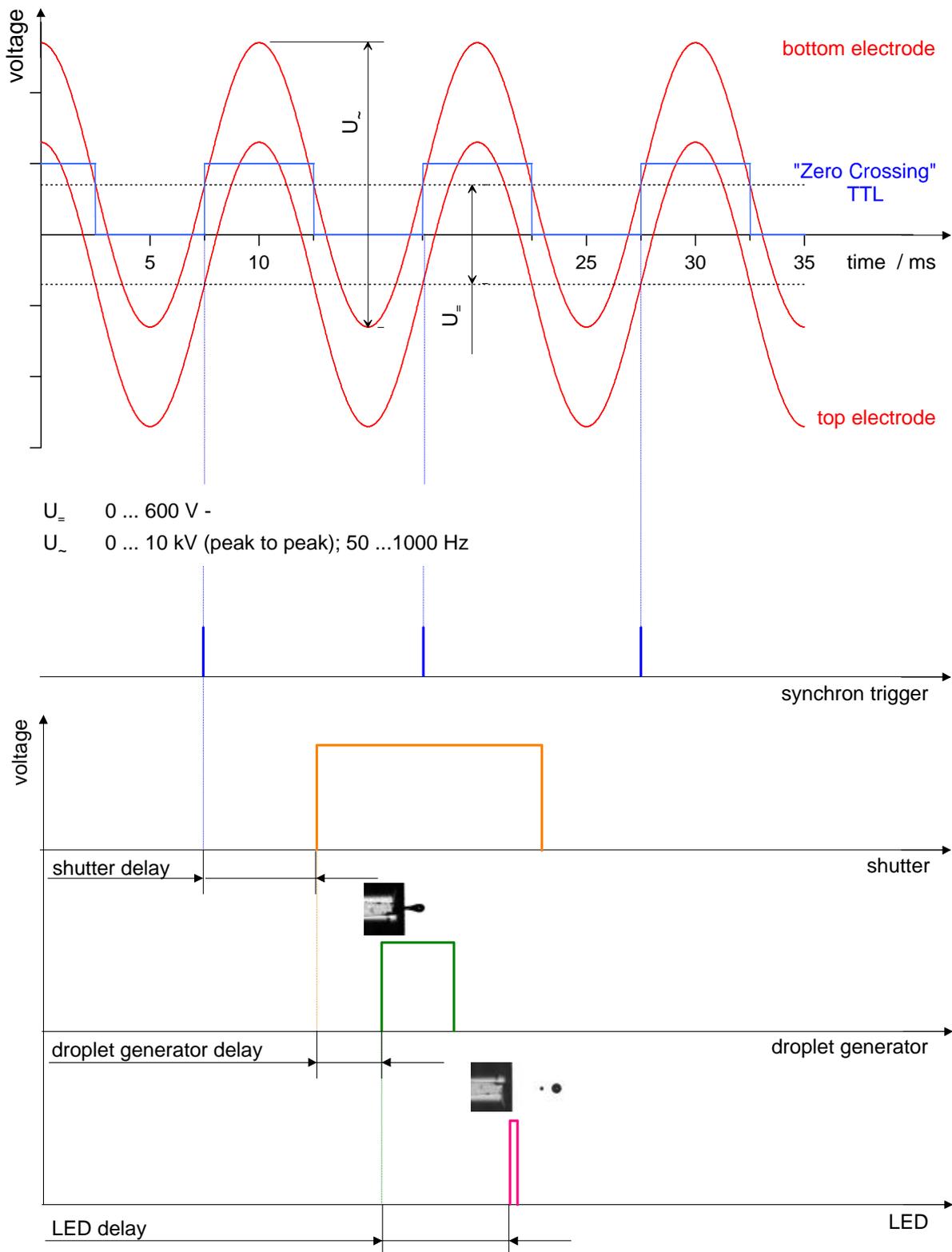


Abb. 6.24: Synchronisierung des Tröpfcheneinschusses mit der Fallenwechselspannung. Stroboskopische Beobachtung der Tröpfchenbildung.

Der Hochspannungsgenerator liefert ein TTL-Signal⁶¹ mit derselben Periodendauer wie die der Wechselspannung („Zero Crossing TTL“). Dieses Signal wird zur Synchronisierung des Rechteckpulsgenerators verwendet.

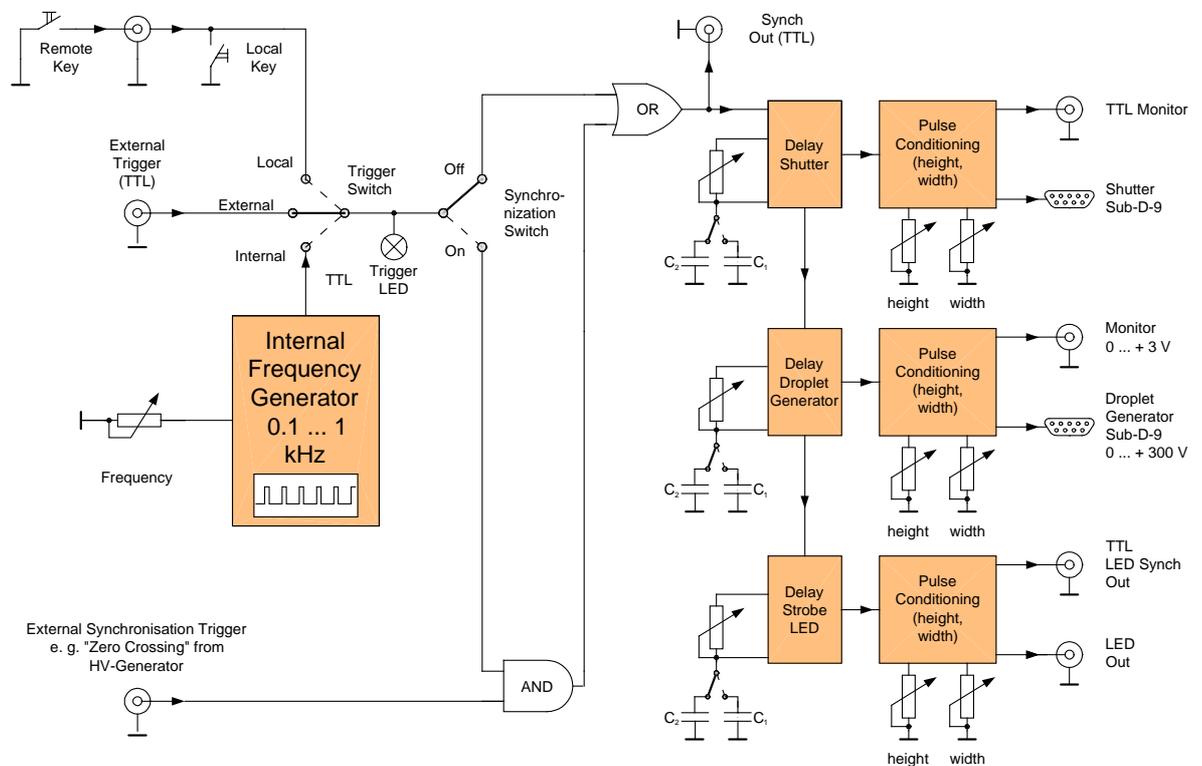


Abb. 6.25: Schematische Darstellung der Funktionsweise des Rechteckpulsgenerators.

Die prinzipielle Funktionsweise des Rechteckpulsgenerators soll anhand von Abb. 6.25 erläutert werden.

Der Rechteckpulsgenerator kann sowohl intern von einem Frequenzgenerator als auch extern durch ein TTL-Signal oder aber manuell über ein Schaltsignal getriggert werden. Das Triggersignal liegt bei ausgeschalteter Synchronisation sofort an der „Delay-Strecke“ an, in der das Signal für die drei verschiedenen Generatorausgänge unterschiedlich verzögert wird. Die Verzögerungszeiten wie auch die Pulsparameter (Pulsbreite und -höhe) lassen sich individuell verändern.

Ist die Synchronisation erforderlich (Schalterstellung „Synch On“), so erscheint das Triggersignal an der Delay-Strecke erst dann, wenn an dem AND-Gatter sowohl das Triggersignal als auch das Synchronisationssignal anliegen.

Der erste Ausgang des Generators kann verwendet werden, um beispielsweise vor der Passage des Tröpfchens einen Shutter zu öffnen. Der zweite

⁶¹ Transistor Transistor Logic.

Ausgang liefert den Rechteckpuls für den Tropfengenerator. Der dritte und letzte Ausgang liefert einen Rechteckpuls zum Betrieb einer LED⁶², die zur stroboskopischen Beobachtung der Tröpfchen benötigt wird (Punkt **f** in Abb. 6.7 auf S. 93). Eine realistische Folge dieser drei Pulse ist in Abb. 6.24 dargestellt.

Stroboskopische Beobachtung der Tröpfchen

Die äußerst empfindliche Funktionsweise des Tropfengenerators („Spritze“) wird in Kap. 6.2.1 ausführlich erörtert. Zur optimalen Einstellung der Spritzenpulspanparameter und zur Kontrolle der Spritzenfunktion muß die Tropfenbildung auf irgendeine Weise visuell beobachtet werden können. Hierbei hat sich der Stroboskopeffekt⁶³ zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel entwickelt.

Der von dem Spritzenpulsgenerator gelieferte Rechteckpuls wird an eine LED⁶⁴ (siehe Punkt **f** in Abb. 6.7 auf Seite 93) angelegt und erzeugt einen kurzen, aber hellen Lichtblitz. Dieser wird durch eine oder mehrere Linsen gebündelt und beleuchtet das Gebiet unmittelbar hinter der Spritzendüse. Der LED gegenüber angeordnet ist eine CCD-Kamera⁶⁵ mit Nahobjektiv⁶⁶ (siehe Punkt **e** in Abb. 6.7 auf Seite 93), so daß die stark vergrößerte Düsenspitze und ihre Umgebung auf einem Monitor erscheinen. Wird nun die Spritze kontinuierlich mit einer hohen Frequenz von etwa 500 Hz betrieben, so blitzt die LED mit derselben Frequenz, aber um die eingestellte Zeit verzögert. Jedes einzelne Tröpfchen, das die Spritze verläßt, wird somit an ein und demselben Ort angeblitzt, und auf dem Monitor erscheint das Bild eines scheinbar vor der Düse stehenden Tröpfchens⁶⁷. Durch Veränderung des Pulsdelays kann nun die Tropfenbildung in allen Einzelheiten studiert werden.

Sämtliche in Abschnitt 6.2.1 gezeigten Tröpfchenbilder sind auf die hier erläuterte Art und Weise entstanden.

⁶² Light Emitting Diode

⁶³ Stroboskopeffekt: Periodische Bewegungsabläufe können scheinbar zum Stehen gebracht werden, indem man sie mit ihrer Frequenz anblitzt. Durch Veränderung der Phasenverschiebung zwischen der periodischen Bewegung und dem Lichtblitz ist es möglich, den Bewegungsablauf in allen Stadien zu studieren.

⁶⁴ AlInGaP-LED, orange 605 nm, 9500 mcd.

⁶⁵ Siehe Fußnote Nr. 30 auf Seite 94.

⁶⁶ Tubuslänge 40 mm, Mikroskopobjektiv mit vierfacher Vergrößerung.

⁶⁷ Das stroboskopische Bild von der Tröpfchenejektion aus einer gut funktionierenden Spritze ist scharf und steht absolut ruhig. Dies setzt voraus, daß die Tröpfchenbildung über Hunderte und Tausende Tröpfchen hinweg absolut reproduzierbar ist. Angesichts der äußerst labilen Funktion der Spritzen ist es umso erstaunlicher, daß sich derart gute stroboskopische Bilder realisieren lassen.

6.3.3 Das Programm zur Steuerung des Experiments und zur Datenerfassung

Wie bereits erläutert (vgl. Abschnitt 4.10), erfordert die Messung von Nukleationsraten die vielfache Wiederholung ein und desselben Experiments mit unveränderten Randbedingungen. Die Automatisierung der sich ständig wiederholenden Steuerungsschritte kann hier zu einer Entlastung des Experimentators von stupider Routinearbeit, zu höherer Effektivität und zu genaueren Meßergebnissen⁶⁸ führen. Durch sukzessive Verbesserung der computergestützten Steuerung der Meßapparatur konnte schließlich sogar ein vollautomatischer Betrieb erreicht werden. Dadurch wurden extrem lange Meßreihen mit mehreren tausend Gefrierereignissen möglich, die bei manuellem Betrieb der Apparatur sicherlich nicht zustande gekommen wären.

Die Steuerung des Experiments und die Datenerfassung wird von einem *LabVIEW*-Programm⁶⁹ übernommen, welches auf einem Personal Computer⁷⁰ ausgeführt wird. Dieser Computer ist einerseits über die bereits erwähnte Frame-Grabber-Karte⁷¹, andererseits über einen GPIB-Bus⁷² mit dem Experiment verbunden. In das GPIB-System sind ein Digitalmultimeter⁷³ und ein DA-AD-Converter⁷⁴ integriert.

⁶⁸ Die Genauigkeit der Ergebnisse hängt unter anderem von der Zahl der beobachteten Nukleationsergebnisse ab. Auch ein noch so ausdauernder Experimentator ermüdet irgendwann nach dem tausendsten Tröpfchen und bricht die Meßreihe vorzeitig ab.

⁶⁹ *LabVIEW*[®] ist eine graphisch orientierte Programmiersprache der Firma National Instruments. Das Programm zur Steuerung des Experiments und zur Datenerfassung trägt den Namen „view_miescattering_version_peter“. Es setzt sich aus einer Vielzahl von Unterprogrammen zusammen, an denen verschiedene Autoren aus der „Tröpfchengruppe“ an der Freien Universität Berlin mitgearbeitet haben. Der zentrale, für die Bilderfassung und -auswertung zuständige Teil wurde von Prof. Thomas Leisner, jetzt TU Ilmenau, geschrieben. Die Routinen zum automatischen Betrieb der Apparatur stammen vom Autor dieser Arbeit.

⁷⁰ CPU Intel Pentium MMX 200 MHz, 64 MB EDO-RAM 60 ns.

⁷¹ Siehe S. 94.

⁷² General Purpose-Interface Bus, identisch mit dem sogenannten IEEE-488-Standard. Bidirektionales Bussystem mit eigener Kommandosprache, welches die Kommunikation von bis zu 15 Geräten mit dem Computer erlaubt. Die Geräte können sternförmig oder sequentiell in den Bus eingebunden sein. Datenübertragungsrate bis zu 1 MB / s.

⁷³ Hewlett Packard HP 34401A

⁷⁴ Siehe Fußnote Nr. 22 auf Seite 90.

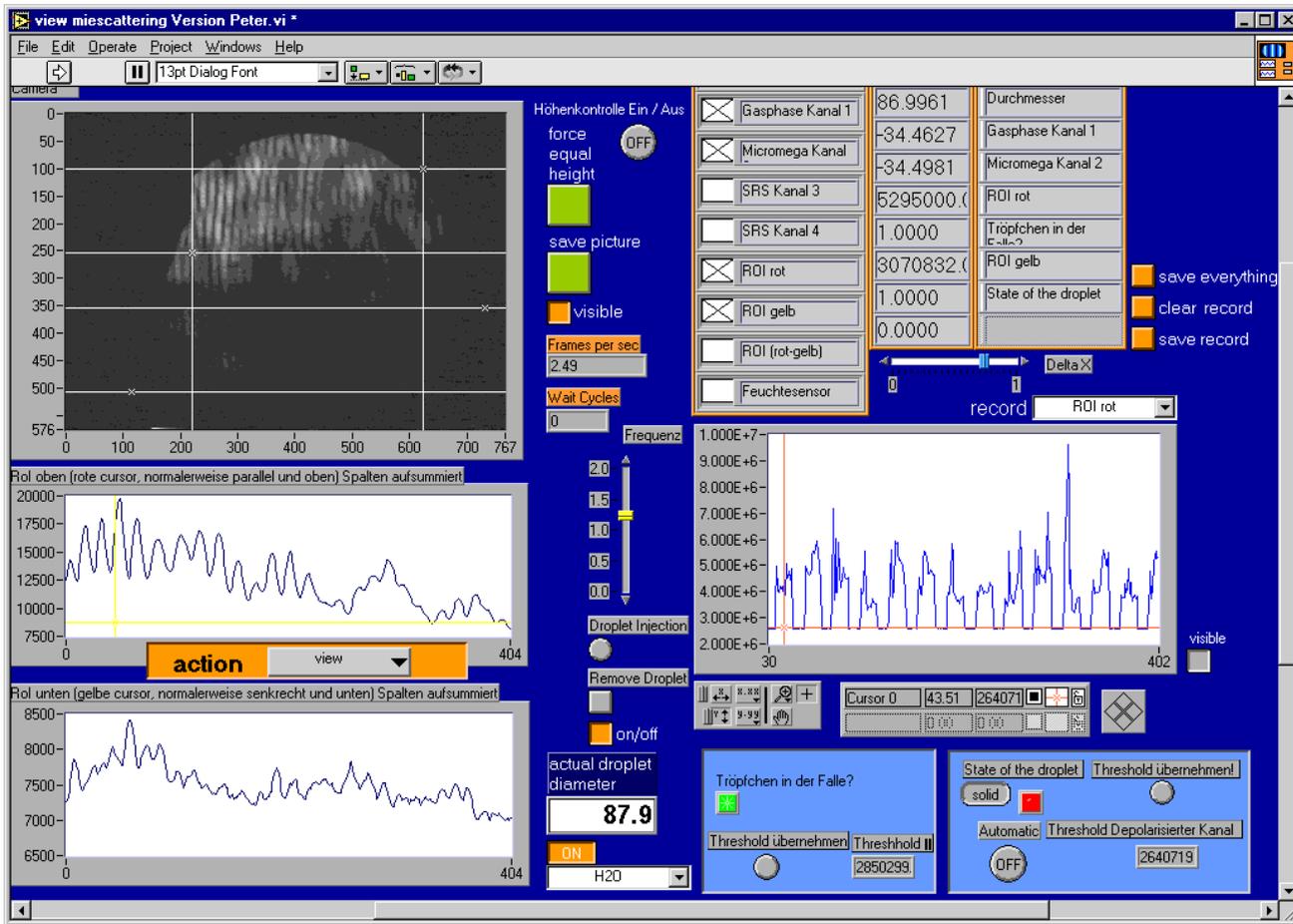


Abb. 6.26: Bedienungsfläche des Programms zur Steuerung des Experiments und zur Datenerfassung in einer typischen Konfiguration.

Abb. 6.26 zeigt die Bedienungsfläche („Panel“) des Steuerungs- und Datenerfassungsprogramms in einer typischen Konfiguration.

In dem xy-Intensitätsdiagramm oben links ist das von der Frame-Grabber-Karte digitalisierte Bild zu sehen⁷⁵. Dargestellt werden die Signalintensitäten der einzelnen CCD-Kamerapixel als Funktion ihres Ortes (Zeile, Spalte) in Grauwerten. Durch manuelles Verschieben der Cursor mit der Maus lassen sich die „Regions of Interest“ (ROI) der Größe des Streubildes anpassen. Nach Druck auf die Taste „Force equal height“ verändert das Programm die ROI selbsttätig so, daß Kongruenz erreicht wird. Dies kann erforderlich werden, wenn die Spalten- bzw. Flächenintegrale über die ROI vergleichbar sein sollen.

⁷⁵ Dies wird in der Regel das Streubild des Tröpfchens sein. Es lassen sich aber auch ein direkter Blick ins Falleninnere bzw. das stark vergrößerte Bild der Spritzendüsen spitze einblenden, je nachdem, welche Kamera mit der Bildwandekarte verbunden ist.

Das Programm summiert bei jedem Schleifendurchlauf die Intensitäten innerhalb der ROI spaltenweise und stellt das Ergebnis in den beiden Diagrammen unten links als Funktion der Spaltennummer dar.

In dem Diagramm unten rechts lassen sich wahlweise verschiedene Meßgrößen (wie z. B. die Flächenintegrale über die ROI oder die Temperatur im Falleninnern) in ihrer zeitlichen Änderung verfolgen. Über die darüber befindlichen Schaltflächen kann gewählt werden, welche der erfaßten Größen fortlaufend abgespeichert werden sollen.

Ganz unten rechts befinden sich zwei Felder zur Überwachung und Kalibrierung des automatischen Betriebs. Die linke, grüne Leuchtdiode zeigt den aktuellen Wert der Booleschen Variablen „Tröpfchen in der Falle?“ an. Liegt die Streulichtintensität im oberen, der senkrechten Polarisationsrichtung zugeordneten ROI über einem zuvor festgelegten Grenzwert, so befindet sich offenbar ein Tröpfchen in der Falle und die Variable nimmt den Wert „True“ (Grün) an. Solange das Tröpfchen flüssig bleibt, liegt die Streulichtintensität im unteren ROI (parallele Polarisation) unterhalb des ebenfalls zuvor festgelegten zweiten Grenzwertes. Die Boolesche Variable „Tröpfchen fest?“ hat dann den Wert „False“ (Rote Leuchtdiode dunkel). Beim Gefrieren des Tröpfchens steigt die Streulichtintensität im unteren ROI schlagartig auf einen Wert deutlich über dem Grenzwert an (siehe Abschnitt 6.4.3, insbes. Abb. 6.29 auf S. 133) und die Variable ändert ihren Wert auf „True“. Diese beiden Variablen steuern den gesamten Programmablauf im automatischen Modus.

Am unteren Rand in der Mitte der Programmoberfläche befindet sich die Anzeige für den Tröpfchendurchmesser, der bei jeder Programmrekursion nach der bereits beschriebenen Methode (siehe Abschnitt 5.3.5 ab Seite 65) neu ermittelt wird. Mit dem darunter befindlichen Pulldown-Menü muß zuvor die jeweils verwendete Flüssigkeit gewählt werden, damit in die Berechnung die korrekte Brechzahl eingeht.

Über diesen den Durchmesser betreffenden Elementen befinden sich zwei Schaltflächen „Droplet Injection“ und „Remove Droplet“. Bei ihrer Betätigung gehen entsprechende Triggersignale an die Spritzensteuerung bzw. die Hochspannungsversorgung. Auf diese Weise wird der manuell ferngesteuerte Tröpfcheneinschuß bzw. -auswurf ermöglicht. Dies erleichtert die Optimierung verschiedener Parameter (Grenzwerte für die beiden Booleschen Variablen, optimaler Spritzenpuls und -delay usw.) zur Vorbereitung des Automatikbetriebs.

Die folgende Abbildung zeigt ein stark vereinfachtes Flußdiagramm für den Ablauf des Programms⁷⁶.

Die Digitalisierung der Kamerabilder durch die Frame-Grabber-Karte ist ein vergleichsweise zeitaufwendiger Prozeß, durch den die Geschwindigkeit des Programms in erster Linie bestimmt wird. Bei jedem neuen Schleifendurchlauf des Programms wird deshalb zuerst die Aquisition eines neuen Bildes gestartet. Da dieser Prozeß quasi unabhängig vom eigentlichen Rechner auf der Frame-Grabber-Karte selbst abläuft, kann die Zeit bis zum Abschluß der Bilddigitalisierung für andere Programmschritte genutzt werden. Dazu zählen das Auslesen der zu messenden Parameter aus dem AD-Converter via GPIB sowie die numerische Auswertung der ROI des vorletzten Bildes. Außerdem wird je nach Wert der beiden bereits erwähnten Booleschen Variablen eventuell der Tröpfcheneinschuß bzw. -auswurf veranlaßt. Nach Abschluß dieser Aktivitäten ist die Bilderfassung unter Umständen immer noch nicht abgeschlossen und das Programm wartet nun, bis das digitalisierte Bild von der Frame-Grabber-Karte vollständig in den Hauptspeicher des PC übertragen wurde. Damit ist ein Schleifendurchlauf beendet und der Zyklus beginnt von vorn.

Die von uns verwendete Frame-Grabber-Karte (vgl. Angaben S. 94) kann maximal 12.5 Bilder pro Sekunde digitalisieren. Damit ist die maximale Zeitauflösung des Meß- und Steuerprogramms auf 0.08 s begrenzt. In der Praxis ist die erreichte Auflösung mit etwa 0.1 s (≈ 9.3 Bilder pro s) derzeit etwas schlechter. Dies liegt an der unzulänglichen Leistungsfähigkeit des in seinen technischen Daten nicht mehr modernen Meßrechners⁷⁷. Auf einem leistungsfähigeren Rechner erreicht das Programm ohne weiteres seine maximale Geschwindigkeit.

⁷⁶ Die Darstellung orientiert sich weitgehend an der DIN 66001. Vgl. [Kom, Böh].

⁷⁷ Siehe Fußnote Nr. 70 auf Seite 125.

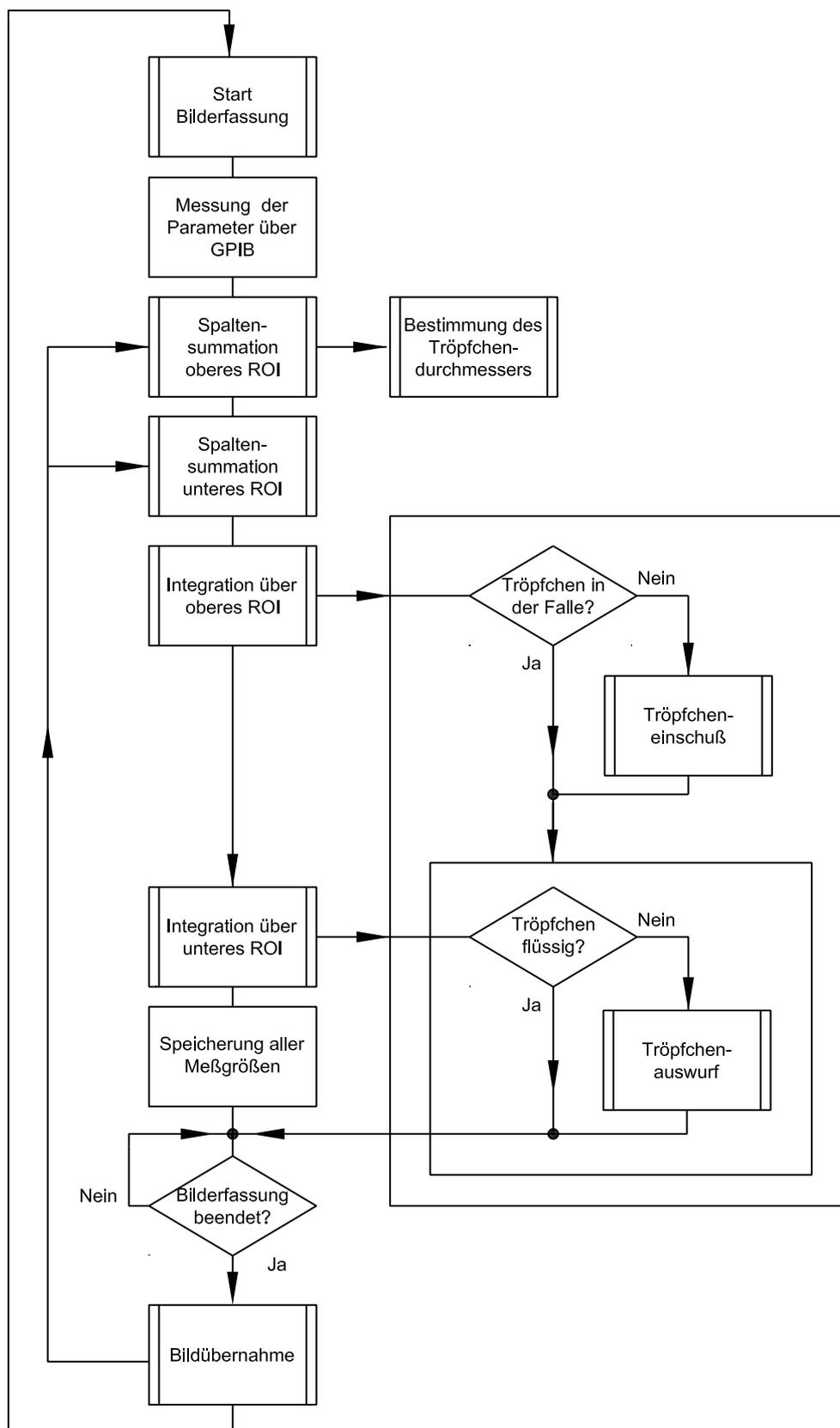


Abb. 6.27: Stark vereinfachtes Flußdiagramm für den Ablauf des Meß- und Steuerprogramms im automatischen Betrieb.

6.4 Durchführung der Messungen

Im folgenden wollen wir zunächst am Beispiel eines einzelnen Gefrierereignisses die Vorgehensweise bei den Experimenten diskutieren. Anschließend werden wir uns einen Ausschnitt aus einer typischen Meßreihe näher ansehen.

6.4.1 Verwendete Chemikalien

Das für die Messungen verwendete H_2O wurde zuvor in einer Quarzglasapparatur dreifach destilliert und beim Einfüllen in das gläserne Spritzenreservoir durch einen Filter⁷⁸ gedrückt.

D_2O geht mit H_2O sehr leicht einen Isotopenaustausch ein. Um dies zu vermeiden, muß beim Umgang mit D_2O der Kontakt mit H_2O ausgeschlossen werden. Bei dem verwendeten D_2O handelt es sich um ein hochisotopenreines (99.9 % D) Produkt der Firma *Groupe C. E. Saclay, Gif-Sur-Yvette, France*. Es wurde mit Hilfe einer Laborspritze unter Schutzgas (trockenes N_2) der Flasche entnommen und beim Einfüllen in das Spritzenreservoir unter Schutzgas ebenfalls durch einen Filter gedrückt. Der Druckausgleich am Spritzenreservoir erfolgte mit trockener Luft, die zuvor eine Filterpatrone mit CaCl_2 -Füllung passiert hatte. Vor Beginn der Messungen wurde der sorgfältig getrocknete Falleninnenraum gründlich mit trockenem N_2 -Gas gespült, um die H_2O -haltige Luft auszutreiben.

6.4.2 Inbetriebnahme der Apparatur

Vor der Inbetriebnahme des Kühlsystems wird der Falleninnenraum routinemäßig mit gasförmigem Stickstoff gespült⁷⁹. Beim Abkühlen der Falle sorgt ein stark gedrosselter Stickstoffstrom für den Druckausgleich im Falleninneren. Während der Messungen wird der Gasstrom durch die Falle abgestellt, da ein permanenter, trockener Gasstrom das Verdampfen der Tröpfchen beschleunigen würde. Außerdem wären die Temperaturverhältnisse weniger gut definiert⁸⁰.

⁷⁸ Nylon-Spritzenfilter, Porengröße: 0.22 μm . Carl Roth GmbH Karlsruhe.

⁷⁹ Diese Maßnahme sorgt für „klare“, reproduzierbare Verhältnisse im Falleninneren. Eventuell vorhandener Staub wird ausgeblasen. Vor allem soll die Falle im Innern vor dem Abkühlen trocken sein, um die Gefahr von Hochspannungsüberschlägen zu minimieren.

⁸⁰ Das warme (Raumtemperatur) Gas hat praktisch nur auf dem 15 mm kurzen Weg durch die Gas-einlaßkanäle im Fallengrundkörper Gelegenheit, die Fallentemperatur anzunehmen. In einem Experiment wurde versucht, den maximal zulässigen Gasstrom zu ermitteln, bei dem das in die Falle eintretende Gas gerade noch rechtzeitig die Fallentemperatur erreicht. Dazu wurde ein Pt-100-Widerstandstemperatursensor an zwei 18 μm dünnen, lackisolierten Kupferdrähten hängend von oben durch das Fallrohr hindurch in die Falle eingeführt und im Zentrum der Falle positioniert. Die Temperatur der Sensoren im Fallengrundkörper sowie im Zentrum der Falle wurde in Abhängigkeit vom Gasstrom aufgezeichnet. Leider ließen sich die Ergebnisse kaum interpretieren, weil die Wärmeleitung durch die Zuleitungen selbst unter Verwendung dieser extrem dünnen Kupferfäden noch so stark ausgeprägt ist, daß sie die Temperatur des Pt-100 merklich erhöht.

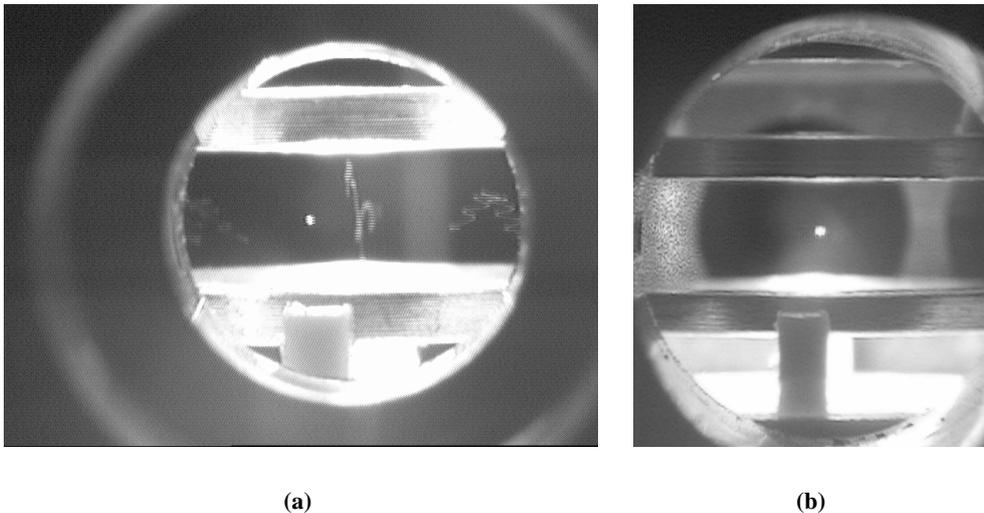


Abb. 6.28: Blick in die Falle von der Seite aus. Die beiden Ringelektroden (oben und unten) sind gut zu erkennen. Ihr Abstand beträgt 2.9 mm.

a) Optimierung des Tröpfcheneinschusses. Die relativ lange Akkumulationszeit der CCD-Kamera ermöglicht die Beobachtung der Flugbahn als Leuchtspur. Ein Tröpfchen ist bereits in der Falle gefangen, während ein zweites von oben in die Falle fällt, infolge des Potentialgradienten dicht über der unteren Elektrode reflektiert wird und auf einer Schlingerbahn die Falle verläßt, ohne gefangen zu werden.

b) Der Idealzustand: Ein einzelnes Tröpfchen scheint ruhig im Zentrum der Falle zu stehen. Tatsächlich vollführt es jedoch Oszillationen mit der Frequenz der Fallenwechsellspannung. Diese Schwingungen lassen das Tröpfchen auf dem zeitlich integrierenden Kamerabild deutlich größer erscheinen, als es in Wirklichkeit ist.

Nach dem Erreichen der Zieltemperatur müssen zunächst die Potentiale der Elektroden in der Falle und vor allem die Parameter der Spritzensteuerung so optimiert werden, daß das Einschießen und Fangen der Tröpfchen absolut zuverlässig funktioniert. Hierbei erweist sich die Möglichkeit, das Verhalten der Tröpfchen in der Falle mit Hilfe einer CCD-Kamera beobachten zu können, als essentiell. Diese Kamera ist an einem der seitlichen Fallenports angeordnet (siehe Punkt g in Abb. 6.7 auf Seite 93) und mit einem Fernobjektiv versehen. Die Beleuchtung des Falleninneren erfolgt mit einer unter der Falle angeordneten lichtstarken Halogenlampe (siehe Abb. 10.2 auf Seite 185), so daß die Tröpfchen der Lampe entgegen fallen. Unter diesen Beleuchtungsverhältnissen kann die Flugbahn der Tröpfchen in der Falle auf dem Monitorbild beobachtet werden. Die Akkumulationszeit der CCD-Kamera ist lang genug, um die Flugbahn als leuchtende Spuren festzuhalten (vgl. Seite 52). Es ist zu erkennen, ob das Tröpfchen das Falleninnere überhaupt erreicht oder ob es mit zu hoher Geschwindigkeit durch die Falle hindurchfliegt, ohne gefangen zu werden. Dementsprechend müssen Amplitude und Breite des Spritzenpulses, die die Startgeschwindigkeit des Tröpfchens bestimmen, angepaßt werden. Zusätzlich kann man die Tröpfchenschwindigkeit durch die Vertikalspannung zwischen den Ringelektroden beeinflussen. Deren Größe liegt allerdings we-

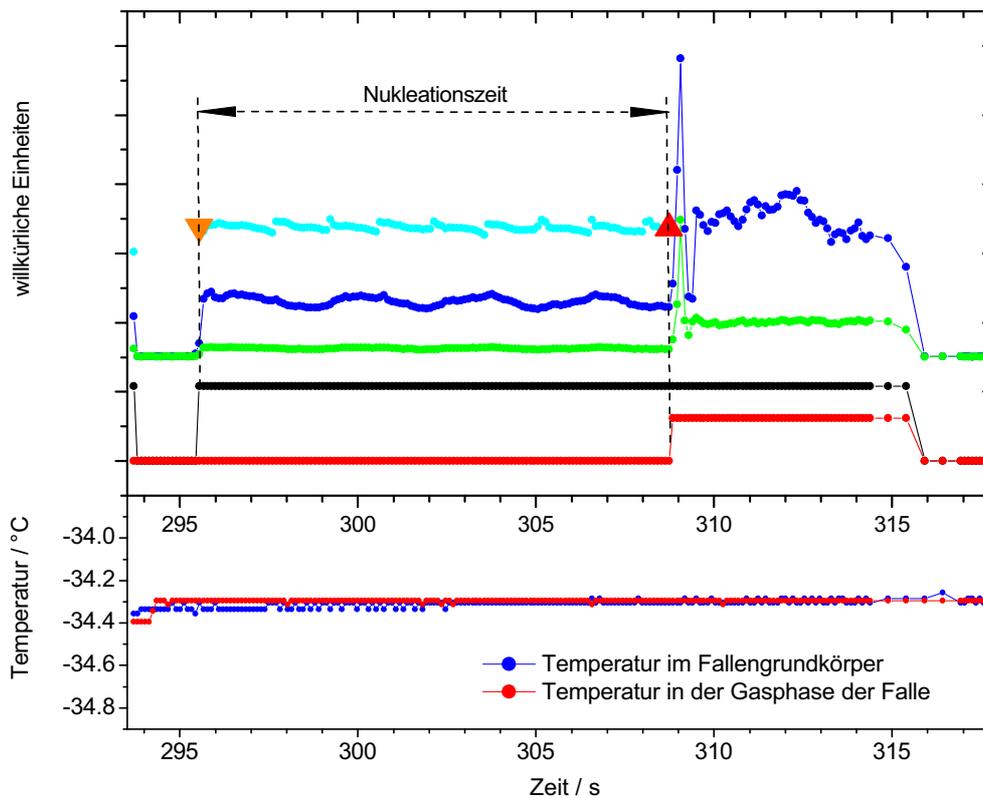
gen der im allgemeinen konstant gehaltenen Ladung der Tröpfchen und der Forderung, daß das Tröpfchen im Fallenzentrum schweben soll, relativ fest. Anhand der taumelnden Bewegung des Tröpfchens beim Flug durch die Falle kann der Experimentator mit etwas Übung ersehen, in welcher Richtung der Delay des Spritzenpulses (siehe Seite 122) verändert werden muß, um das Tröpfchen zu fangen. Abb. 6.28(a) zeigt einen Blick in die Falle, der mit der CCD-Kamera während der Parameteroptimierung festgehalten wurde. In Abb. 6.28(b) ist hingegen der Idealzustand nach erfolgreichem Tröpfcheneinschuß zu sehen.

Die Temperatur ist nicht beliebig frei wählbar, sondern es muß darauf geachtet werden, daß bei der verwendeten Tröpfchengröße die Nukleationszeiten in einer vernünftigen Größenordnung liegen. Bei zu tiefen Temperaturen werden die Nukleationszeiten so kurz, daß sie im Bereich der erwähnten Zeitauflösung (vgl. S. 128) liegen. Bei zu hohen Temperaturen läßt die Nukleation zu lange auf sich warten und das Tröpfchen ist vor dem Eintreten der Nukleation bereits so weit verdampft, daß es nicht mehr in der Falle gehalten werden kann. Dies ist bei einem anfänglichen Tröpfchendurchmesser von etwa $80 \mu\text{m}$ erfahrungsgemäß nach etwa drei Minuten der Fall (vgl. Abschnitt 6.2.5 ab Seite 116). Wegen der extremen Temperaturabhängigkeit der Nukleationsrate führen die genannten Nebenbedingungen zu einer starken Einschränkung der Breite des Temperaturbereichs, der mit unserer Methode zugänglich ist. Sie beträgt bei Verwendung einer einzigen Tröpfchengröße maximal etwa 2 K. Durch Verwendung von Tröpfchen möglichst verschiedener Durchmesser kann dieser Bereich etwas ausgedehnt werden. Dazu sind in der Regel mehrere Spritzen mit verschiedenen Düsendurchmessern erforderlich. Die Größe der von einer bestimmten Spritze produzierten Tröpfchen läßt sich zwar mitunter durch Variation der Pulsbreite und -höhe beeinflussen, jedoch ist dieses Verhalten meist schlecht reproduzierbar.

6.4.3 Diskussion eines einzelnen Gefrierexperiments

Das beschriebene Meß- und Steuerungsprogramm (siehe Abschnitt 6.3.3 ab Seite 125) zeichnet die Temperatur der Sensoren in der Gasphase und im Fallengrundkörper, die integrale Streulichtintensität in den beiden ROI⁸¹ sowie das Volumen der Tröpfchen als Funktion der Zeit auf. Als Zeitgeber dient dabei die computerinterne Uhr. In der folgenden Abbildung sind die gemessenen Größen für ein einzelnes, typisches Gefrierereignis über der Zeit aufgetragen.

⁸¹ Regions of Interest



Legende zum oberen Diagramm:

- | | | | |
|-----|--|---|------------------|
| —●— | Streulichtintensität senkrechte Polarisation | ● | Tröpfchenvolumen |
| —●— | Boolesche Variable "Tröpfchen in der Falle?" | ▼ | Einschußvolumen |
| —●— | Streulichtintensität parallele Polarisation | ▲ | Gefriervolumen |
| —●— | Boolesche Variable "Tröpfchen fest?" | | |

Abb. 6.29: Darstellung der während eines einzelnen Gefrierexperiments (H_2O) gemessenen Größen als Funktion der Zeit. Die Volumina sowie die Booleschen Variablen wurden im Interesse einer übersichtlichen Darstellung willkürlich skaliert. Für die drei Volumina wurde ein und derselbe Skalierfaktor verwendet. Die Streulichtintensitäten sind miteinander vergleichbar. Für diese Größen erfolgte eine Basislinienkorrektur, d. h., beide Größen wurden für die leere Falle gleich Null gesetzt. Dadurch bleibt das in der Falle vorhandene polarisierte Hintergrundstreulicht unberücksichtigt.

Die blaue Kurve im oberen Diagramm stellt die Intensität des senkrecht polarisierten Streulichts dar. Zeitgleich⁸² mit dem Erscheinen des Tröpfchens im Zentrum der Falle steigt die Streulichtintensität über den Grenzwert an und die Boolesche Variable „Tröpfchen in der Falle?“ (schwarze Kurve) wechselt auf den Wert „True“. Die Intensität des parallel polarisierten Lichts (grüne Auftragung) steigt mit dem Tröpfcheneinschuß ebenfalls geringfügig an. Dies liegt

⁸² Zeitgleich im Rahmen der besprochenen Zeitaufösung der Meßdatenerfassung (vgl. Seite 128).

wahrscheinlich daran, daß die Polarisationsrichtungen von Polarisator und Analysator nicht exakt orthogonal justiert sind. Die Intensität bleibt jedoch unter dem vor Beginn der Messungen entsprechend optimierten Grenzwert und die Variable „Tröpfchen fest?“ (rote Auftragung) behält den Wert „False“. Dies ändert sich erst nach Ablauf der Nukleationszeit. Mit dem Gefrieren des Tröpfchens⁸³ steigt die Intensität des senkrecht wie des parallel polarisierten Streulichtes an, letztere gewöhnlich weniger stark als erstere. Gleichzeitig nimmt die Variable „Tröpfchen fest“ den neuen Wert „True“ an. Solange das Tröpfchen flüssig ist, kann sein Volumen aus dem Streubild bestimmt werden (siehe Abschnitt 5.3.5). In Abb. 6.29 ist das Volumen hellblau eingetragen. Deutlich zu sehen ist die bereits diskutierte, durch die Mie-Resonanzen hervorgerufene periodische Struktur. Das Einschuß- sowie das Gefriervolumen werden erst bei der Auswertung der Messung (siehe Abschnitt 7.1 auf Seite 142) durch Mittelung über die ersten bzw. letzten zehn Prozent der Volumenpunkte bestimmt. Da das Tröpfchen in dem vorliegenden Fall nur relativ kurze Zeit flüssig blieb – die Nukleationszeit betrug 13.3 s –, ist es in dieser Zeit nur wenig verdampft. Der Einschußdurchmesser betrug 91.1 μm , der Gefrierdurchmesser 90.8 μm .

Das in Abb. 6.29 gezeigte einzelne Gefrierexperiment kann als repräsentativ gelten. Die Mehrzahl aller Gefrierereignisse zeigt sehr ähnliche Merkmale. Dazu zählen in erster Linie das Intensitätsverhältnis zwischen senkrecht und parallel polarisiertem Streulicht für das gefrorene Tröpfchen sowie der scharfe, fast nadelförmige Peak in beiden Streulichtkanälen unmittelbar nach dem Gefrieren. Visuell äußert sich dieser Effekt meist in einem hellen Aufleuchten des Monitorbildes. Die Ursache für diesen Effekt liegt eventuell in der zeitlichen Veränderung der Oberflächenstruktur des gefrorenen Tröpfchens begründet. Vermutlich sind die Kristallfacetten auf der Oberfläche unmittelbar nach Abschluß des Phasenübergangs relativ großflächig. Wenn eine derartige Spiegelfläche zufällig in passender Orientierung zur beobachtenden CCD-Kamera steht, wird das Licht besonders intensiv in Richtung Kamera gestreut (bzw. sogar gespiegelt). Hinsichtlich dieses Verhaltens ist das gefrorene Tröpfchen vergleichbar mit den Spiegelbällen, die in Diskotheken gern für eine effektvolle Beleuchtung eingesetzt werden. Sofort im Anschluß an den Gefriervorgang setzt jedoch möglicherweise ein Reifungsprozeß ein, bei dem die wenigen großen, scharfkantigen Kristallfacetten wegen ihres höheren Dampfdruckes durch viele kleinere ersetzt werden. Dieser Vorgang würde zu einer weit weniger rauhen Oberfläche des Eispartikels führen, die das Licht vermutlich weniger intensiv streut.

In fast allen beobachteten Fällen scheinen die Tröpfchen unmittelbar nach dem Gefrieren sehr schnell zu rotieren. Zumindest suggerieren dies die schnell über den Bildschirm wandernden Muster aus hellen und dunklen Bereichen

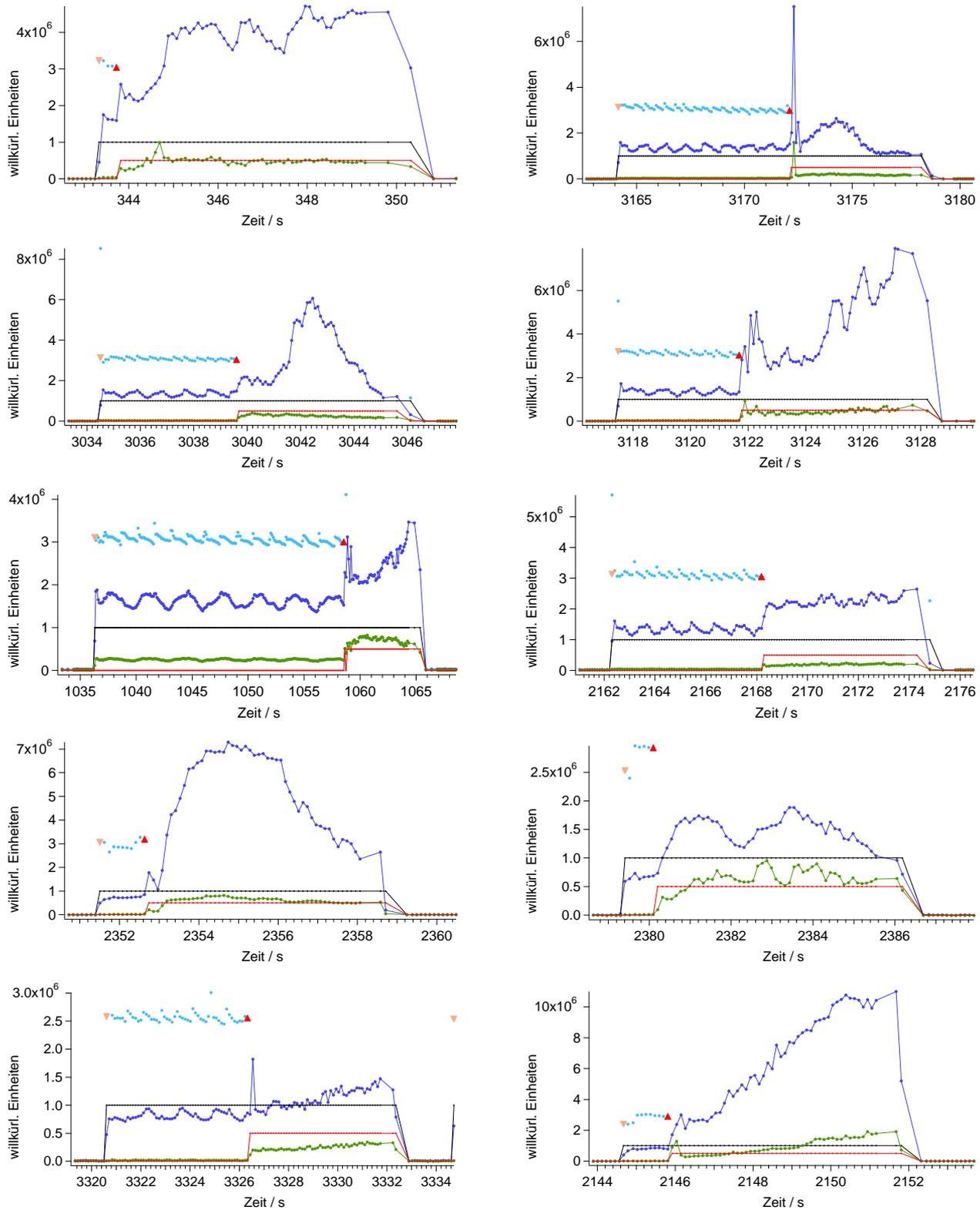
⁸³ Wie wir in Abschnitt 7.7 sehen werden, geht das Gefrieren der Tröpfchen zu schnell vonstatten, als daß es mit Hilfe unserer CCD-Kamera aufgelöst werden könnte.

(siehe Abb. 5.20 auf S. 78). Über die Ursachen dieser Rotation kann nur spekuliert werden. Möglicherweise wird beim Gefrieren des Tröpfchens infolge mechanischer Spannungen ein kleiner Teil des äußeren Eispanzers in Form kleiner Bruchstücke abgesprengt. Es kommt auch vor, daß beim Gefrieren des Tröpfchens kleine Teilmengen des unterkühlten Wassers vom entstehenden Eis eingeschlossen werden und dabei unter so hohem Druck geraten, daß schließlich der Eiskäfig birst, ein Teil des Wassers aus dem Tröpfchen heraus-spritzt und auf diese Weise winzige Eispartikel bildet. Diese Phänomene sind in der Literatur [PruKle, Hobbs] bekannt und spielen eine große Rolle beim Gefrieren von Wolken aus unterkühltem Wasser, insbesondere bei der Entstehung von Gewittern. Hierbei leiten die Eissplitter, die von einzelnen gefrierenden Tröpfchen abgesprengt werden, beim Zusammentreffen mit flüssigen Tröpfchen in der Umgebung durch heterogene Nukleation deren Phasenübergang ein (Dominoeffekt). Der beim Absprengen der Splitter auftretende Rückstoß könnte dem gefrorenen Tröpfchen einen Drehimpuls vermitteln. Eventuell kann schon allein das schlagartig und räumlich hochgradig anisotrop verlaufende Kristallwachstum im Tröpfchen zur Entstehung eines Drehimpulses führen.

Immer wieder tritt der Fall ein, daß das gefrorene Partikel eine Zeitlang relativ gemächlich in der Falle taumelt, um dann plötzlich in eine deutlich schnellere Drehbewegung um eine scheinbar feststehende Achse überzugehen. Vermutlich haben wir es hierbei mit einer Art Miniaturelektromotor zu tun. Es ist nämlich denkbar, daß das nach wie vor elektrisch geladene Eisteilchen wegen seiner fehlenden Symmetrie ein elektrisches Dipolmoment besitzt. Dieser „Anker“ könnte das Teilchen in Rotation versetzen, wenn der Vektor des Dipolmoments zufällig eine geeignete räumliche Orientierung zu dem mit einer passenden Frequenz oszillierenden elektrischen Feld der Falle einnimmt.

In Abb. 6.29 fällt die niederfrequente Modulation der Intensität des senkrecht polarisierten Lichts auf. Diese Erscheinung wird in sehr vielen Fällen beobachtet. Sie dürfte auf die Eigenschaften der Mie-Streuung zurückzuführen sein.

Die besprochenen Merkmale treffen zwar auf viele, aber bei weitem nicht auf alle Gefrierereignisse zu. Wie anhand der Abbildungsserie in Abb. 6.30 demonstriert werden soll, ist die Variabilität sehr groß. Vor allem der Depolarisationsgrad, d. h. das Verhältnis zwischen der Intensität des parallel polarisierten zu der des senkrecht polarisierten Streulichts, ist sehr großen Schwankungen unterworfen. Der erwähnte Nadelpeak in der Lichtintensität fehlt mitunter völlig.



Legende:

- Streulichtintensität senkrechte Polarisation
- Boolesche Variable "Tröpfchen in der Falle?"
- Streulichtintensität parallele Polarisation
- Boolesche Variable "Tröpfchen fest?"
- Tröpfchenvolumen
- Einschussvolumen
- Gefriervolumen

Abb. 6.30: Aus verschiedenen Meßreihen ausgewählte Einzelerperimente. Die oberen sechs Diagramme stammen aus Messungen mit H₂O, die unteren vier Diagramme betreffen D₂O.

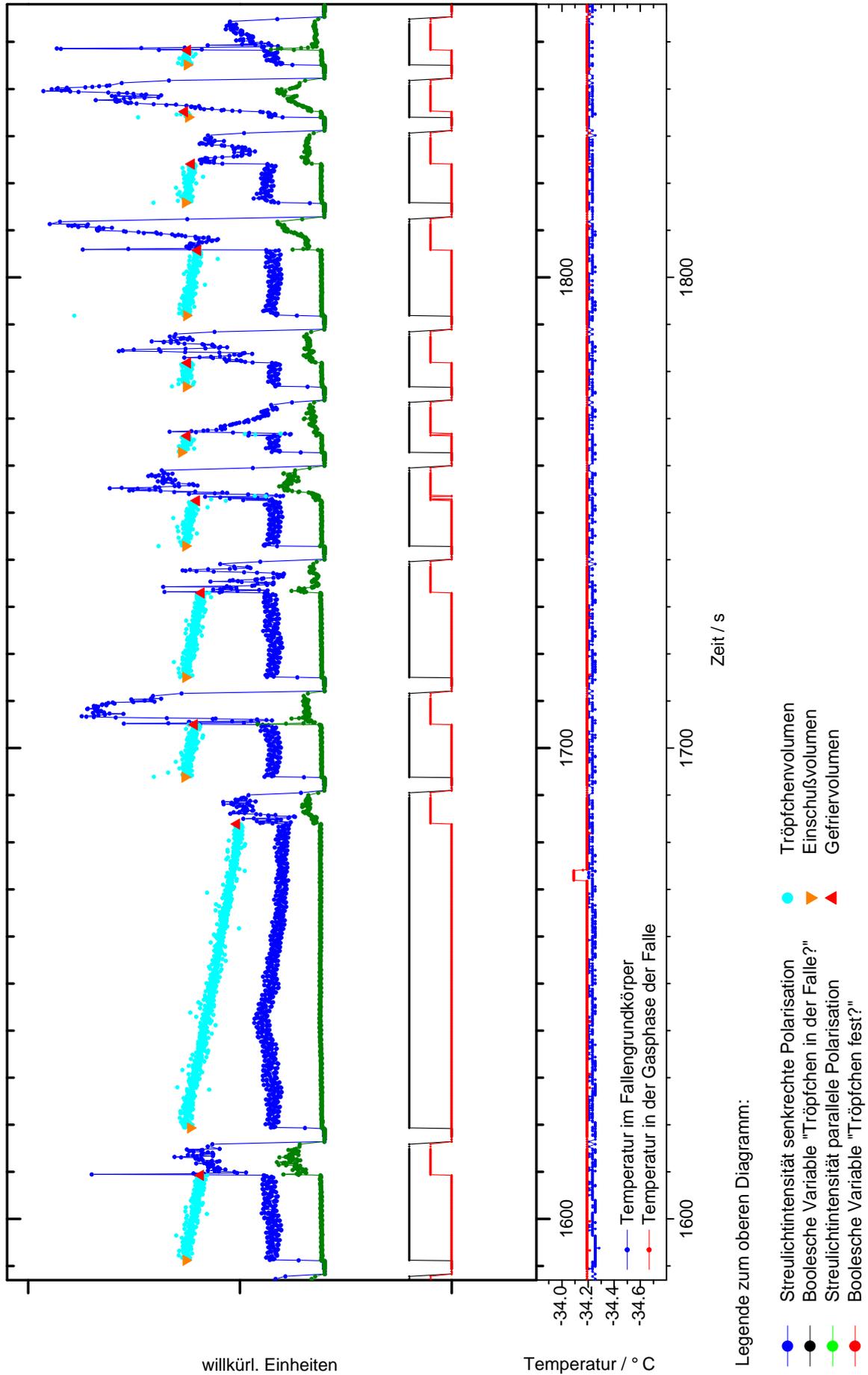


Abb. 6.31: Ausschnitt aus einer Messreihe, die im automatischen Modus des Meß- und Steuerprogramms aufgenommen wurde. Die Reihe umfaßt 11 einzelne Gefrierexperimente. Flüssigkeit: H₂O.

Im vollautomatischen Betrieb der Apparatur wird das Tröpfchen nach der Nukleation sieben Sekunden in der Falle gehalten und dann ausgeworfen. Nach einer kurzen Wartezeit von zwei Sekunden wird das nächste Tröpfchen eingeschossen. Eine Meßreihe besteht unter günstigen Umständen (d. h., wenn keine Unterbrechungen wegen fehlerhafter Spritzenfunktion, Stalagmitenbildung etc. auftreten) aus mehreren Hundert⁸⁴ Gefrierexperimenten. Abbildung 6.31 zeigt einen 11 Gefrierexperimente umfassenden Ausschnitt aus einer derartigen Meßreihe.

Das Meß- und Steuerungsprogramm schreibt die Datenkolonnen, welche zu einer Darstellung in der Form von Abb. 6.31 gehören, fortlaufend in ein *Delimited Text File*⁸⁵. Diese Datei ist Ausgangspunkt für die nachfolgende Auswertungsprozedur (siehe Kapitel 7).

6.4.4 Faktoren, die die Länge einer Meßreihe limitieren

Die im automatischen Modus erreichbare Länge einer Meßreihe wird im wesentlichen limitiert durch zwei Störquellen. Zum einen neigt jede noch so gut eingestellte Spritze dazu, im Dauerbetrieb ihre bevorzugten optimalen Parameter eigenwillig zu verschieben. Dies führt zur Bildung von Sekundärtropfen (vgl. Abschnitt 6.2.1), die dann unter Umständen beide gleichzeitig in der Falle gefangen werden. Infolgedessen verändern sich die Streulichtintensitätsverhältnisse und die Volumenbestimmung der Tröpfchen funktioniert nicht mehr korrekt. Im günstigen Fall tritt ein derartiges Doppeldasein zweier Tröpfchen nur gelegentlich auf und es wird von dem Meß- und Steuerungsprogramm toleriert. Diese Zwischenfälle können später bei der Auswertung (siehe Abschnitt 7.1) herausgefiltert werden. Im ungünstigen Fall, insbesondere natürlich bei einem mitunter vorkommenden Totalausfall der Spritze, bricht das Steuerungsprogramm nach fünf fehlerhaften Versuchen die Meßreihe ab.

Die zweite, unweigerlich zum Programmabbruch führende Störquelle besteht in dem gelegentlich auftretenden Wachstum von Stalagmiten in der Falle. Diese aus gefrorenen Tröpfchen sozusagen „Stein auf Stein gemauerten“ Türme wachsen mitunter vom Boden der Falle bis hoch hinauf zum Fallrohr (siehe Abb. 6.32) und verhindern natürlich die Levitation.

Diese Stalagmiten sind oft erstaunlich stabil und lassen sich nur durch provozierte Hochspannungsüberschläge begleitet von einer kräftigen Gasspülung der Falle zum Einsturz bringen.

⁸⁴ Den bisherigen Rekord stellt eine Meßreihe mit 836 Einzelexperimenten dar, die hintereinander weg ohne Unterbrechung vollautomatisch durchgeführt wurde.

⁸⁵ *Delimited Text File*: Eine Datei, in die Zahlen fortlaufend ASCII-codiert (American Standard Code of Information Interchange) geschrieben werden. Zwischen den Zahlenwerten stehen sogenannte Trennkommandos, wie z. B. „Space“, „Tab“ oder „Carriage Return“. Dateien dieser Art können besonders leicht von anderen Programmen, z. B. zur Erstellung wissenschaftlicher Graphiken, eingelesen werden.

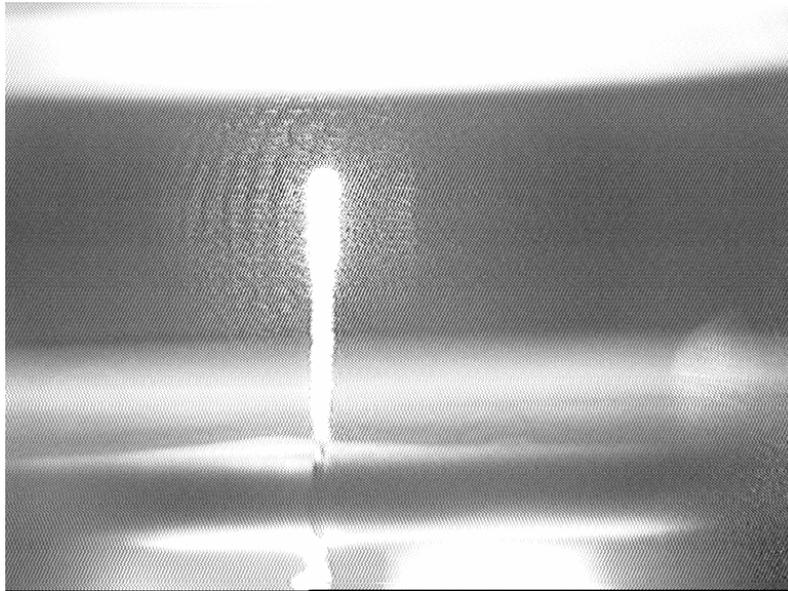


Abb. 6.32: Blick in die Falle von der Seite. Ein aus Tröpfchen mit einem Durchmesser von etwa $90\ \mu\text{m}$ „Stein auf Stein gemauerter“ Stalagmit wächst vom Bodenfenster der Falle aus senkrecht in die Höhe. Dabei hat er gerade das Zentrum der Falle mit dem horizontal verlaufenden Laserstrahl durchquert und leuchtet deshalb an der Spitze besonders hell auf. Das Innere der Falle wurde im Moment der Aufnahme zusätzlich von unten her beleuchtet.

In der Entwicklungsphase des Steuerungsprogramms wurde der Tröpfchenauswurf nach dem Gefrieren durch kurzzeitiges Abschalten der Hochspannung realisiert. Dabei fielen die Eispartikel mit hoher Genauigkeit immer auf dieselbe Stelle am Boden der Falle und das Stalagmitenwachstum wurde dadurch provoziert. Inzwischen wird der Tröpfchenauswurf durch Absenken der Frequenz der Hochspannung bei unveränderter Amplitude vollzogen. Die Partikel werden dabei von dem „flügelschlagenden Potentialsattel“ (vgl. Abschnitt 5.2) seitlich aus der Falle geschleudert. Seitdem tritt eine Störung durch Stalagmiten wesentlich seltener auf.

