

7 Auswertung der Daten und Diskussion der Ergebnisse

Wie im vorhergehenden Abschnitt 6.4, S. 138, beschrieben wurde, bestehen die Meßreihen aus langen Datenkolonnen in einer Text-Datei. Die Meßreihen können von fehlerhaften Gefrierereignissen durchsetzt sein. Dazu zählen in erster Linie Ereignisse, bei denen die Booleschen Variablen (vgl. Seite 127) nicht korrekt gesetzt wurden. Dies kann verschiedene Ursachen haben:

- Zu geringe Streulichtintensität im parallelen Kanal, so daß das Gefrieren nicht korrekt erkannt wurde.
- Mehrere Tröpfchen gleichzeitig in der Falle.

Insbesondere führt der zweite Fall dazu, daß sich mehrere Streubilder überlagern und deshalb das Volumen des Tröpfchens nicht korrekt bestimmt werden kann.

In der ersten Stufe der Auswertung müssen die fehlerhaften Ereignisse herausgefiltert werden. Anschließend kann für jedes Gefrierereignis die Nukleationszeit ermittelt werden. Die Ausführung dieser Arbeitsschritte ausschließlich von Hand ist bei Meßreihen, die mehrere Hundert Experimente umfassen, praktisch unmöglich. Mit dem *LabVIEW*-Programm „*Induction Time Determinator*“ erfolgt die Erledigung dieser Arbeit weitgehend automatisch.

In der zweiten Auswertungsstufe erfolgt die Bestimmung der Nukleationsrate aus den Nukleationszeiten mit Hilfe des *LabVIEW*-Programms „*Calculate J from Induction Times*“¹.

¹ Beide Auswertungsprogramme basieren auf Programmen, die von *Hermann Vortisch*, Freie Universität Berlin, zur Auswertung früherer Gefrierexperimente [Kräm99, Vor00] in *LabVIEW* geschrieben wurden. Da sich die damalige experimentelle Vorgehensweise erheblich von unserer heutigen unterschied, wurden beide Programme von mir in großen Teilen verändert und erweitert. Die Programme von *H. Vortisch* stellen dafür eine sehr solide Grundlage dar, für deren Überlassung ich mich herzlich bei ihm bedanken möchte.

7.1 Der „Induction Time Determinator“

Die folgende Abbildung 7.1 zeigt die Bedienungsfläche des Programms:

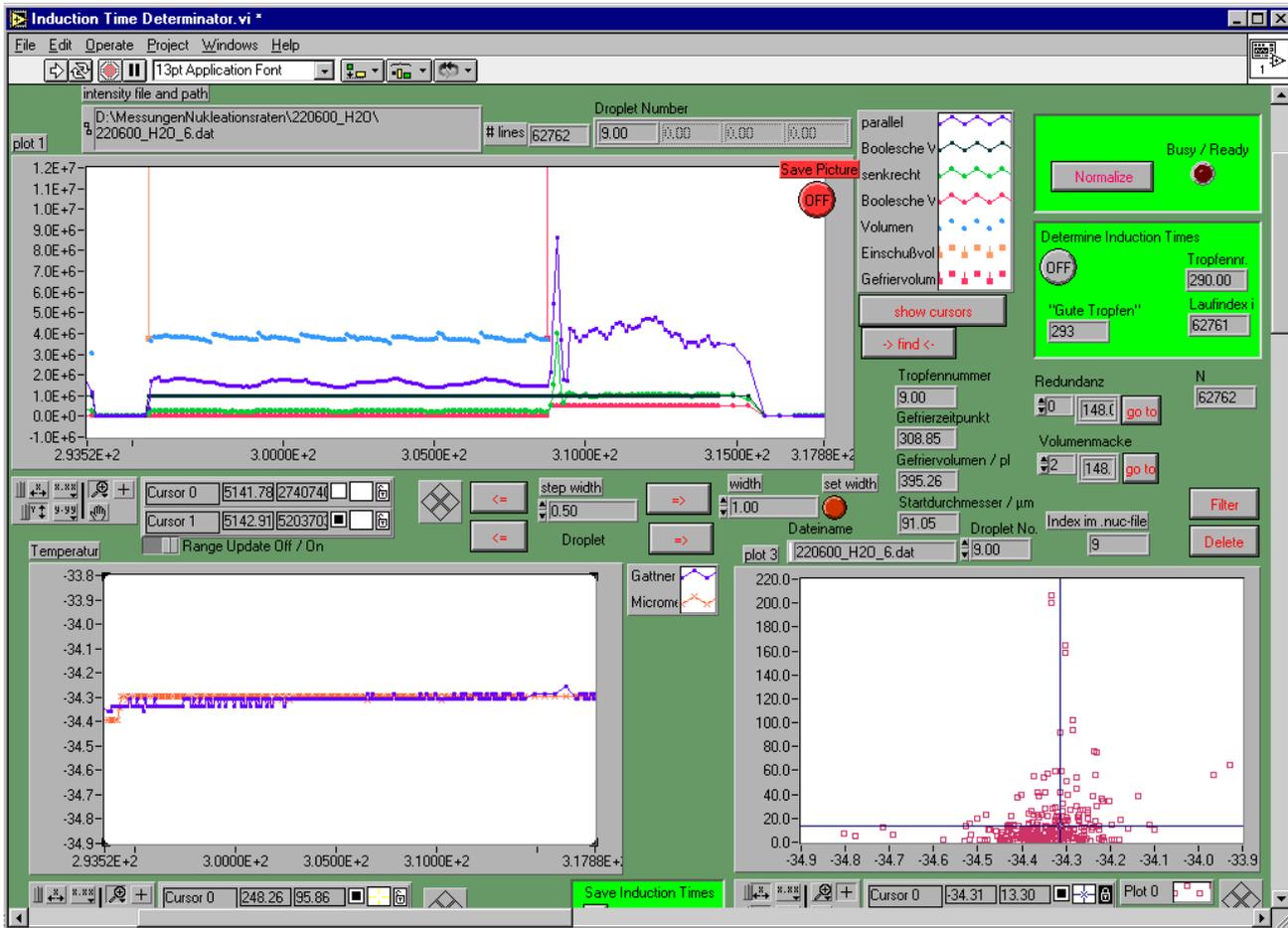


Abb. 7.1: Bedienungsfläche des Programms „Induction Time Determinator“.

Oben links erscheint ein Ausschnitt aus der jeweiligen Meßreihe (kurz: Film), der den Diagrammen in Abschnitt 6.4.3 entspricht. Der Film kann über die Tasten mit Pfeil schrittweise gemustert werden. Dabei erfolgt eine selbsttätige Anpassung des dargestellten Zeitbereichs an die zeitliche Länge des betrachteten Gefrierexperiments. Im Diagramm unten links wird der zu diesem Zeitintervall gehörende Temperaturverlauf dargestellt. Nach Betätigung der Taste „Normalize“ erfolgt die Basislinienkorrektur der Streulichtintensitäten und die Skalierung des Tröpfchenvolumens mit dem Ziel einer übersichtlichen Darstellung. Anschließend kann der Algorithmus zur Ermittlung der Nukleationszeiten (synonym mit „Induktionszeiten“) gestartet werden. Gleichzeitig

erfolgt auch die Bestimmung der Einschuß- und Gefriervolumina. Dabei wird jeweils über die ersten bzw. letzten zehn Prozent aller Volumenpunkte arithmetisch gemittelt, um den störenden Einfluß der Mie-Resonanzen weitgehend auszugleichen. Der Nukleationszeit jedes Ereignisses wird die über die Nukleationszeit gemittelte Temperatur in der Gasphase der Falle zugeordnet. Im Diagramm unten rechts ist die Auftragung der Nukleationszeiten über der Temperatur zu sehen. Aus dieser „Wolke“ von Rohdaten müssen nun die bereits erwähnten, fehlerhaften Punkte herausgefiltert werden.

Die Routine „Redundanz“ ermittelt, ob zu ein und derselben Tröpfchennummer Nukleationszeiten mehrfach bestimmt wurden. Dies tritt gewöhnlich bei zu geringer Intensität des parallel polarisierten Streulichts auf, da dann die Variable „Tröpfchen fest?“ nicht korrekt gesetzt wird. Derartige Ereignisse werden von der Routine gelöscht.

Die Routine „Volumenmacke“ prüft die Gefriervolumina. Deren Bestimmung ist recht störanfällig, da immer wieder Punkte der Volumenkurve aus dem normalen Verlauf „ausreißen“ und das Ergebnis verfälschen. Ereignisse mit einem Gefriervolumen, das größer als das Einschußvolumen ist, bzw. Ereignisse, deren Volumina zu stark vom Durchschnitt der Meßreihe abweichen, werden herausgefiltert und gelöscht.

Abschließend werden die bereinigten Datensätze der einzelnen Meßreihen in einer einzigen Datei vereinigt. Die Diagramme in Abb. 7.2 zeigen die Nukleationszeiten sämtlicher beobachteter Gefrierereignisse für H_2O und D_2O als Funktion der Temperatur. Diese Punktwolken sind die Grundlage für die weitere Auswertung mit dem Programm „Calculate J from Induction Times“.

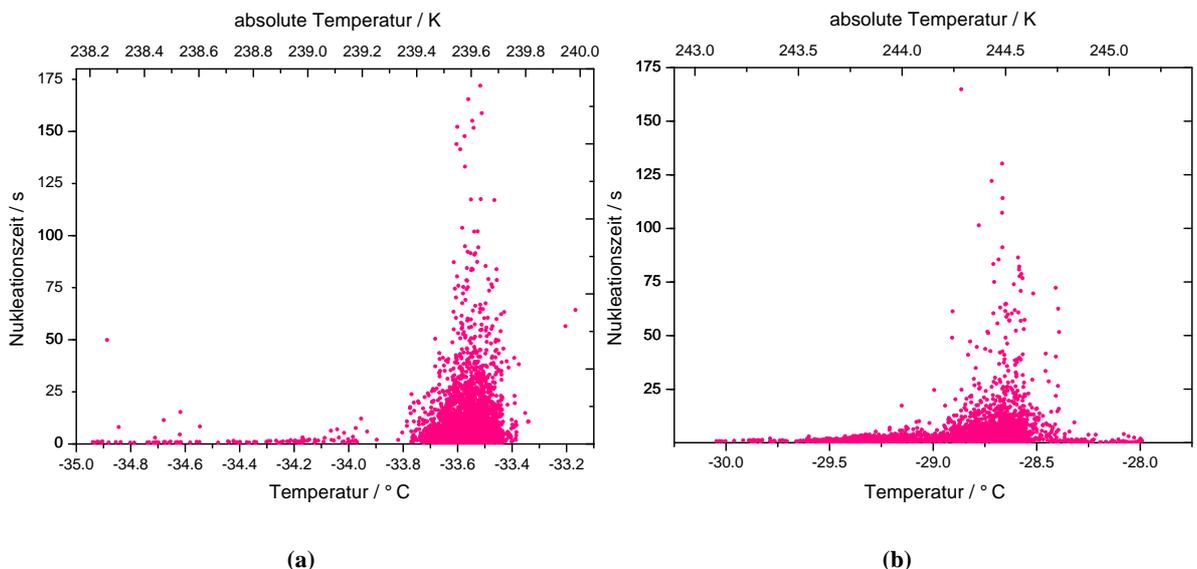


Abb. 7.2: Sämtliche gemessenen Nukleationszeiten als Funktion der Temperatur.

a) H_2O . 3152 Gefrierereignisse.

b) D_2O . 3896 Gefrierereignisse.

7.2 Das Problem der polydispersen Volumenverteilung

Obwohl für beide Meßkampagnen (H_2O und D_2O) jeweils durchgängig ein und dieselbe Spritze verwendet wurde, können wir nicht davon ausgehen, daß das Einschußvolumen der Tröpfchen über die gesamte Meßreihe hinweg unverändert geblieben ist. Das Volumen der produzierten Tröpfchen ist von den verwendeten Pulsparametern (Pulsbreite und -höhe) abhängig und läßt sich mit Hilfe dieser Parameter innerhalb gewisser Grenzen stetig verändern. Es ist jedoch praktisch nicht möglich, während einer langen Meßreihe diese Parameter unverändert zu lassen, da gewöhnlich Störungen auftreten und die Spritze neu eingestellt werden muß. Obendrein kann die Spritze in verschiedenen „Betriebsmodi“ arbeiten. Die in den einzelnen Modi erzeugten Tröpfchen unterscheiden sich bezüglich ihrer Größe mitunter beträchtlich (Abb. 7.3). Nach der Vereinigung aller Meßreihen führt dies zu einer relativ breiten, im wesentlichen bimodalen Häufigkeitsverteilung der Gefrierdurchmesser (siehe Abb. 7.4). In diesem Zusammenhang taucht nun natürlich die Frage auf, wie aus den Nukleationszeiten dieser recht uneinheitlichen Ensemble von Proben volumina die Nukleationsrate bestimmt werden kann. Dieser Frage wird im folgenden Abschnitt nachgegangen.

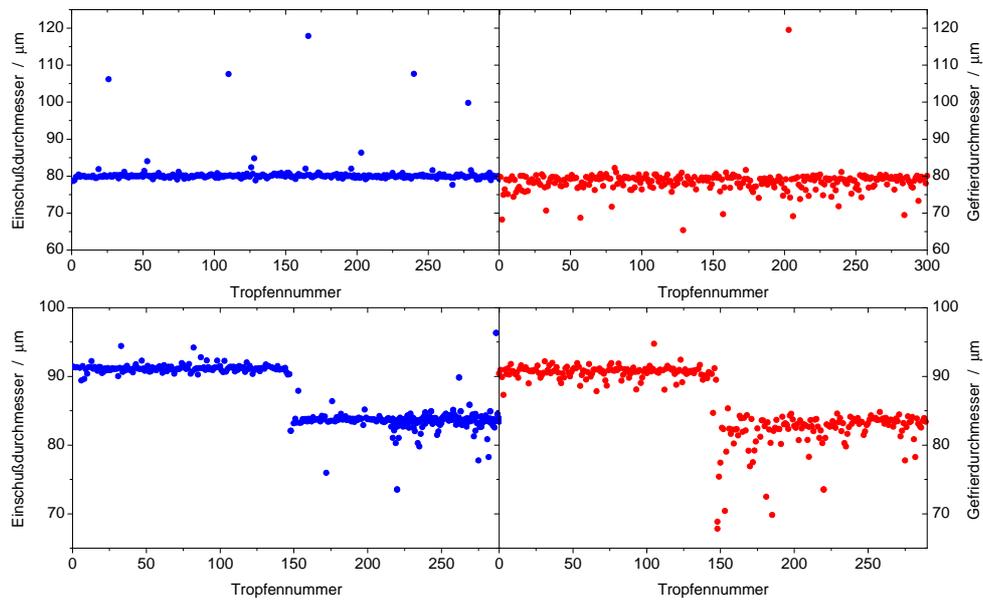


Abb. 7.3: Verteilung der Tröpfchendurchmesser beim Einschuß und beim Gefrieren für zwei verschiedene, an zwei aufeinanderfolgenden Tagen entstandene Meßreihen (H_2O). Die Volumina wurden noch nicht der Filterung durch das Programm „Volumenmacke“ unterworfen. In der zweiten Meßreihe (untere Zeile) kam es zu einem Moduswechsel der Spritze, d. h., die Spritze hat ab Tropfen-Nr. 148 deutlich kleinere Tröpfchen produziert.

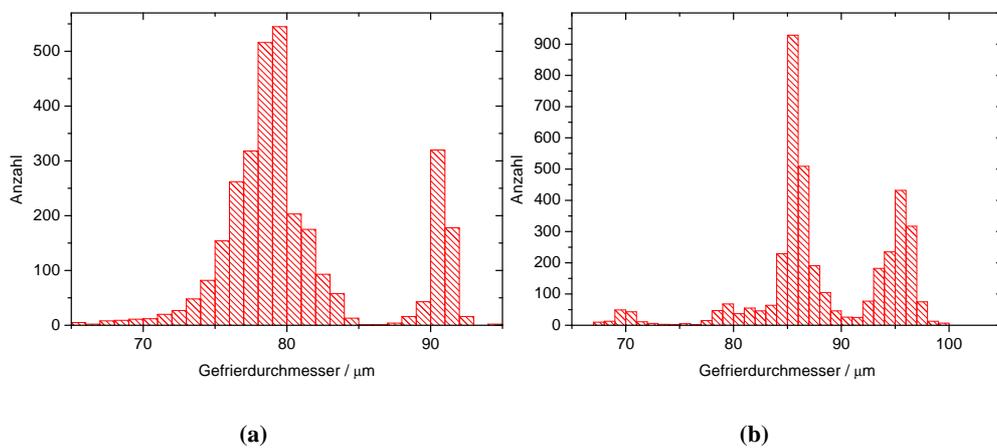


Abb. 7.4: Häufigkeitsverteilung der Gefrierdurchmesser nach Vereinigung aller einzelnen Meßreihen. a) H_2O , b) D_2O .

7.3 Übergang von der t- zur Vt-Koordinate. Rechnerische Generierung eines Datensatzes und Simulation der Auswertung

Bei der Diskussion der Nukleationsstatistik im Abschnitt 4.10 sind wir von einem einheitlichen Ensemble von Tröpfchen mit ein und demselben Startvolumen ausgegangen. Wie wir im vorangegangenen Abschnitt gesehen haben, wird diese Voraussetzung in unseren Experimenten nicht erfüllt. Deshalb können wir nicht erwarten, daß die Auftragung von $\ln(N_u/N_0)$ über t (bei Beschränkung auf genügend kurze Zeiten) eine Gerade ergibt. Möglicherweise können wir jedoch der dispersen Volumenverteilung Rechnung tragen, indem wir jede Nukleationszeit mit dem Gefriervolumen des betreffenden Tröpfchens skalieren. Wir nehmen damit quasi eine Transformation der Zeitkoordinate auf die „volumengewichtete“ Vt-Koordinate vor. Ob sich nach dieser Transformation die Daten auf dieselbe Weise auswerten lassen wie im Abschnitt 4.10 beschrieben, läßt sich nicht ohne weiteres absehen. Zur Klärung dieser Frage ist es zweckmäßig, mit Hilfe eines Computerprogramms ein Ensemble mit definierten Eigenschaften zu generieren und dieses der Auswertungsprozedur zu unterwerfen.

Das Programm² erzeugt zunächst zwei Ensemble von Proben, deren Volumina um zwei unterschiedliche Erwartungswerte mit unterschiedlicher Streuung diskret (d. h. nicht stetig) normalverteilt sind. Diese Normalverteilungen werden anschließend, um die Größenverteilung realistischer zu gestalten, mit einem weißen Rauschen moduliert und zu einem großen Ensemble vereinigt. Eine auf diese Weise entstandene Größenverteilung ist in Abb. 7.5 zu sehen. Sie besteht aus einer großen Zahl von Teilmengen, die sich aus untereinander identischen Proben zusammensetzen.

Im nächsten Schritt muß nun aus dieser Größenverteilung ein realistischer Satz von Nukleationszeiten generiert werden. Lassen wir zunächst die Verdampfung der Tröpfchen außer acht, so können wir für die i -te Größenklasse mit N_i Tröpfchen des Durchmessers d_i mit Hilfe von (4.33) auf Seite 38 einen Satz von Nukleationszeiten t_{ij} errechnen:

$$t_{ij} = -\frac{1}{JV_i} \ln \frac{N_i - j}{N_i} \quad (7.1)$$

mit $j = 0, 1 \dots N_i - 1$.

Berücksichtigen wir die Verdampfung der Tröpfchen, so müssen wir anstelle von (7.1) gemäß (4.40) und (4.38) (siehe Seite 40) die Beziehung

$$t_{ij} = \frac{r_i^2}{2\xi} \left\{ 1 - \left[1 + \frac{5\xi}{JV_i r_i^2} \ln \frac{N_i - j}{N_i} \right]^{\frac{2}{5}} \right\} \quad (7.2)$$

mit $j = 0, 1 \dots N_i - 1$ verwenden.

² Das Programm wurde in der bereits erwähnten Programmiersprache *LabVIEW* geschrieben.

Die so erzeugten Serien $(d_i; t_{ij})$ werden ebenfalls mit einem Rauschen moduliert und miteinander vereinigt. Eine auf diese Weise unter Berücksichtigung der Verdampfung erzeugte Häufigkeitsverteilung von Nukleationszeiten ist in Abb. 7.5 rechts zu sehen. Für den Verdampfungsparameter ξ wurde der bereits im Abschnitt 6.2.5 verwendete, experimentell bestimmte Wert eingesetzt ($\xi = 1.4 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$).

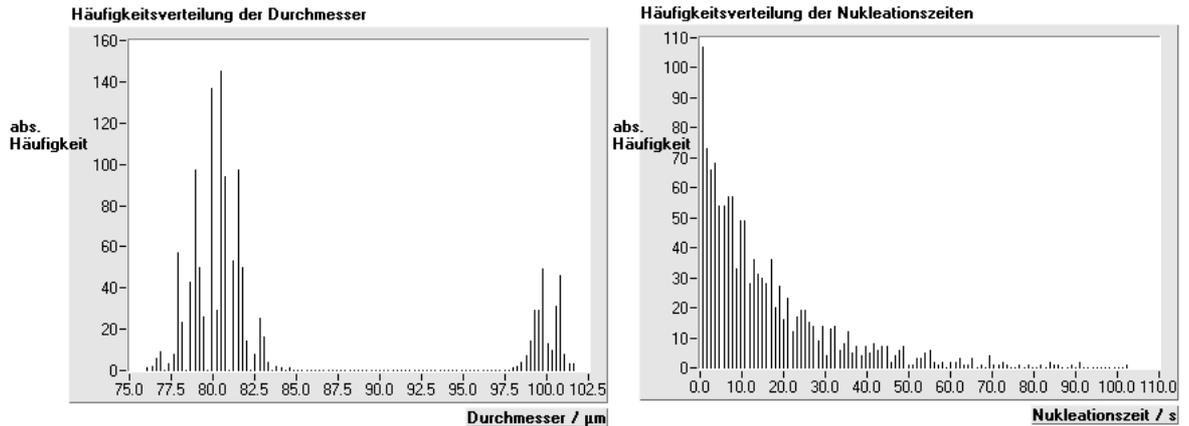


Abb. 7.5: Simulation einer polydispersen, bimodalen Durchmesserverteilung (links) und Simulation der Nukleationszeiten (rechts) für diese Verteilung. $N_{ik} = m_k \exp(-\frac{(d_{ik}-d_k)^2}{a_k^2})$, $k = 1$ oder 2 , $d_1 = 80 \mu\text{m}$ bzw. $d_2 = 100 \mu\text{m}$, $a_1 = 2 \mu\text{m}$, $a_2 = 1 \mu\text{m}$, $\sum N_{i1} = 1000$, $\sum N_{i2} = 250$, $J = 2.0 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, $\xi = 1.4 \mu\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Wir verfügen nunmehr über einen realistischen Datensatz mit genau bekannten Eigenschaften und können versuchen, im Umkehrschluß die der Simulation zugrundeliegende Nukleationsrate zu bestimmen. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten:

1. Wir können einerseits auf der Grundlage von (4.40) die Tröpfchen nach steigender Nukleationszeit ordnen, den Laufindex i in dieser Reihe zur Berechnung von $\ln(N_u/N_0) = \ln((N_0 - i)/N_0)$ verwenden und diesen Logarithmus über den Nukleationszeiten t_i auftragen (Abb. 7.6(a)). Wir erhalten eine Funktion, die zunächst praktisch linear verläuft, um schließlich bei größeren Zeiten nach unten abzuknicken. Der negative Anstieg des linearen Abschnitts dividiert durch das über alle Tröpfchen gemittelte Volumen ergibt eine Nukleationsrate $J = 1.72 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Sie liegt etwas unterhalb der tatsächlichen, für die Generierung des Ensembles verwendeten Nukleationsrate ($J = 2.0 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$).

2. Wir können andererseits die Tröpfchen nach steigendem Produkt $V_i t_i$ ordnen, den Laufindex i in dieser Reihe zur Berechnung von $\ln(N_u/N_0) = \ln((N_0 - i)/N_0)$ verwenden und diesen Logarithmus über der „volumengewichteten Zeit“ $V_i t_i$ auftragen (Abb. 7.6(b)). Wiederum erhalten wir eine nahezu lineare Funktion, die bei großen Vt etwas stärker nach unten abknickt als die Funktion in Abb. 7.6(a). Der negative Anstieg des linearen Abschnitts

beträgt in diesem Fall $J = 2.26 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ und liegt damit etwas oberhalb der tatsächlichen Nukleationsrate.

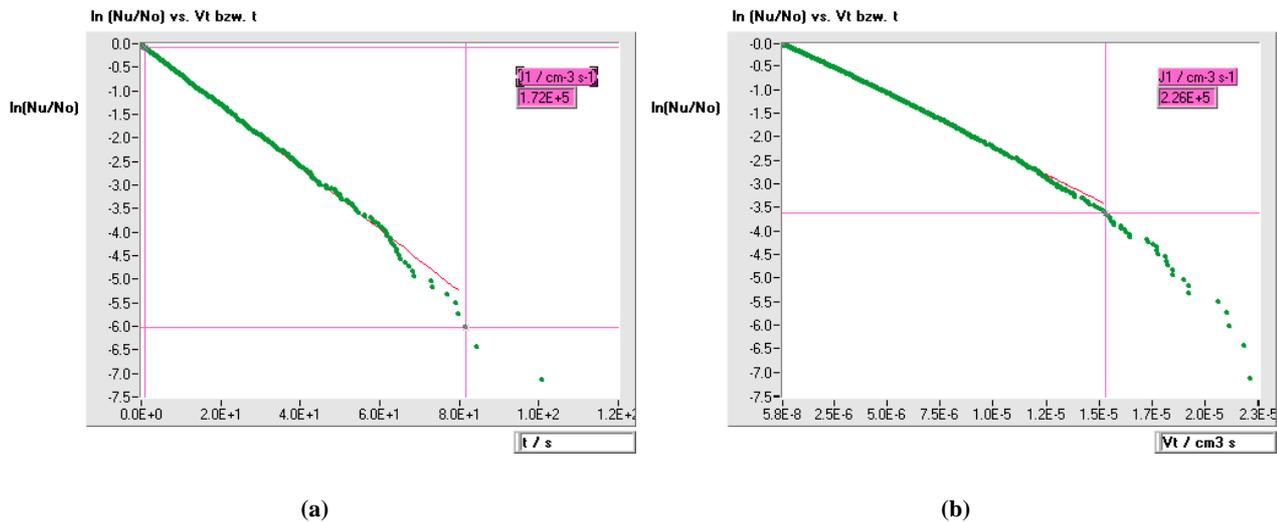


Abb. 7.6: Auswertung des computergenerierten Ensembles von Meßdaten. Sortieren der Gefrierereignisse nach steigenden a) t_i bzw. b) $V_i t_i$ und Auftragung von $\ln(N_{u_i}/N_0)$ über a) t_i bzw. b) $V_i t_i$. Die für die Erzeugung des Ensembles verwendete Nukleationsrate betrug $J = 2.0 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die gezeigten Diagramme und die dazugehörigen Zahlenwerte nur beispielhaften Charakter besitzen. Wegen des aufgeprägten Rauschens sehen die simulierten Kurven nach jedem Programmdurchlauf etwas anders aus.

Zusammenfassend stellen wir fest, daß es sich bei Methode Nr. 2 (d. h. bei der Auswertung in der Vt -Koordinate) durchaus um eine brauchbare Methode handelt, wenn aus einem Datensatz, der bezüglich des Volumens polydispers und bimodal ist, die Nukleationsrate ermittelt werden soll. Der relative Fehler liegt dabei in der Größenordnung von 25 % und ist damit im Vergleich zu den bei der Bestimmung von Nukleationsraten üblichen Fehlern klein. Wir werden deshalb im folgenden diese Methode zur weiteren Auswertung unserer Meßdaten anwenden.

7.4 Bestimmung der Nukleationsraten

Die in den Abbildungen 7.2(a) und 7.2(b) gezeigten Nukleationszeiten sind in einem Temperaturintervall von etwa 2 K Breite gemessen worden. Da die Nukleationsrate stark temperaturabhängig ist, wird sie sich innerhalb dieses Intervalls stark ändern. Aus diesem Grund müssen wir die Punktwolken in den Abb. 7.2(a) und 7.2(b) in Streifen hinreichend schmaler Breite ΔT zerschneiden und diese Teilmengen einzeln der weiteren Auswertungsprozedur unterwerfen. Diese Aufgabe lässt sich mit dem Programm „Calculate J from Induction Times“ komfortabel erledigen. Abb. 7.7 zeigt einen Ausschnitt aus der Bedienungsfläche des Programms.

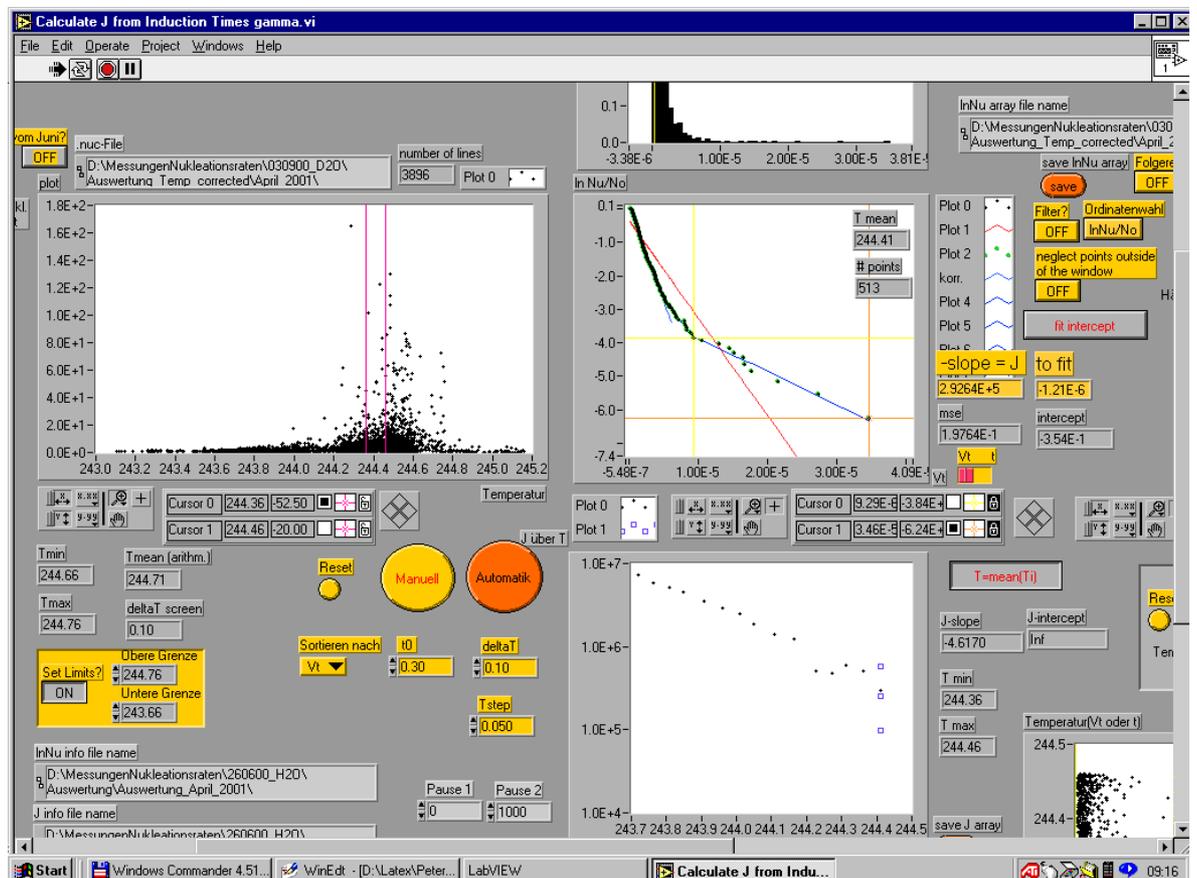


Abb. 7.7: Bedienungsfläche des Programms „Calculate J from Induction Times“.

In dem Diagramm oben links erscheinen sämtliche Nukleationszeiten als Funktion der Temperatur (vgl. Abb. 7.2, besonders Abb. 7.2(b)). Zwei senkrechte rote Striche bei T_a und T_b wandern in konstantem Abstand ($T_b - T_a$) von links nach rechts über die Punktwolke. Sie markieren das schmale Temperaturintervall, dessen Punktinhalt in die Auftragung $\ln(N_u/N_0)$ über Vt eingeht. Allen N_k Punkten im k -ten Intervall wird die mittlere Temperatur

$T_{\text{mean}} = \overline{T}_k = \frac{1}{N_k} \sum_{i=1}^{N_k} T_i$ zugeordnet. Die Breite des Intervalls sowie dessen Vorschub in T-Richtung lassen sich einstellen, so daß der Einfluß dieser Parameter auf die Ergebnisse überprüft werden kann.

Im Diagramm rechts oben ist die Auftragung $\ln(N_u/N_0)$ über Vt zu sehen. Sie entsteht wie im vorangegangenen Abschnitt besprochen durch Ordnen der Punkte nach steigendem Vt ⁽³⁾. Für die lange (rote) Ausgleichsgerade sind alle Punkte berücksichtigt worden. Ihr negativer Anstieg erscheint in dem Diagramm unten rechts bei der zugehörigen Temperatur als (schwarzes) Kreuz. Es fällt auf, daß die Punkte im $\ln(N_u/N_0), Vt$ -Diagramm zu größeren Vt hin stark vom anfänglichen linearen Verlauf abweichen. Dieses Phänomen ist kein Einzelfall, sondern tritt in der Mehrzahl aller Intervalle auf. Deshalb wurde die Möglichkeit geschaffen, die lineare Regression auf den Bereich zu beschränken, der innerhalb des von den beiden verschiebbaren Cursors gebildeten Rechtecks liegt. Die negativen Anstiege dieser (blauen) Geraden erscheinen in dem Diagramm unten rechts als (blaue) Quadrate.

Oberhalb der $\ln(N_u/N_0), Vt$ -Auftragung ist halb verdeckt ein Histogramm zu sehen, welches die Häufigkeitsverteilung der Punkte im $\ln(N_u/N_0), Vt$ -Diagramm über Vt angibt. Im rechten Teil der Bedienungsfläche, der in Abb. 7.7 nicht zu sehen ist, können die Daten anhand weiterer Diagramme beurteilt werden. Dort erscheinen die Häufigkeitsverteilung der Gefrierdurchmesser, die Temperatur T_i über $V_i t_i$ sowie die Nukleationszeit t_i über dem Gefriervolumen V_i .

Wir wollen uns im folgenden die Ergebnisse der beschriebenen Auswertung im Detail für H_2O und D_2O getrennt ansehen.

³ Die Tröpfchen erreichen nach dem Einschuß die Falltemperatur erst nach etwa 0.3 s (vgl. Abschnitt 6.2.4 ab Seite 111). Deshalb werden bei der Auswertung nur die Tröpfchen berücksichtigt, deren Nukleationszeit größer gleich 0.3 s war.

7.4.1 Auswertung der Messungen mit H₂O

In den Randbereichen von Abb. 7.2(a) ist die Anzahl der Meßpunkte für eine sinnvolle Auswertung zu klein. Deshalb beschränken wir uns im folgenden auf den zentralen Bereich zwischen 239.36 K und 239.76 K. Die folgende Abbildungsserie (Abb. 7.8) zeigt in der linken Spalte eine repräsentative, nach steigender Temperatur geordnete Auswahl von $\ln(N_u/N_0), Vt$ -Auftragungen und in der rechten Spalte die dazugehörigen relativen Häufigkeitsverteilungen der Punkte über Vt .

Es fällt auf, daß in den Histogrammen der rechten Spalte das Maximum der relativen Gefrierhäufigkeit *nicht* bei Null liegt, wie es nach (4.34) zu erwarten gewesen wäre. Wir interessieren uns deshalb für die Zeit t_{\max} , bei der die Gefrierhäufigkeit der Tröpfchen maximal wird. Um t_{\max} aus $(Vt)_{\max}$ berechnen zu können, bestimmen wir zunächst den mittleren Gefrierdurchmesser $\overline{d(V)}$ aus den Gefriervolumina V_i der Tröpfchen (siehe Abb. 7.9). Daraus berechnen wir anschließend das mittlere Gefriervolumen \overline{V} der Tröpfchen. Wenn wir nun $(Vt)_{\max} = \overline{V}t_{\max}$ setzen, können wir t_{\max} berechnen. Die Ergebnisse sind in Tab. 7.1 aufgeführt.

Tabelle 7.1: Zu den Histogrammen in der rechten Spalte in Abb. 7.8.

$T_{\text{mean}} / \text{K}$	$(Vt)_{\text{max}} / (\text{cm}^3 \text{ s})$	$\overline{d(V)} / \mu\text{m}$	$t_{\text{max}} / \text{s}$
239.43	$4.73 \cdot 10^{-7}$	86.67	1.39
239.56	$5.58 \cdot 10^{-7}$	80.49	2.04
239.61	$6.06 \cdot 10^{-7}$	79.36	2.32
239.65	$6.07 \cdot 10^{-7}$	78.48	2.40

Der mittlere Gefrierdurchmesser der Tröpfchen sinkt demnach mit steigender Temperatur (siehe auch Abb. 7.9). Dies ist eine Folge der längeren Nukleations- und Verdampfungszeiten der Tröpfchen bei höheren Temperaturen.

Die relative Gefrierhäufigkeit erreicht ihr Maximum bei höheren Temperaturen später als bei niedrigeren Temperaturen. Gemäß (4.34) müßte jedoch temperaturunabhängig $t_{\max} = 0$ gelten. Die Ursache für diese Diskrepanz ist unklar.

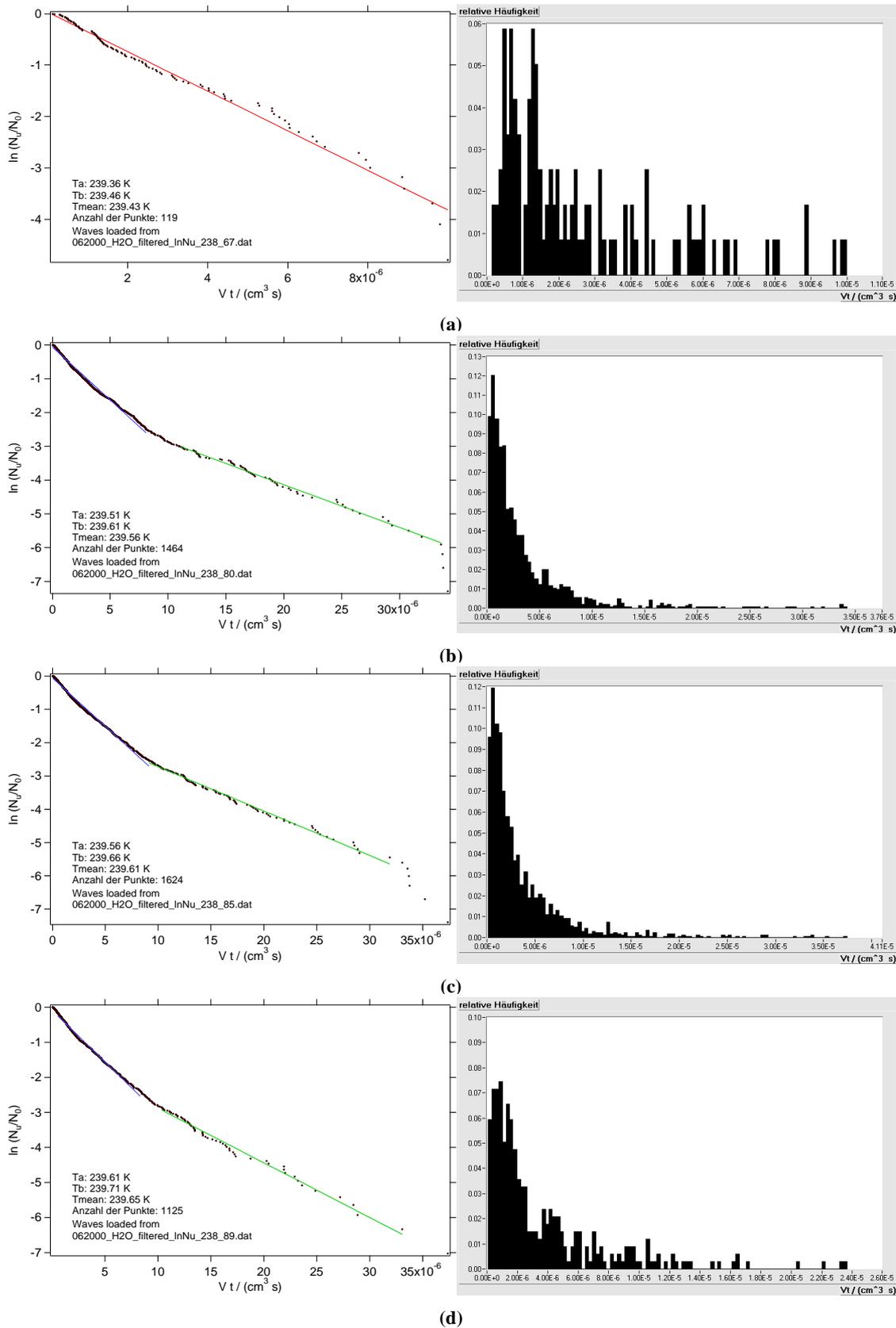


Abb. 7.8: Auswertung der Messungen mit H_2O .

Linke Spalte: $\ln(N_i/N_0), Vt$ -Auftragungen.

Rechte Spalte: Relative Häufigkeit der Punkte über Vt . a) $\bar{T} = 239.43$ K, 119 Punkte b) $\bar{T} = 239.56$ K, 1464 Punkte c) $\bar{T} = 239.61$ K, 1624 Punkte d) $\bar{T} = 239.65$ K, 1125 Punkte. Breite der Temperaturintervalle: 0.1 K.

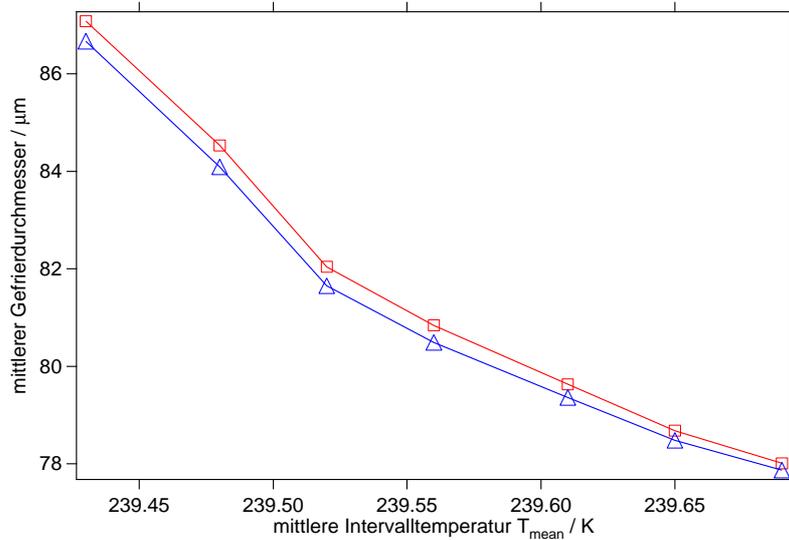


Abb. 7.9: Mittlere Gefrierdurchmesser für H_2O -Tröpfchen als Funktion der Temperatur. Quadrate: $d(\bar{V})$, Dreiecke: $\underline{d}(\bar{V})$.

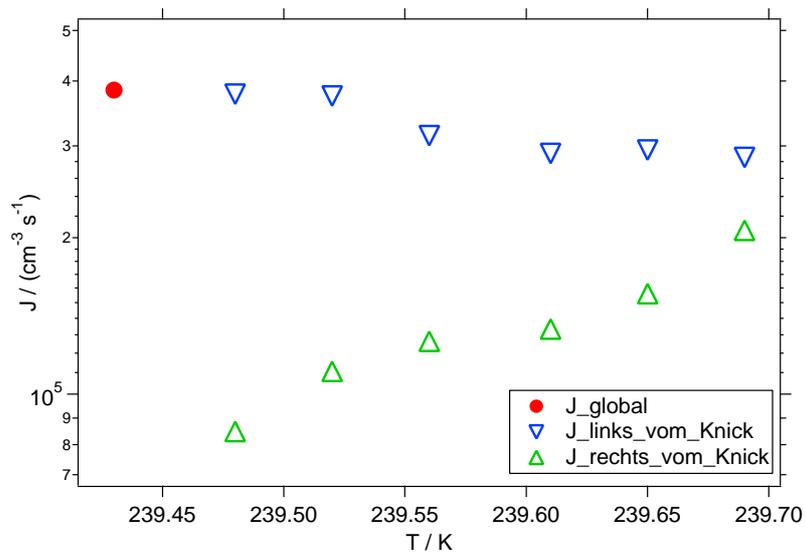


Abb. 7.10: Negative Steigungen der linearen Abschnitte in den $\ln(N_u/N_0), Vt$ -Auftragungen für H_2O .

J_global: Negative Steigungen der Geraden durch *alle* Punkte.

J_links_vom_Knick: Neg. Steigungen der Geraden durch alle Punkte *links* vom Knick.

J_rechts_vom_Knick: Neg. Steigungen des linearen Bereichs *rechts* vom Knick.

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt angedeutet, tritt in der Mehrzahl der $\ln(N_u/N_0), Vt$ -Auftragungen ein „Knick“ auf, d. h., die Kurven verlaufen zunächst steil, ändern dann ziemlich sprunghaft ihre Steigung und verlaufen anschließend flacher. Bei sehr kleinen $\ln(N_u/N_0)$ knickt die Mehrzahl der Kurven steil nach unten ab. Wir haben im Abschnitt 7.3 gesehen, daß es sich bei diesem Abknicken der Kurven im Randbereich zu großen Vt hin wahrscheinlich um ein Artefakt handelt. Zudem enthalten diese Abschnitte oft

weniger als zehn Punkte und sind deshalb nicht signifikant. Aus diesen Gründen wollen wir den „finalen Knick“ im folgenden nicht weiter diskutieren. Der „signifikante Knick“ bei mittleren Vt wird im Abschnitt 7.4.3 umfassend erörtert.

Mit dem Programm „*Calculate J from Induction Times*“ lassen sich die negativen Steigungen der linearen Teilbereiche in den $\ln(N_u/N_0), Vt$ -Auftragungen bequem bestimmen. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Abb. 7.10 zu sehen. Im Abschnitt 7.4.4 werden wir uns mit der Frage auseinandersetzen, welcher dieser Punkte bei einer bestimmten Temperatur mit der gesuchten Nukleationsrate zu identifizieren ist. Zuvor wollen wir jedoch die Daten aus den Messungen mit D_2O in der gleichen Weise aufbereiten wie beim H_2O .

7.4.2 Auswertung der Messungen mit D_2O

Bei der Auswertung der Messungen mit D_2O gehen wir in derselben Reihenfolge vor wie beim H_2O . Wir betrachten wiederum in Abb. 7.2(b) nur den zentralen Bereich mit ausreichender Punktdichte, d. h., den Bereich zwischen 243.66 K und 244.76 K. Die folgende Abbildungsserie (Abb. 7.11 und Abb. 7.12) zeigt in der linken Spalte eine repräsentative, nach steigender Temperatur geordnete Auswahl von $\ln(N_u/N_0), Vt$ -Auftragungen und in der rechten Spalte die dazugehörigen relativen Häufigkeitsverteilungen der Punkte über Vt .

Analog zu der Vorgehensweise beim H_2O können wir die Zeit t_{\max} berechnen, bei der die relative Gefrierhäufigkeit in der rechten Spalte der Abbildungen 7.11 und 7.12 ihr Maximum erreicht. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.13 zu sehen.

Wie schon beim H_2O stellen wir fest, daß t_{\max} mit steigender Temperatur anwächst. Die Streuung der Punkte dürfte vor allem deshalb so groß sein, weil die Streuung der Tröpfchendurchmesser im Fall des D_2O deutlich ausgeprägter ist als beim H_2O (vgl. Abb. 7.4).

Auch beim D_2O beobachten wir in den $\ln(N_u/N_0), Vt$ -Auftragungen starke Abweichungen vom linearen Verlauf. Am kälteren Ende des betrachteten Temperaturintervalls fällt für kleine Vt ein ausgeprägtes Plateau auf, dessen Ausdehnung mit steigender Temperatur bis zum fast völligen Verschwinden abnimmt. Der uns vom H_2O her bereits bekannte „Knick“ tritt erst in der „wärmeren“ Hälfte des Temperaturintervalls auf. Die möglichen Ursachen für dieses Verhalten werden wir im nächsten Abschnitt zu diskutieren haben.

Vorerst wollen wir wie beim H_2O rein formal die negativen Anstiege der linearen Abschnitte in den $\ln(N_u/N_0), Vt$ -Auftragungen bestimmen und gegenüberstellen. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.14 zu sehen.

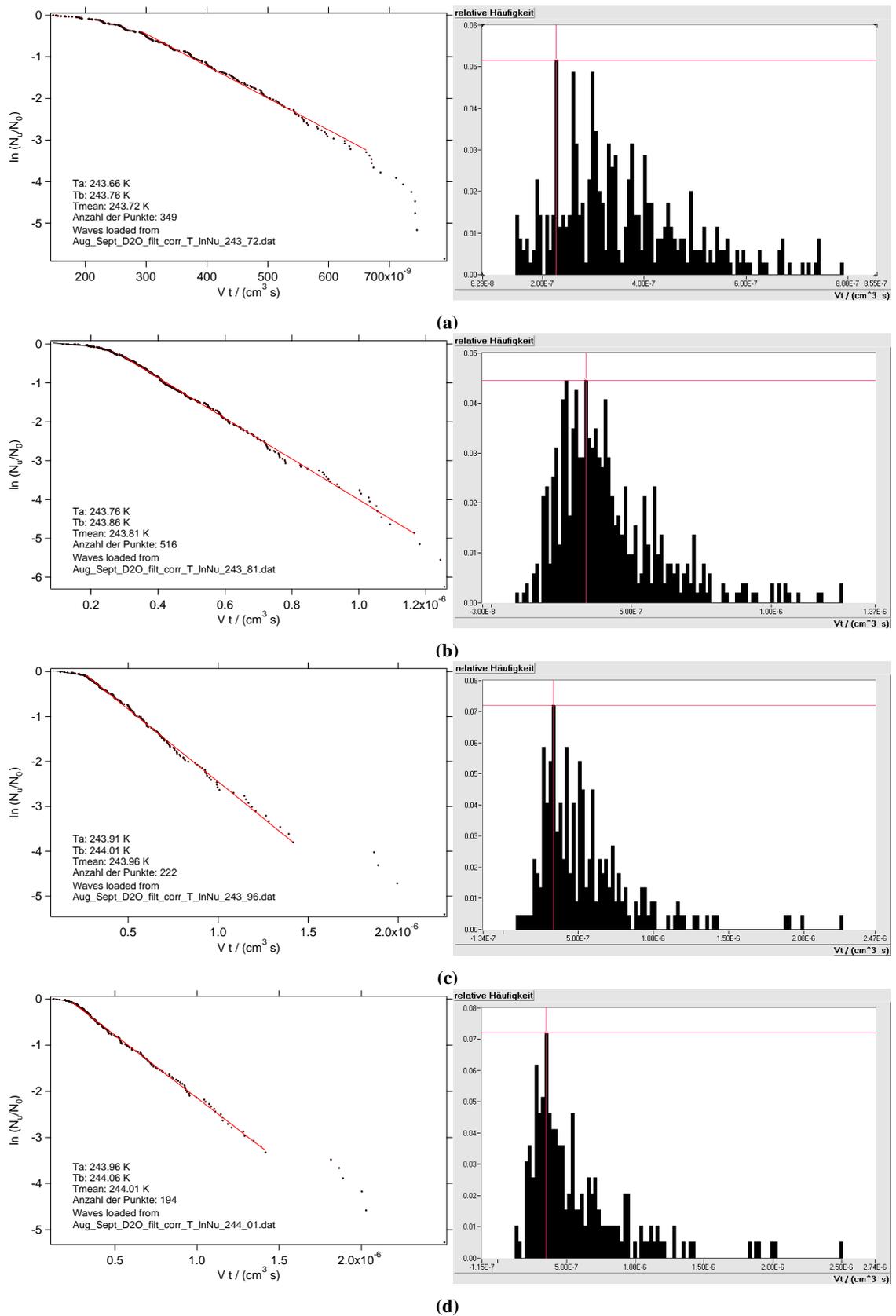


Abb. 7.11: Auswertung der Messungen mit D_2O .

Linke Spalte: $\ln(N_i/N_0), Vt$ -Auftragungen.

Rechte Spalte: Relative Häufigkeit der Punkte über Vt . a) $\bar{T} = 243.72 \text{ K}$, 349 Punkte b) $\bar{T} = 243.81 \text{ K}$, 516 Punkte c) $\bar{T} = 243.96 \text{ K}$, 222 Punkte d) $\bar{T} = 244.05 \text{ K}$, 125 Punkte. Breite der Temperaturintervalle: 0.1 K.

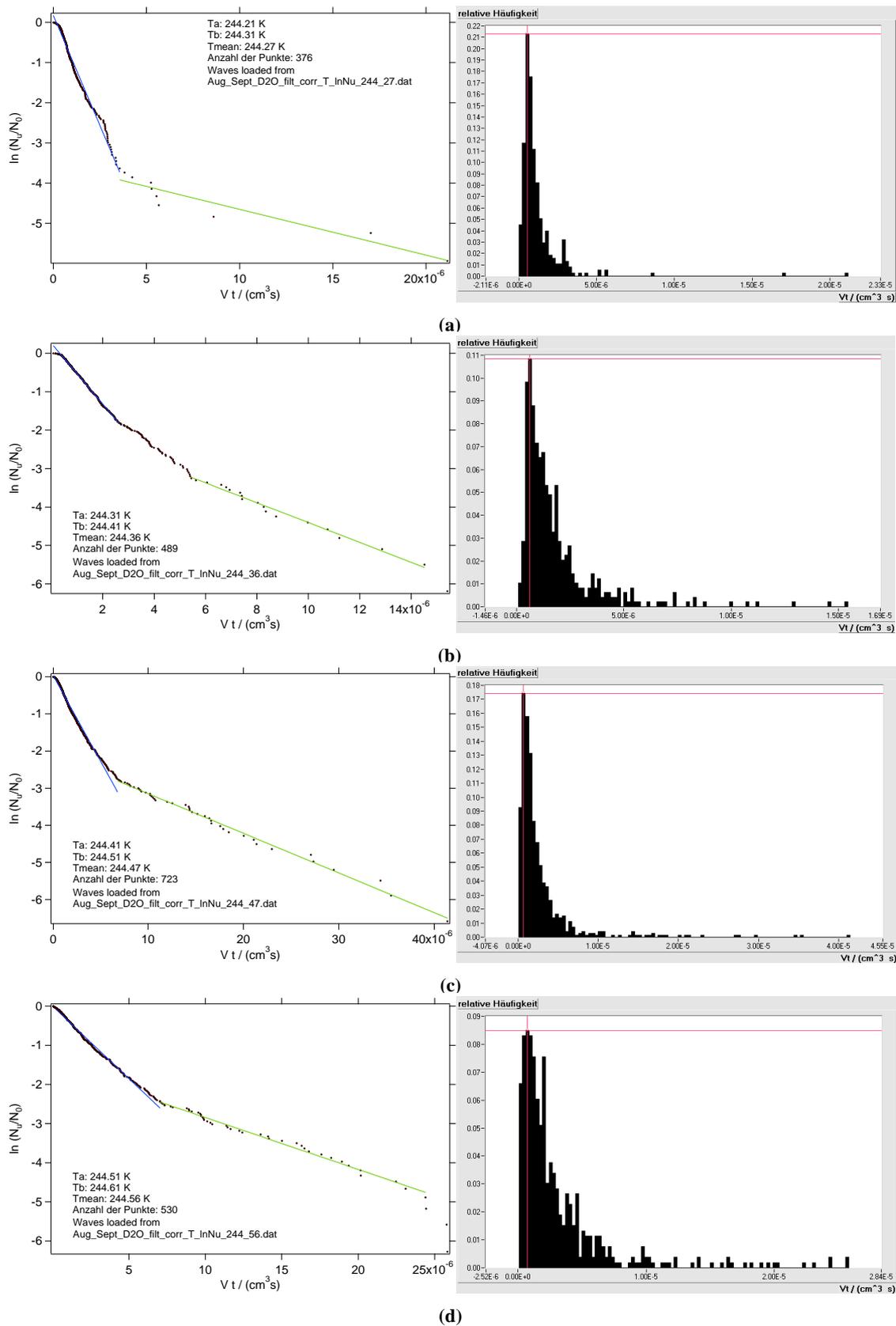


Abb. 7.12: Auswertung der Messungen mit D₂O. Fortsetzung von Abb. 7.11.

Linke Spalte: $\ln(N_i/N_0)$, Vt -Auftragungen.

Rechte Spalte: Relative Häufigkeit der Punkte über Vt . a) $\bar{T} = 244.27 \text{ K}$, 376 Punkte b) $\bar{T} = 244.36 \text{ K}$, 489 Punkte c) $\bar{T} = 244.47 \text{ K}$, 723 Punkte d) $\bar{T} = 244.56 \text{ K}$, 530 Punkte. Breite der Temperaturintervalle: 0.1 K.

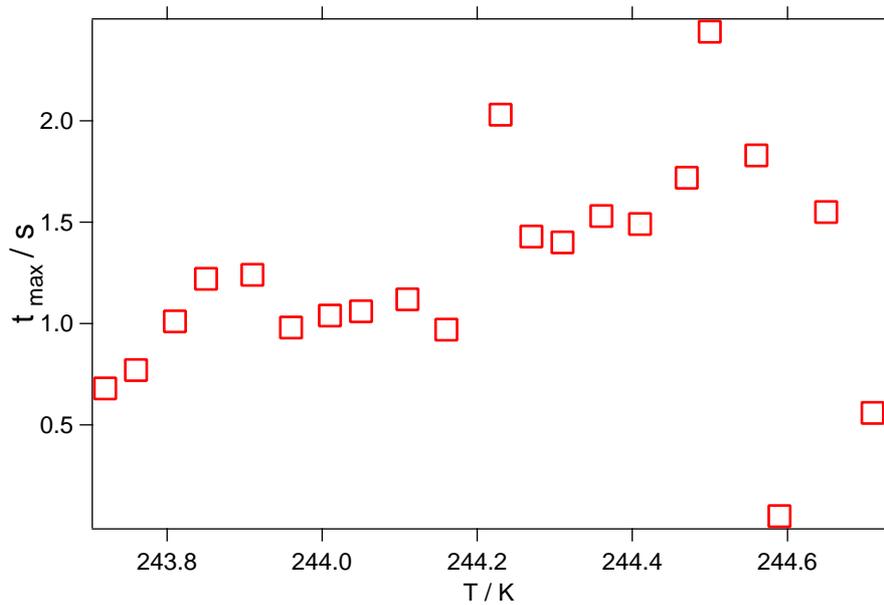


Abb. 7.13: Messungen mit D_2O . Zeit t_{\max} , bei der die relative Gefrierhäufigkeit ihr Maximum erreicht, als Funktion der Temperatur.

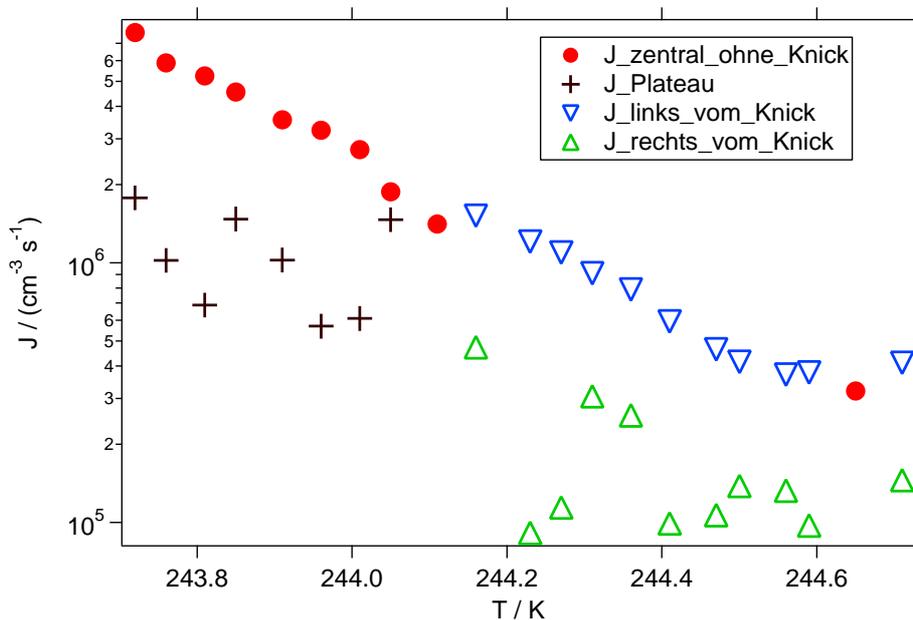


Abb. 7.14: Negative Steigungen der linearen Abschnitte in den $\ln(N_u/N_0), Vt$ -Auftragungen für D_2O .

$J_{\text{zentral_ohne_Knick}}$: Negative Steigungen der Geraden durch den zentralen Teil derjenigen $\ln(N_u/N_0), Vt$ -Auftragungen, in denen *kein* Knick auftritt.

J_{Plateau} : Neg. Steigungen der Geraden durch alle Punkte des Plateaus bei kleinen Vt .

$J_{\text{links_vom_Knick}}$: Neg. Steigungen der Geraden durch den linearen Abschnitt *links* vom Knick.

$J_{\text{rechts_vom_Knick}}$: Neg. Steigungen der Geraden durch den linearen Abschnitt *rechts* vom Knick.

7.4.3 Diskussion der Abweichungen der $\ln(N_u/N_0), Vt$ -Auftragungen vom linearen Verlauf

Wir haben gesehen, daß bei der übergroßen Mehrzahl aller $\ln(N_u/N_0), Vt$ -Auftragungen keine durchgehende Gerade, sondern eine aus mehreren annähernd linearen Abschnitten zusammengesetzte Kurve entsteht. Dieser Befund steht im Widerspruch zu den theoretischen Überlegungen in den Abschnitten 4.10 und 7.3. Im folgenden wollen wir mögliche Ursachen für dieses unerwartete Verhalten näher untersuchen.

Der von Vt bzw. t abhängige Anstieg der $\ln(N_u/N_0), Vt$ -Kurven bedeutet ganz allgemein, daß die Nukleationsrate des *gesamten Tröpfchenensembles* zeitabhängig ist. Diese Zeitabhängigkeit kann auf zweierlei Weise entstehen:

1. Das Tröpfchenensemble ist nicht homogen, d. h., die Tröpfchen unterscheiden sich untereinander wenigstens hinsichtlich einer Eigenschaft, so daß die Nukleationsrate J_i für das individuelle Tröpfchen zeitunabhängig, jedoch von Tröpfchen zu Tröpfchen verschieden ist. Das Tröpfchenensemble verarmt dann im Laufe der Zeit an den schneller nukleierenden Tröpfchen mit größerem J_i und die „mittlere“ Nukleationsrate J nimmt mit zunehmender Zeit ab. Ein ausgeprägter Sprung in $J(Vt)$ ist allerdings nur zu erwarten, wenn das Tröpfchenensemble im wesentlichen in *zwei Klassen* mit untereinander identischen Tröpfchen zerfällt.

2. Das Tröpfchenensemble ist homogen, d. h., die ungefrorenen Tröpfchen sind zu einem bestimmten Zeitpunkt nach dem Einschub hinsichtlich jeder beliebigen Eigenschaft identisch. Die Nukleationsrate J ist jedoch für alle Tröpfchen auf die gleiche Weise eine Funktion der Zeit. Auch dies würde zu einem nichtlinearen Erscheinungsbild der $\ln(N_u/N_0), Vt$ -Kurven führen.

Wir wollen nun die einzelnen Möglichkeiten diskutieren, die zu einem Verhalten gemäß **1.** oder **2.** führen können.

1. Zeitunabhängiges J in „statischer Zweiklassengesellschaft“ von Tröpfchen

1.a) Die Tröpfchen können sich bereits hinsichtlich mindestens einer Eigenschaft unterscheiden, *bevor* sie in der Falle gefangen werden. Dieser Fall ist gegeben, wenn ein Teil der Tröpfchen schon beim Einschub in die Falle mit Partikeln kontaminiert ist, die als heterogene Keime wirken. Allerdings wurde das verwendete Wasser einer sorgfältigen Reinigungsprozedur unterworfen und es müßte ein beträchtlicher Anteil von Tröpfchen kontaminiert sein, um das beobachtete Verhalten erklären zu können. Dies ist unwahrscheinlich.

Um zu demonstrieren, daß in einer „Zweiklassengesellschaft“ tatsächlich ein

„Knick“ in der $\ln(N_u/N_0), Vt$ -Auftragung entsteht, wurden auf der Grundlage des in Abschnitt 7.3 beschriebenen Programms entsprechende Simulationen durchgeführt. Abb. 7.15 zeigt ein typisches Ergebnis für ein simuliertes Tröpfchenensemble, welches aus zwei Klassen von Tröpfchen besteht, deren Nukleationsraten sich um den Faktor 2 unterscheiden.

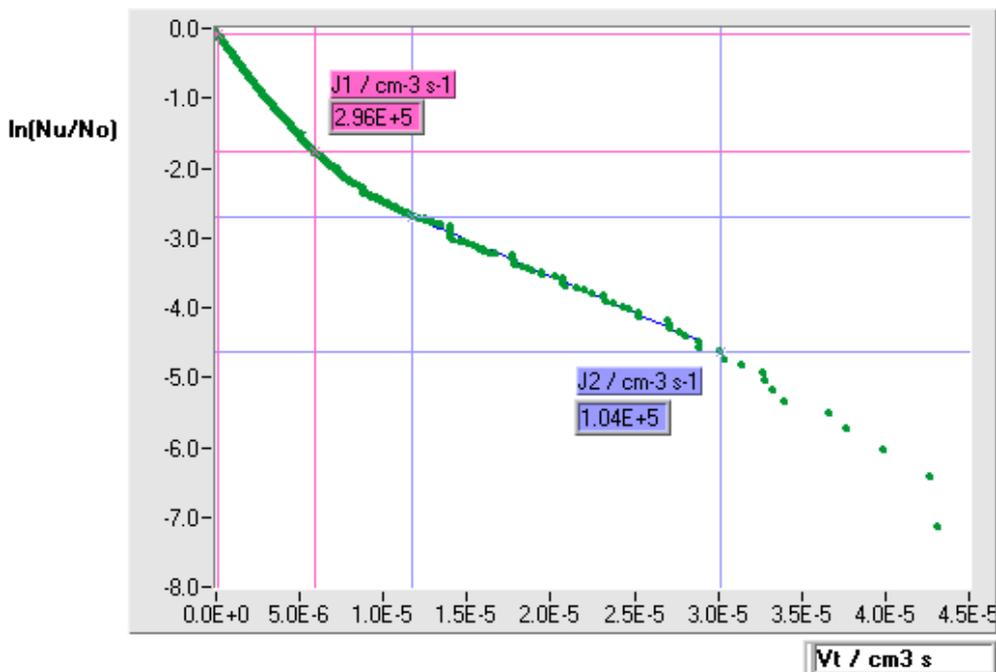


Abb. 7.15: Auswertung einer simulierten Meßreihe (vgl. Abschnitt 7.3). Das Tröpfchenensemble besteht aus insgesamt 1250 Tröpfchen mit einem Durchmesser von $100\ \mu\text{m}$, von denen 1000 Tröpfchen mit einer Nukleationsrate $J_1 = 4 \cdot 10^5\ \text{cm}^{-3}\ \text{s}^{-1}$ und 250 Tröpfchen mit einer Nukleationsrate $J_2 = 8 \cdot 10^4\ \text{cm}^{-3}\ \text{s}^{-1}$ nukleieren. Bei der Auftragung von $\ln(N_u/N_0)$ über Vt entsteht eine Kurve, die den gemessenen Kurven auf verblüffende Weise ähnlich sieht. Der negative Anstieg J_1 des linearen Abschnitts innerhalb des Rechtecks links oben sowie der negative Anstieg J_2 des linearen Abschnitts innerhalb des Rechtecks in der Mitte des Diagramms sind im Diagramm eingetragen. Man beachte die Unterschiede zwischen den negativen Geradensteigungen und den tatsächlich zugrundeliegenden Nukleationsraten.

1.b) Die Tröpfchen sind vor dem Einschub in die Falle ununterscheidbar, nehmen jedoch im Zuge der Abkühlung oder während der Nukleationszeit unterschiedliche Eigenschaften an. Dieser Fall kann eintreten, wenn

- die Tröpfchen beim Einschub in die kalte Falle statistisch in zwei verschiedene Potentialtöpfe verteilt werden⁴, die zwei verschiedenen metastabilen Phasen des unterkühlten flüssigen Wassers entsprechen (vgl. Punkt 2, insbesondere Abb. 7.16). Diese beiden Phasen könnten mit unterschiedlichen Nukleationsraten in die thermodynamisch stabile Eisphase übergehen. Gegen diese Ursache sprechen die folgenden Argumente:
 - Es gibt in der Literatur keine Anhaltspunkte für ein derartiges Verhalten von flüssigem Wasser beim sprunghaften Abkühlen.

⁴ Stichwort: Bifurkation

- Die Tröpfchen zeigen im unterkühlten, flüssigen Zustand keine unterschiedlichen Eigenschaften. Insbesondere scheinen sie alle mit derselben Geschwindigkeit zu verdampfen.
- einige Tröpfchen erst in der Falle in Kontakt mit heterogenen Keimen kommen, die in der Fallenatmosphäre schweben. Hier kommen praktisch ausschließlich winzige Eispartikel in Betracht, die natürlich die effektivsten denkbaren „heterogenen“ Keime darstellen. Beim Gefrieren von Wassertröpfchen entstehen beträchtliche mechanische Spannungen, die dazu führen können, daß winzige Eissplitter von dem entstehenden Eispartikel abgespalten werden [PruKle, Hobbs]. Gegen diese Ursache sprechen die folgenden Argumente:
 - Eine sorgfältige Prüfung der einzelnen Meßreihen hat keinerlei Auffälligkeiten ergeben. Wenn beim Gefrieren eines bestimmten Tröpfchens zufällig besonders viele Eissplitter entstanden sind, dann müßte bei den unmittelbar nachfolgenden Tröpfchen eine Häufung besonders kurzer Nukleationszeiten zu beobachten sein. Die Verteilung der Nukleationszeiten ist jedoch auch über lange Meßreihen hinweg völlig statistisch.
 - Der ziemlich deutliche Knick in der Mehrzahl der $\ln(N_u/N_0), Vt$ -Kurven weist darauf hin, daß im wesentlichen nur zwei Klassen von Tröpfchen existieren. Dieser Befund ist mit einer zufällig erfolgenden Eissplitterkollision nicht zu erklären.
 - Der beobachtete Knick zeigt einen gewissen Gang mit der Temperatur.

2. Homogene „dynamische Einklassengesellschaft“ der Tröpfchen. Zeitabhängiges $J(t)$ aufgrund einer kontinuierlichen Strukturänderung in den Tröpfchen

Statt der „bifurkativen Separation“ der Tröpfchen in zwei Klassen gemäß (1.b) unmittelbar beim Einschub in die Falle wäre es auch denkbar, daß im Innern der unterkühlten Tröpfchen, so lange sie flüssig sind, eine metastabile, schneller nukleierende Modifikation A allmählich in eine zweite metastabile, langsamer nukleierende Modifikation B umgewandelt wird (siehe 2.b in Abb. 7.17). Unsere Gefrierexperimente erlauben keine Aussage zu der Frage, ob die Nukleation in der Phase A oder B erfolgt. Deshalb können wir nur eine bezüglich des Tröpfchenvolumens „integrale“ Nukleationsrate $J(t)$ angeben, die mit fortschreitender Umwandlung von A in B allmählich kleiner wird.

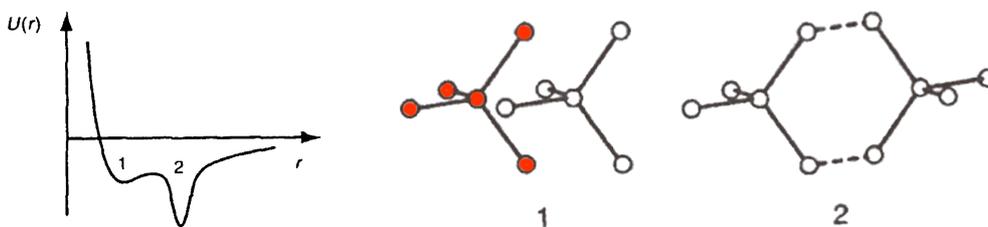


Abb. 7.16: Zur Diskussion des möglichen Phasengleichgewichts im flüssigen Wasser: Links: Idealisieretes, hypothetisches Wechselwirkungspotential $U(r)$ zwischen zwei sogenannten *Walrafen*-Pentameren [Walrafen]. Jedes Pentamer besteht aus fünf Wassermolekülen (ausgefüllte Kreise in der Struktur 1). Vier der fünf Moleküle werden tetraedrisch über Wasserstoffbrücken von dem fünften, zentralen Molekül koordiniert. Die beiden Pentamere können auf verschiedene Weise miteinander wechselwirken (Strukturen 1 oder 2). Das Potentialminimum und die Struktur 1 könnten der HDL-Modifikation (high density liquid), Potentialminimum und Struktur 2 einer LDL-Modifikation des Wassers (low density liquid) zugeordnet werden. Mit fallender Temperatur „kondensiert“ die flüssige Phase in immer stärkerem Umfang in der tieferen Potentialsenke 2. Abb. aus [Stan00].

In der Literatur findet man hypothetische Hinweise für eine derartige Phasenumwandlung in unterkühltem Wasser sowohl auf der Grundlage von theoretischen Untersuchungen [Stan97] als auch auf der Basis von Experimenten [Stan00]. Die übergroße Mehrzahl dieser Beobachtungen wurde an flüssigem Wasser unter hohem Druck vorgenommen. *Bellissent-Funel* [BeFu98] berichtet jedoch über Anzeichen für eine Phasenumwandlung, die bei Veränderung der Temperatur auch unter Normaldruck vor sich geht. Die Neutronenbeugungsexperimente an D_2O , welche dieser Arbeit zugrundeliegen, deuten darauf hin, daß im flüssigen Wasser zwei unterscheidbare flüssige Phasen in feindisperser Form nebeneinander existieren und miteinander im Gleichgewicht stehen. Bei diesen beiden Phasen handelt es sich um sogenannte HDL (high density liquid) und LDL (low density liquid). Sie unterscheiden sich in der Struktur der Koordinationssphäre der Wassermoleküle und haben unterschiedliche thermodynamische Eigenschaften. Über die Größe der mikroskopischen Volumenbereiche, innerhalb derer die Phasen vorliegen, werden keine Angaben gemacht. Aus den Neutronenbeugungsexperimenten lei-

tet *Bellissent-Funnel* einen Verteilungsgrad α ab, der die Lage des Gleichgewichts zwischen HDL und LDL charakterisiert: $c_{D_2O} = \alpha c_{HDL} + (1 - \alpha) c_{LDL}$ (c = Konzentrationen). Bei Standarddruck und $0\text{ }^\circ\text{C}$ ist $\alpha \approx 0.5$. Mit fallender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung der LDL-Phase. Bei $-31.5\text{ }^\circ\text{C}$ beträgt α nur noch 0.3. Über die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht nach einem Temperatursprung neu einstellt, ist in der Literatur nichts bekannt.

Gegen eine derartige Phasenumwandlung als Ursache für den Knick in den $\ln(N_u/N_0), Vt$ -Auftragungen sprechen folgende Argumente:

- In Abschnitt 4.9 sind wir zu dem Schluß gekommen, daß die Neueinstellung der Cluster-Größenverteilung im flüssigen Wasser nach einem Temperatursprung wahrscheinlich kürzer als eine Millisekunde dauert. Unter diesen Umständen erscheint es wenig plausibel, daß die Neueinstellung des Gleichgewichts zwischen LDL und HDL erst nach mehreren Sekunden abgeschlossen sein sollte. Nur unter dieser Voraussetzung läßt sich jedoch das Auftreten der Knicks in den $\ln(N_u/N_0), Vt$ -Auftragungen erklären.
- Eine kontinuierlich ablaufende Phasenumwandlung in den unterkühlten Tröpfchen müßte zu einer Nukleationsrate $J(t)$ führen, die sich ebenfalls kontinuierlich (stetig) mit der Zeit ändert. Der Knick in den $\ln(N_u/N_0), Vt$ -Auftragungen entspricht jedoch einem Sprung in der Funktion $J(t)$.

Diskussion der Plateau-Phase bei den Messungen mit D_2O

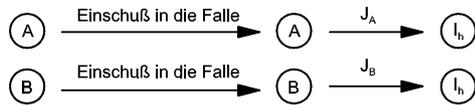
Die $\ln(N_u/N_0), Vt$ -Auftragungen für das D_2O unterscheiden sich gegenüber dem H_2O in dem Auftreten der Plateau-Phase bei kleinen Vt am kälteren Ende des betrachteten Temperaturintervalls. Dieses Verhalten kann prinzipiell folgende Ursachen haben:

- Die Cluster-Größenverteilung ist nach dem Temperatursprung, also nach dem Einschub des Tröpfchens in die Falle, zunächst „athermisch“, d. h., sie entspricht nicht der zu der Temperatur gehörenden Gleichgewichtsverteilung. Die Neueinstellung dieses Gleichgewichts erfordert eine gewisse Induktionszeit, die allerdings normalerweise in unterkühltem Wasser in der Größenordnung von einigen Hundert μs (vgl. Abschnitt 4.9) liegt. Diese Induktionszeit ist laut (4.26) auf S. 35 proportional zur Viskosität, die für das D_2O bei den betrachteten Temperaturen mehr als doppelt so groß ist wie für das H_2O (vgl. Abschnitt 2.3). Trotzdem ist diese Induktionszeit auch beim D_2O viel zu kurz, um das ausgedehnte Plateau erklären zu können.
- Eine zusätzliche Umwandlung einer Modifikation in eine andere nach (2.a) könnte das Plateau hervorrufen.

In Abb. 7.17 sind alle bisher diskutierten möglichen Ursachen für die beobachteten Abweichungen der $\ln(N_u/N_0), Vt$ -Kurven vom linearen Verhalten schematisch dargestellt.

1. Zeitlich konstantes, aber individuell verschiedenes J_i in "statischer Zweiklassengesellschaft" der Tröpfchen

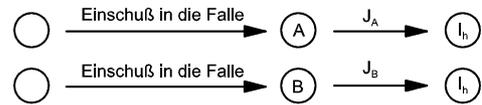
1.a) Diskriminierung bereits vor dem Einschuß der Tröpfchen in die Falle. Heterogene Nukleation durch suspendierte Partikel



Tröpfchen sind bereits vor dem Einschuß hinsichtlich mindestens einer Eigenschaft verschieden.

gefrorene Tröpfchen

1.b) Diskriminierung erst beim oder nach dem Einschuß der Tröpfchen in die Falle. Bifurkation oder heterogene Nukleation durch Eisstaub in der Falle



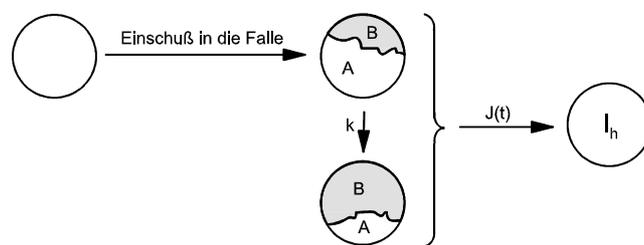
identische Tröpfchen vor dem Einschuß

Tröpfchen sind hinsichtlich mindestens einer Eigenschaft verschieden

gefrorene Tröpfchen

2. Homogene "dynamische Einklassengesellschaft" der Tröpfchen.

Zeitabhängiges $J(t)$ aufgrund einer kontinuierlichen Strukturänderung in den Tröpfchen



identische Tröpfchen vor dem Einschuß

identische Tröpfchen unmittelbar nach dem Einschuß

gefrorene Tröpfchen

Abb. 7.17: Mögliche Ursachen für die Abweichungen der $\ln(N_u/N_0), Vt$ -Auftragungen vom linearen Verlauf. Nähere Erläuterungen im Text.

Resümee: Warum sind die $\ln(N_u/N_0), Vt$ -Auftragungen nichtlinear?

Allein auf der Grundlage der vorhandenen Meßdaten kann die tatsächliche Ursache für die beobachteten Abweichungen der $\ln(N_u/N_0), Vt$ -Auftragungen vom idealen Verhalten nicht sicher ermittelt werden.

Die Abweichungen gehen wahrscheinlich *nicht* auf heterogene Nukleation durch Verunreinigungen des Wassers bzw. durch Kollision mit Eisstaubpartikeln zurück. Vielmehr deuten die Indizien darauf hin, daß das Nukleationsverhalten der Tröpfchen *in einer Eigenschaft des flüssigen unterkühlten Wassers begründet liegt*. Möglicherweise führt eine allmählich ablaufende strukturelle Umwandlung (Punkt 2 in Abb. 7.17) in den Tröpfchen zu einer zeitlichen Veränderung der Nukleationsrate. Diese Hypothese ist sowohl mit einem Kontinuums- als auch mit einem Mischungsmodell (vgl. Abschnitt 2.2) für das flüssige Wasser vereinbar und wird durch entsprechende Hinweise in der Literatur [BeFu98] gestützt.

7.4.4 Raten für die homogene Nukleation in unterkühltem H_2O und D_2O

Wir wollen im folgenden die negativen Steigungen der linearen Bereiche links vom Knick in den Abbildungen 7.8, 7.11 und 7.12 mit den Nukleationsraten identifizieren. Sie entsprechen in den Abbn. 7.10 und 7.14 den Dreiecken (∇) bzw. den Punkten (\bullet), wenn kein Knick existiert. Für diese Vorgehensweise sprechen die folgenden Tatsachen:

- In diesen Kurvenabschnitten befinden sich die weitaus meisten Punkte, d. h., die so ermittelte Nukleationsrate wird der übergroßen Mehrzahl der beobachteten Tröpfchen gerecht (demokratisches Prinzip).
- Im Gegensatz zu den übrigen Kurvenbereichen nehmen die negativen Steigungen der Abschnitte links vom Knick mit steigender Temperatur ab (siehe Abb. 7.10 und 7.14). Dieses Verhalten entspricht unserer Erwartung für die Temperaturabhängigkeit von Nukleationsraten.

Auf der Grundlage der Erfahrungen, die wir in der Simulation (siehe Abschnitt 7.3 und insbesondere Abb. 7.15) gewonnen haben, und unter Berücksichtigung der beobachteten Streuung in den Abbildungen 7.10 und 7.14 können wir den relativen Fehler der ermittelten Nukleationsraten abschätzen. Wir gehen davon aus, daß die tatsächlichen Nukleationsraten von den Meßwerten um 20 % nach oben und um 40 % nach unten abweichen können. Der absolute Fehler der Temperaturmessung beträgt ± 0.25 K (vgl. Abschnitt 6.1.4, S. 89).

Nukleationsraten für H_2O

Die Nukleationsraten für H_2O (siehe Tabelle 10.1 im Anhang) sind zusammen mit den Ergebnissen anderer Autoren in Abb. 7.18 aufgetragen.

Wir stellen fest, daß die von uns ermittelten Nukleationsraten innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut mit dem Wert von *DeMott* und *Rogers* [RoDe90] übereinstimmen. Diese Autoren haben Nukleationsraten mit Hilfe einer Aerosolkammer gemessen. Die Übereinstimmung wird sogar noch vollkommener, wenn wir berücksichtigen, daß die tatsächliche Temperatur der Tröpfchen wegen der Verdampfung möglicherweise bis zu 0.2 K unter der gemessenen Temperatur liegt (vgl. Abschnitt 6.2.5, insbesondere Seite 118). Unsere Nukleationsraten sowie der Punkt von *DeMott* und *Rogers* liegen deutlich oberhalb der von *Pruppacher* angegebenen Funktion. Obwohl diese Funktion bei etwas tieferen Temperaturen durch die Ergebnisse von *Krämer* u. a. [Kräm99] sowie *DeMott* und *Rogers* gestützt wird, verläuft sie möglicherweise bei den von uns untersuchten Temperaturen etwas weniger steil als in Abb. 7.18 eingezeichnet.

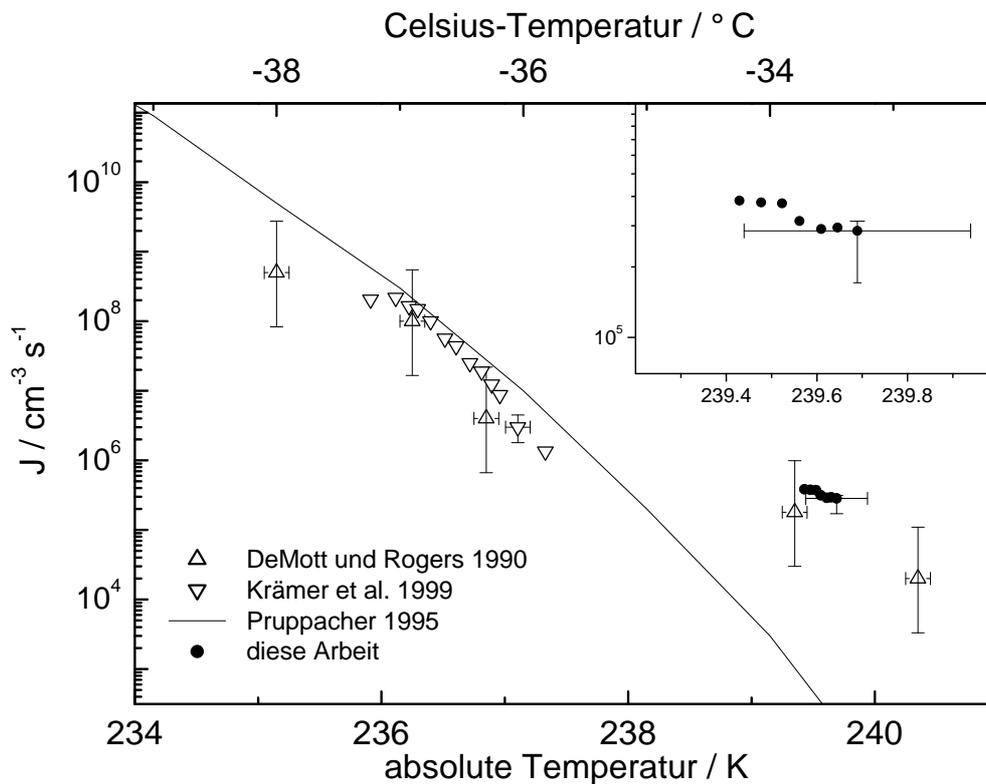
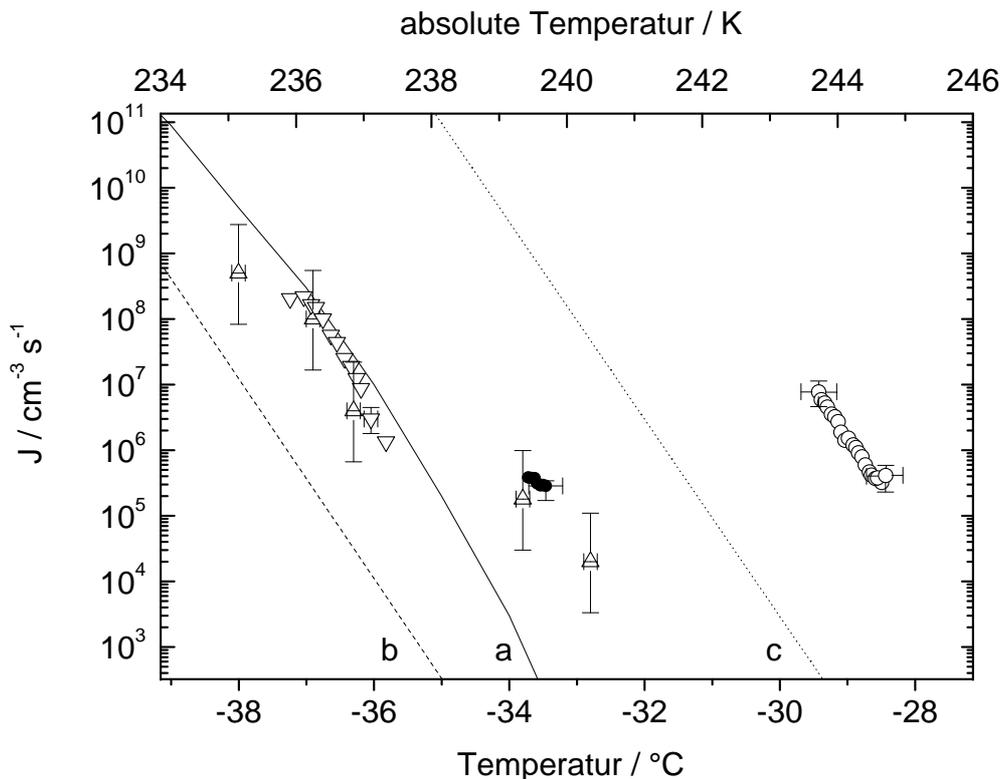


Abb. 7.18: Raten für die homogene Nukleation in unterkühltem H_2O als Funktion der Temperatur. Quelle der Daten: Vgl. Abb. 7.19.

Nukleationsraten für D_2O

Beim D_2O tritt erst ab $T_{\text{mean}} = 244.16 \text{ K}$ ein Knick auf. Unterhalb dieser Temperatur sind die $\ln(N_u/N_0), Vt$ -Auftragungen abgesehen von dem Plateau bei kleinen Vt annähernd linear. Die negativen Anstiege dieser Geraden entsprechen den ausgefüllten Kreisen (\bullet) in Abb. 7.14. Diese mit steigender Temperatur fallenden Nukleationsraten finden oberhalb von $T_{\text{mean}} = 244.16 \text{ K}$ ihre Fortsetzung in den negativen Anstiegen der linearen Abschnitte links vom Knick (Dreiecke ∇ in Abb. 7.14). In Abb. 7.19 sind diese Punkte (Kreise \bullet und Dreiecke ∇ aus Abb. 7.14) als Nukleationsraten für D_2O (\circ) eingegangen (vgl. auch Tab. 10.2 im Anhang).

Die einzigen bisher veröffentlichten Raten für die Nukleation von Eis in unterkühltem D_2O stammen von *Taborek* [Tabo85]. Er führte für H_2O und D_2O kalorimetrische Messungen an Emulsionen durch. Als Dispersionsmittel verwendete er eine Lösung von Sorbitantristearat in Petroleumgelee.



- | | |
|---|-------------------------------------|
| \triangle DeMott u. Rogers 1990 | a Pruppacher 1995 |
| ∇ Krämer u. a. 1999 | b H_2O Taborek 1985 |
| \bullet H_2O Stöckel 2000 | c D_2O Taborek 1985 |
| \circ D_2O Stöckel 2000 | |

Abb. 7.19: Raten für die homogene Nukleation in unterkühltem H_2O und D_2O als Funktion der Temperatur.

a) Ausgleichsfunktion von Pruppacher [PruKle] durch alle bis 1995 bekannten Meßdaten.

b,c) Von Taborek [Tabo85] an seine eigenen Meßergebnisse angepaßte Funktionen für H_2O (b) und D_2O (c).

Quellen der eingetragenen Punkte: DeMott u. Rogers [RoDe90]. Krämer u. a. [Kräm99].

An seine Meßergebnisse paßte Taborek Funktionen der Form $\lg(J/(\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1})) = a - bT/K$ an. Diese Funktionen sind in Abb. 7.19 aufgetragen (b für H_2O und c für D_2O). Es fällt auf, daß Taboreks Nukleationsraten im Vergleich mit den übrigen Meßdaten sowohl für H_2O als auch D_2O deutlich kleiner sind. Der Anstieg seiner Kurven stimmt jedoch gut mit den Ergebnissen der anderen Autoren überein. Die Diskrepanz zwischen Taboreks Ergebnissen und den übrigen Daten wird in [Prup95] diskutiert. Vermutlich hat das Sorbitantristearat auf die Eisnukleation in den emulgierten Tröpfchen eine inhibierende Wirkung.

7.5 Vergleich der Nukleationsraten für H₂O und D₂O

Um Nukleationsraten verschiedener unterkühlter Flüssigkeiten sinnvoll miteinander vergleichen zu können, muß ihr Abstand vom jeweiligen thermodynamischen Gleichgewicht identisch sein. Deshalb sind die Nukleationsraten für H₂O und D₂O in Abb. 7.20 über der Unterkühlung, also der Differenz aus der tatsächlichen Temperatur und der jeweiligen Schmelztemperatur, aufgetragen.

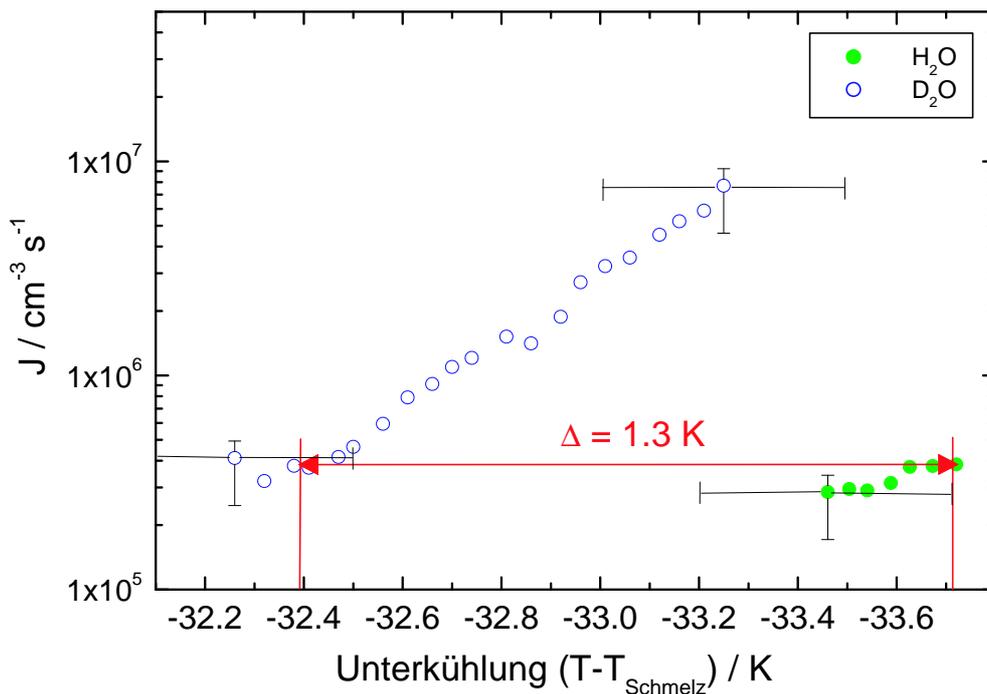


Abb. 7.20: Vergleich der Nukleationsraten von H₂O und D₂O als Funktion der Unterkühlung unter den jeweiligen Schmelzpunkt. Alle Punkte müssen möglicherweise um ca. 0.2 K zu kälteren Temperaturen verschoben werden, wenn man die Abkühlung der Tröpfchen infolge der Verdampfung berücksichtigt (vgl. Abschnitt 6.2.5, insbesondere Seite 118).

Wir stellen fest, daß zur Realisierung derselben Nukleationsrate beim H₂O eine um etwa 1.3 K größere Unterkühlung erforderlich ist als beim D₂O. Das schwere Wasser läßt sich demnach weniger gut unterkühlen als das leichte Wasser. Es neigt eher zur Nukleation. Dies steht im Einklang mit der stärker ausgeprägten Molekülassoziation im D₂O (vgl. Abschnitt 2.3), die letztlich eine Folge der niedrigeren Nullpunktsenergie der Schwingung des Deuterons in der O-D-O-Bindung und deren größerer Bindungsenergie ist.

7.6 Die Temperaturabhängigkeit der Nukleationsraten

In der klassischen Nukleationstheorie wird die Temperaturabhängigkeit der Nukleationsrate durch (4.23) beschrieben. Bei Kenntnis der Freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger kann mit Hilfe von (4.23) aus den gemessenen Nukleationsraten die Freie Keimbildungsenthalpie G_g bestimmt werden.

Pruppacher [Prup95] hat (4.21) an alle bis 1995 von verschiedenen Autoren gemessene Raten für die homogene Nukleation von Eis in unterkühltem Wasser angepaßt. Dabei setzte er für die Parameter σ_{iw} , ϱ_w und ϱ_i in (4.21) die aktuellsten Literaturangaben ein und beließ die Freie Aktivierungsenthalpie ΔG_1^\ddagger als temperaturabhängigen freien Parameter. Auf diese Weise entstand Kurve (2) in Abb. 4.7(a). Die optimalen Werte der Freien Aktivierungsenthalpie ΔG_1^\ddagger sind in [PruKle] tabelliert. Diese Werte wurden zur Ermittlung der molaren Freien Keimbildungsenthalpie $g_g = N_A G_g$ aus den im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessenen Nukleationsraten für H₂O verwendet. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.21 zusammen mit den Daten aus [Kräm98, Vor98] aufgetragen. Offenbar wächst die Freie Keimbildungsenthalpie bei höheren Temperaturen etwas langsamer mit der Temperatur als bei tiefen Temperaturen.

Bei Annahme eines kugelförmigen Keims mit dem Radius r_g ist die Freie Keimbildungsenthalpie gemäß der klassischen Nukleationstheorie gegeben durch (siehe (4.7) auf S. 21 und [PruKle] Seite 207)

$$G_g = \frac{4\pi r_g^2 \sigma_{iw}}{3}. \quad ((4.7))$$

Für die Grenzflächenspannung σ_{iw} im Intervall $-36 \text{ °C} \leq \vartheta \leq 0 \text{ °C}$ gibt *Pruppacher* ([PruKle] Seite 160) die folgende Beziehung an:

$$\frac{\sigma_{iw}}{10^{-3} \text{ J m}^{-2}} = 28.0 + 0.25 \frac{\vartheta}{\text{°C}}. \quad (7.3)$$

Damit sind wir in der Lage, aus den zuvor ermittelten Werten für G_g die Keimradien zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.22 aufgetragen. Bezüglich der Zuverlässigkeit dieser Ergebnisse vergleiche man mit [Vor98] S. 100 unten.

Das Volumen einer aus vier Wassermolekülen bestehenden Elementarzelle im Eis I_h beträgt bei -35 °C laut [PruKle] S. 79 rund $1.3 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$. Unter der Annahme, daß der Keim die Struktur von Eis I_h besitzt, sind in einem kugelförmigen Keim mit dem Radius $r_g = 1.6 \text{ nm}$ 528 Wassermoleküle vorhanden.

An dieser Stelle muß jedoch daran erinnert werden, wie zweifelhaft die Annahmen der klassischen Nukleationstheorie im Fall des unterkühlten Wassers sind (vgl. Abschnitt 4.5). Deshalb sollte den obigen Abschätzungen keine allzu große Bedeutung beigemessen werden.

Beim Vergleich der Nukleationsraten, die in der vorliegenden Arbeit für H_2O und D_2O gemessen wurden, fällt auf, daß der Anstieg dJ/dT betragsmäßig im Fall des D_2O deutlich größer ist als beim H_2O (vgl. Abb. 7.20). Außerdem ist dJ/dT für die Werte aus der vorliegenden Arbeit im Fall des H_2O betragsmäßig kleiner als für die Werte von *Krämer* [Kräm99] bzw. für die Funktion von *Pruppacher* [Prup95] (siehe Abb. 7.18).

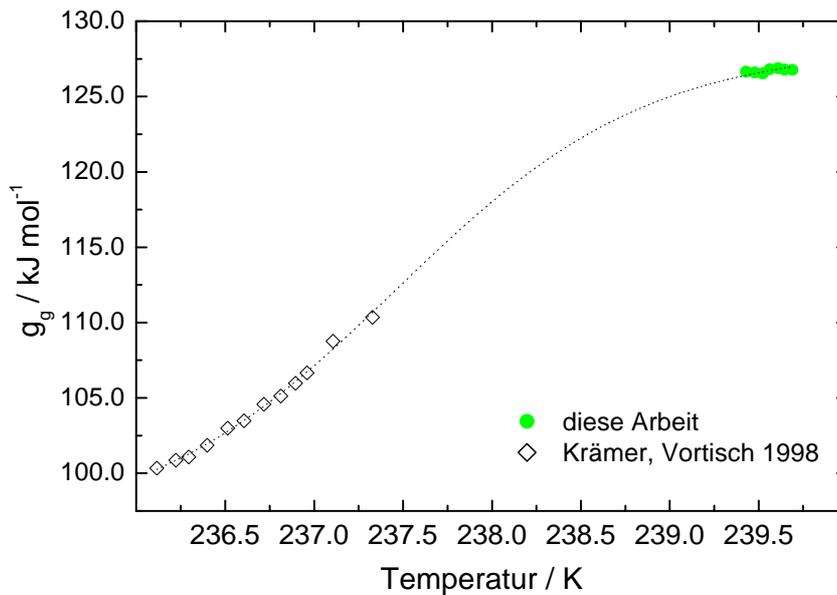


Abb. 7.21: Molare Freie Keimbildungsenthalpie g_g für die Nukleation von Eis in unterkühltem H_2O als Funktion der Temperatur. (●) Ergebnisse dieser Arbeit.

(◇) Ergebnisse von *Krämer* und *Vortisch* [Kräm98].

An die Punkte wurde die Funktion $y = (A_1 - A_2)/(1 + \exp((x - x_0)/\tau)) + A_2$ angepaßt. $A_1 = 96.00$, $A_2 = 128.33$, $x_0 = 237.46$, $\tau = 0.71$.

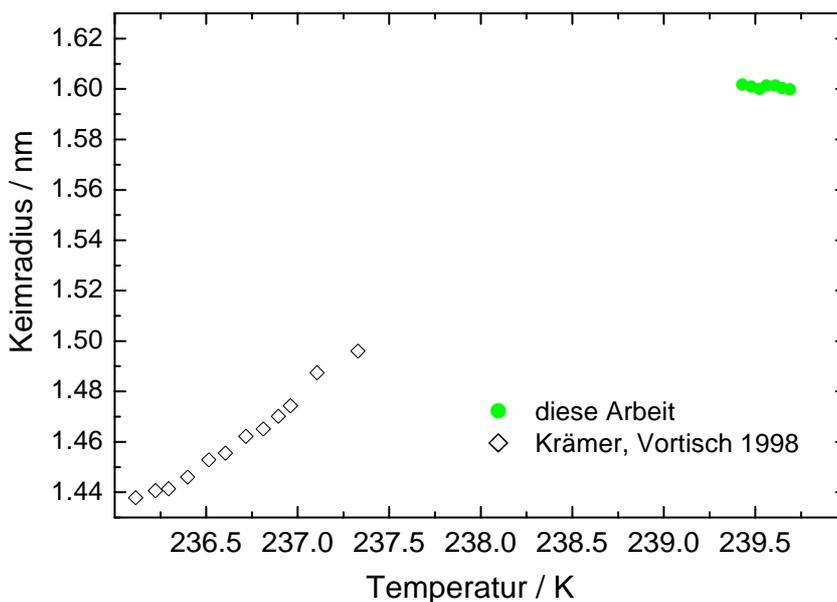


Abb. 7.22: Keimradius in unterkühltem H_2O als Funktion der Temperatur.

Für D_2O wurden in der Literatur keine Angaben bezüglich der Freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger gefunden. Deshalb kann mittels (4.23) aus den gemessenen Nukleationsraten nur die Summe aus der Freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger und der Freien Keimbildungsenthalpie G_g bestimmt werden. In Abb. 7.23 ist diese Summe (als molare Größe)⁵ sowohl für D_2O als auch für H_2O als Funktion der Unterkühlung aufgetragen.

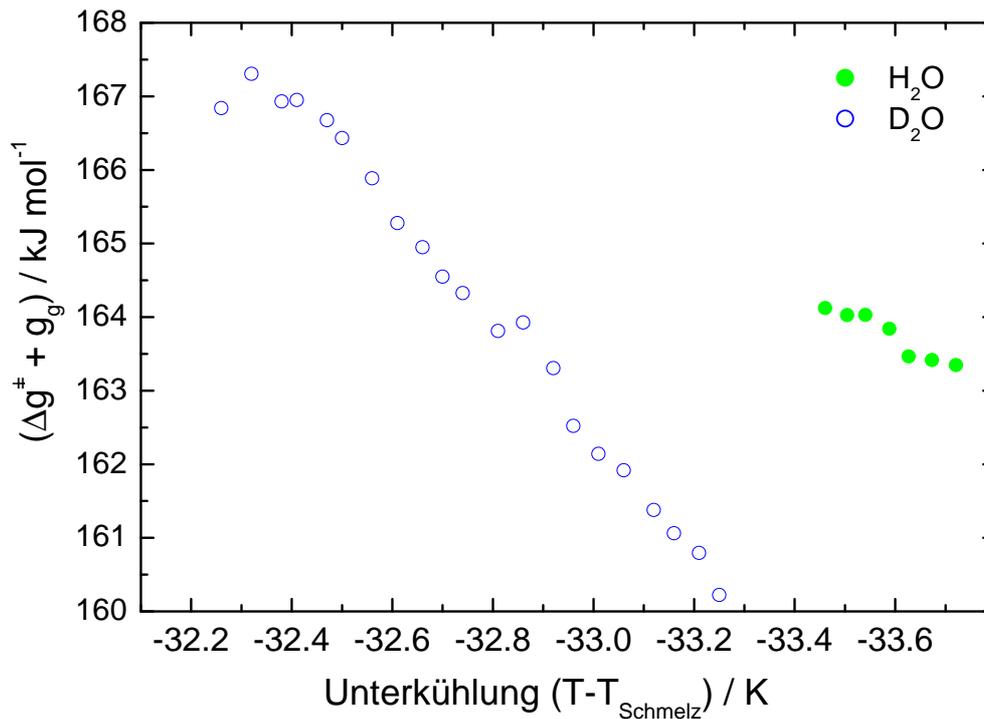


Abb. 7.23: Summe aus der molaren Freien Aktivierungsenthalpie Δg^\ddagger und der molaren Freien Keimbildungsenthalpie g_g als Funktion der Temperatur für H_2O und D_2O im Vergleich.

In diesem Diagramm kommt erneut zum Ausdruck, daß D_2O schwerer zu unterkühlen ist bzw. bei gleicher Unterkühlung eher zur Nukleation neigt als H_2O .

Der Keimradius kann für D_2O nicht abgeschätzt werden, weil Angaben zur Grenzflächenspannung σ_{iw} fehlen.

⁵ In Übereinstimmung mit einschlägigen Konventionen bezeichnen wir intensive Größen möglichst mit Kleinbuchstaben, extensive Größen hingegen mit Großbuchstaben. Es gilt:
 $\Delta G^\ddagger + G_g = 1/N_A (\Delta g^\ddagger + g_g)$.

7.7 Beobachtung des Kristallwachstums

Der Schwerpunkt der Messungen, die in der vorliegenden Arbeit bisher diskutiert wurden, lag auf der Untersuchung der homogenen Nukleation in unterkühltem Wasser. Die Nukleation stellt bekanntlich nur den ersten Schritt in dem Prozeß der Phasenumwandlung dar. Anschließend beginnt der Keim zu wachsen. Dieser Vorgang dauert an, bis die gesamte Flüssigkeitsmenge erstarrt ist. Die kühlbare elektrodynamische Falle bietet alle Voraussetzungen, um auch diesen zweiten Schritt beim Gefrieren unterkühlter Wassertröpfchen im Detail untersuchen zu können. Im folgenden soll ein kurzer Überblick über die Ergebnisse dieser Messungen gegeben werden⁶.

Die Phase des Kristallwachstums in einem flüssigen Tropfen läßt sich in zwei Stufen unterteilen:

1. Partielles quasi-adiabates Erstarren des Tröpfchens

Beim Wachstum des Festkörpers um dn_i wird im Tröpfchen die Erstarrensenthalpie $\Delta_E H dn_i$ frei. Da das Kristallwachstum bei der in unseren Experimenten herrschenden Unterkühlung sehr schnell vonstatten geht, kann die freiwerdende Wärme nicht schnell genug an die Umgebung abgeführt werden und das Tröpfchen erwärmt sich. Mit steigender Temperatur sinkt die Kristallwachstumsgeschwindigkeit, bis schließlich ein stationärer Zustand erreicht wird, in dem sich die pro Zeit dem Tröpfchen zugeführte Erstarrensenthalpie $\Delta_E H \dot{n}_i$ und der durch Wärmeleitung von dem Tröpfchen in die Umgebung fließende Wärmestrom $4\pi r_0 \lambda_U (T_\infty - T_{\text{stat}})$ (vgl. (6.19)) gerade kompensieren:

$$\Delta_E H \dot{n}_i = 4\pi r_0 \lambda_U (T_\infty - T_{\text{stat}}) \quad (7.4)$$

mit

- n_i = Stoffmenge des Festkörpers,
- λ_U = Wärmeleitfähigkeit der Umgebung (Stickstoff),
- T_∞ = Umgebungstemperatur in großem Abstand vom Tröpfchen,
- T_{stat} = stationäre Tröpfchentemperatur.

Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit \dot{n}_i ist eine stark temperaturabhängige Größe, die von der Morphologie des entstehenden Kristalls und insbesondere von der betrachteten Kristallfläche abhängt [Hobbs]. In der Literatur werden für die Zeit t_1 , die vergeht, bis ein Wassertröpfchen mit einem Durchmesser von $80 \mu\text{m}$ nach der Nukleation bei $-35 \text{ }^\circ\text{C}$ den stationären Zustand

⁶ Die in diesem Abschnitt präsentierten Ergebnisse sind Resultat gemeinsamer Messungen mit *Klaus Anhalt*, Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin. Sie wurden im Juni 2001 an der im Kap. 6 beschriebenen Apparatur durchgeführt und in der Diplomarbeit von *Klaus Anhalt* [Anh01] in allen Einzelheiten dokumentiert.

erreicht, etwa 0.2 ms veranschlagt [MaPa68]. Im stationären Zustand können wir die Temperatur T_{stat} auf der Oberfläche des Tröpfchens wegen der großen Wärmeleitfähigkeit des Wassers (vgl. Abschnitt 6.2.4) mit der Temperatur im Tröpfcheninnern identifizieren. Sie hängt über (7.4) von \dot{n}_i ab und dürfte dicht unterhalb von 0 °C liegen. Ausgehend von einem unterkühlten flüssigen Tröpfchen bei -35 °C mit einem Durchmesser von $80 \mu\text{m}$ müssen ca. 50 % der Tröpfchenmasse erstarren, bevor die Temperatur im Tropfen infolge der freigesetzten Erstarrungsenthalpie 0 °C erreicht [Anh01].

2. Isothermes Gefrieren der verbliebenen Flüssigkeit

Nach dem Erreichen des stationären Zustandes bleibt dieser solange erhalten, bis die Phasenumwandlung vollständig abgeschlossen ist. Wir wollen die Zeit, die *nach* dem Erreichen des stationären Zustandes bis zum Abschluß der Phasenumwandlung vergeht, *isotherme Durchfrierzeit* t_2 nennen. Bei Kenntnis der Kristallwachstumsgeschwindigkeit \dot{n}_i ließe sie sich gemäß $t_2 = n_w(t_1)/\dot{n}_i$ leicht aus der Stoffmenge $n_w(t_1)$ des nach der Zeit t_1 noch verbliebenen flüssigen Wassers berechnen. Wir können \dot{n}_i mit Hilfe von (7.4) abschätzen, indem wir eine stationäre Temperatur $T_{\text{stat}} = -0.1$ °C annehmen⁷. Dann erhält man für einen Tropfen, der vor der Nukleation bei einer Falltemperatur von -35 °C einen Anfangsdurchmesser von $d = 80 \mu\text{m}$ besaß und nach der Zeit t_1 noch zu 50 % flüssig ist, eine isotherme Durchfrierzeit $t_2 \approx 0.23$ s [Anh01].

Wie im Kap. 6.1 auf S. 94 beschrieben wurde, wird die maximal erreichbare zeitliche Auflösung für das Detektieren des Gefrierereignisses mit Hilfe von CCD-Kameras durch die verwendete Frame-Grabber-Karte limitiert. Sie beträgt bei dem von uns verwendeten Modell bestenfalls 80 ms, wegen des zu langsamen Meßrechners tatsächlich jedoch nur 110 ms. Es ist also nicht möglich, auf diese Weise den Prozeß des Durchfrierens der Tröpfchen zeitlich aufzulösen. Um dieses Ziel dennoch zu erreichen, haben wir die Apparatur mit je einem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV, Photomultiplier H6780 der Firma Hamamatsu, Ansprechzeit 0.78 ns) für das parallel bzw. senkrecht polarisierte Streulicht ausgestattet. Die Signale der beiden SEV wurden von zwei Speicheroszilloskopen (Tektronix TDS 210) im Single-Shot-Modus in verschiedener zeitlicher Auflösung aufgezeichnet. Als Triggersignal diente dabei die Intensität des senkrecht polarisierten Streulichts, welche beim Einsetzen des Gefrierprozesses stark ansteigt.

Abb. 7.24 illustriert einen typischen Verlauf des Experiments. Mit dem Einschub des Tröpfchens in die Falle steigt die Intensität des parallel⁸ polarisierten Streulichts stark an. Die gedämpfte Schwingung des Tröpfchens

⁷ Diese Annahme ist natürlich willkürlich und nur eine Notlösung angesichts der unbekanntenen Kristallwachstumsgeschwindigkeit \dot{n}_i .

⁸ Der aufmerksame Leser stutzt an dieser Stelle. Ihm (und selbstverständlich auch ihr) sei gesagt, daß die Polarisationsrichtungen aus technischen Gründen gewechselt wurden und somit von den Gegebenheiten bei der Messung der Nukleationsraten abweichen.

unmittelbar nach dem Einschuß ist sehr gut zu erkennen. Nach Ablauf der Nukleationszeit, die in diesem Fall 0.7 s betrug, steigt die Intensität des senkrecht polarisierten Streulichts sehr steil an. Dieser Bereich (e) des steilen Anstiegs ist in Abb. 7.25 stark gespreizt dargestellt. Zur Erleichterung der quantitativen Auswertung wurde eine geeignete Funktion angepaßt. Die Zeit t_1 beträgt im vorliegenden Fall 0.64 ms. Nach dieser Zeit wächst die Intensität des senkrecht polarisierten Lichts mit flacherem Anstieg weiter an, um schließlich nach der Zeit t_2 ein Plateau zu erreichen. t_2 beträgt in dem ausgewählten Beispiel etwa 0.15 s.

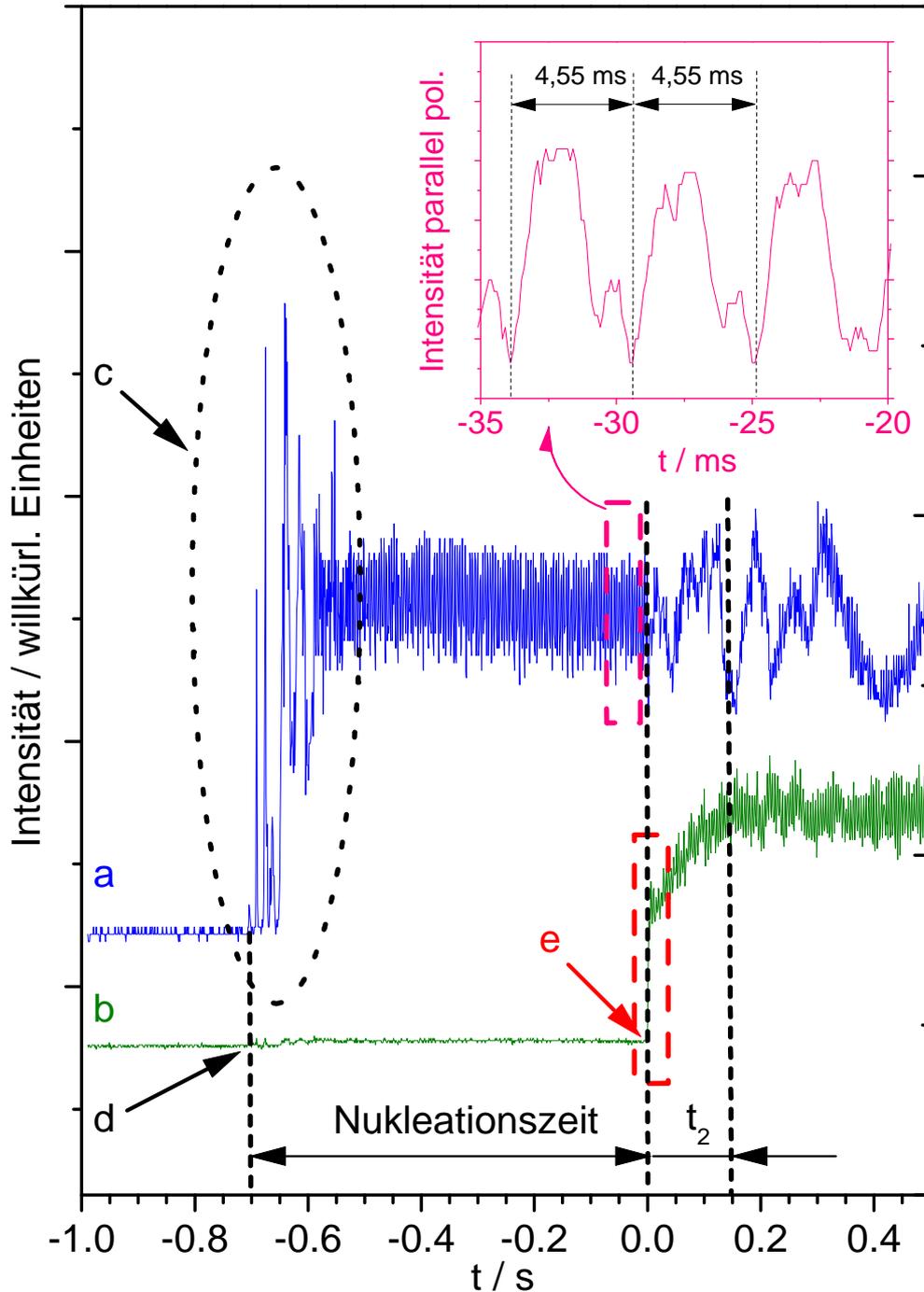


Abb. 7.24: Homogene Nukleation in einem unterkühlten flüssigen H_2O -Tröpfchen bei -38.3°C und anschließendes Gefrieren. Der Durchmesser des Tröpfchens betrug etwa $70\ \mu\text{m}$. Es wurde unter einem Winkel von $\vartheta = 0^\circ$ mit parallel ($\varphi = 0^\circ$) zur Beobachtungsebene linear polarisiertem Laserlicht bestrahlt. Dargestellt sind die Intensitäten des parallel (a) bzw. senkrecht (b) polarisierten Streulichts. Das parallel ($\varphi = 0^\circ$) polarisierte Licht wurde unter einem Winkel $\vartheta = 45^\circ$, das senkrecht ($\varphi = 90^\circ$) polarisierte Licht unter einem Winkel $\vartheta = 90^\circ$ beobachtet. Bezüglich der Winkelangaben vergleiche man mit Abb. 5.8 auf Seite 56 und mit Abb. 6.6 auf Seite 92. Die beiden Signale wurden unterschiedlich verstärkt und skaliert, d. h., ihre Intensitäten sind *nicht* miteinander vergleichbar. Die periodische Modulation der Lichtintensitäten rührt von der Oszillation des Tröpfchens in der Falle her. Die Frequenz dieser Schwingung stimmt sehr genau mit der Frequenz der Fallenwechselspannung (220 Hz) überein. Das Tröpfchen wurde zum Zeitpunkt (d) in die kalte Falle injiziert. Es vollführte zunächst eine stark gedämpfte Schwingung (Bereich c). Nach der Nukleationszeit bildete sich spontan ein Keim, der zu wachsen begann. Der Bereich (e) ist in Abb. 7.25 stark vergrößert dargestellt. Nach der Zeit t_2 war das Tröpfchen vollständig erstarrt.

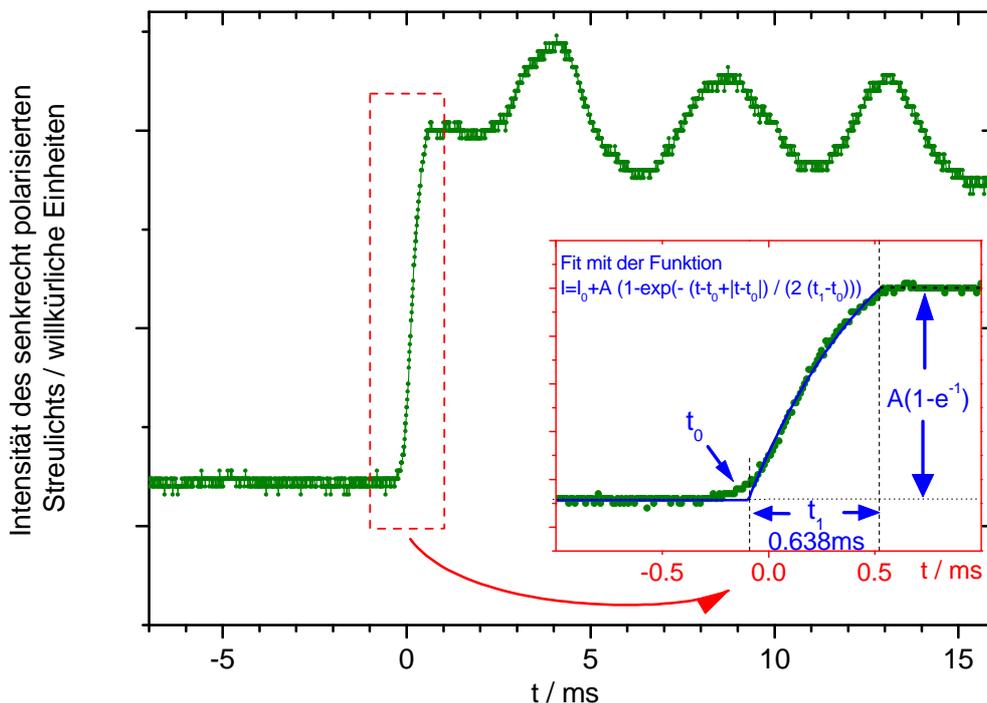


Abb. 7.25: Stark vergrößerter Bereich (e) aus Abb. 7.24. Dargestellt ist die Intensität des senkrecht polarisierten Streulichts. Kurz vor dem Zeitpunkt t_0 wird das Kristallwachstum durch die Nukleation eingeleitet. Nach der Zeit t_1 ist das Tröpfchen zu etwa 50 % gefroren (vgl. Erläuterungen im Text). Die periodischen Schwankungen in der Streulichtintensität gehen auf die Schwingungen des Tröpfchens um das Fallenzentrum bzw. auf die periodische Verformung des Tröpfchens (“Atmungsschwingung“) unter dem Einfluß des elektrischen Feldes in der Falle zurück.

Experimente dieser Art wurden mit ca. 30 Tröpfchen sowohl mit H_2O als auch mit D_2O wiederholt. Der Durchmesser dieser Tröpfchen betrug etwa $70 \mu\text{m}$. Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse der Messungen im Überblick:

Tabelle 7.2: Kinetik des Gefrierprozesses im Überblick.

	H_2O	D_2O
t_1/ms	0.1 bis 0.7	0.2 bis 0.4
t_2/ms	80 bis 200	60 bis 100
Temperaturbereich / $^\circ\text{C}$	-37.0 bis -35.0	-31.0 bis -29.9

Wir stellen fest, daß die Ergebnisse größenordnungsmäßig gut mit den eingangs gemachten theoretischen Abschätzungen übereinstimmen. Die Erstarrungsenthalpie bei der Schmelztemperatur beträgt beim D_2O $-6.28 \text{ kJ mol}^{-1}$ und ist damit betragsmäßig etwas größer als beim H_2O ($-6.01 \text{ kJ mol}^{-1}$) (beide Angaben aus [EiKau]). Es muß also bei gleicher Tröpfchengröße von den D_2O -Tröpfchen eine größere Wärmemenge abgeführt werden. Trotzdem

sind im Vergleich zum H_2O die t_2 -Zeiten beim D_2O etwas kürzer. Vorausgesetzt, daß alle Tröpfchen tatsächlich denselben Durchmesser besaßen, können wir diesen Befund nur verstehen, wenn wir einen im Vergleich zu den H_2O -Tröpfchen effektiveren Wärmeübergang von den D_2O -Tröpfchen auf die Umgebung annehmen. Diese Annahme ist natürlich wenig plausibel. Viel wahrscheinlicher ist es, daß die D_2O -Tröpfchen einen kleineren Durchmesser hatten als die H_2O -Tröpfchen. Wie wir in Abb. 7.3 gesehen haben, kann ein und dieselbe Spritze Tröpfchen von sehr unterschiedlicher Größe produzieren. Aus technischen Gründen war es bei den hier diskutierten Experimenten jedoch nicht möglich, den individuellen Durchmesser der Tröpfchen zu bestimmen. Dieser Mangel müßte in zukünftigen Experimenten abgestellt werden.