

Stabilität und Zerfallsdynamik hochgeladener Flüssigkeitströpfchen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
vorgelegt der Fakultät für
Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Ilmenau

von Dipl.-Ing. René Müller
geboren am 03.02.1978 in Saalfeld

1. Gutachter: Prof. Dr. Thomas Leisner
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
2. Gutachter: Prof. Dr. Gerhard Gobsch
Technische Universität Ilmenau
3. Gutachter: Prof. Dr. Ludger Wöste
Freie Universität Berlin

Tag der Einreichung: 25.09.2009
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 29.03.2010

Zusammenfassung

Geladene Mikrotropfen sind wichtige Bestandteile von Gewitterwolken und spielen in einer Vielzahl von technischen Prozessen und in der Forschung eine bedeutende Rolle. Lord Rayleigh untersuchte das Verhalten geladener Flüssigkeitsvolumen schon 1882. In einer theoretischen Arbeit stellte er dar, dass die Form eines geladenen Tropfens einer elektrisch leitfähigen, inkompressiblen Flüssigkeit von der Oberflächenspannung und der Coulombkraft bestimmt wird. Mit der Definition eines Stabilitätsparameters, der Fissilität X , welche das Verhältnis von Coulombenergie und zweifacher Oberflächenenergie darstellt, konnte er zeigen, dass ein Tropfen mit $X < 1$ von der Oberflächenspannung dominiert wird. Dieser befindet sich im stabilen Zustand und seine Form ist die einer Kugel. Erreicht die Fissilität eines Tropfens den Wert Eins, so verschwindet die Dominanz der Oberflächenspannung und die Tropfenform wird instabil. Dabei verformt er sich und nimmt eine spindelförmige Gestalt an. Aus den kegelförmigen Enden erfolgt der Auswurf von Ladung und Masse, woraufhin der Tropfen in die Gleichgewichtsform zurückkehrt. Diese Arbeit legt die Untersuchungen von Tropfen aus reinem Wasser sowie Tropfen aus Natriumchlorid- und Schwefelsäurelösungen hinsichtlich ihrer Stabilität und ihres ladungsbedingten Zerfalls dar. Der Einfluss der Ladungsträgerart, der Temperatur und der Tropfengröße wird aufgezeigt. Dabei liegt ein besonderes Augenmerk auf dem Ladungs- und Masseverlust sowie der Fissilität der Tropfen während der instabilen Phase und auf dem zeitlichen Verlauf der Tropfendeformation. Die genannten Größen lassen Aussagen über die Wirkung der Leitfähigkeit unterschiedlicher Ladungsträger und der intrinsischen Substanzeigenschaften auf die Stabilität sowie den ladungsbedingten Zerfall der Tropfen zu.

Abstract

Charged micro-droplets are important elements of storm clouds and play a crucial role in a variety of industrial processes. The properties of small volumes of charged fluids have been studied by Lord Rayleigh as early as 1882. In his work he demonstrated that the shape of a charged drop of an electrically conducting, incompressible fluid is determined by the Coulomb force and the surface tension of the liquid. By defining a stability parameter, called fissility X , which represents the ratio of the Coulomb and twice the surface energy, Rayleigh showed that a drop with $X < 1$ is dominated by the surface tension. Thus, the drop is stable and exhibits a spherical shape. However, if the fissility reaches $X > 1$, the dominance of the surface tension vanishes, the drop becomes unstable, and changes its form to a spindle-like shape. Charge and mass are ejected from the cone-shaped ends until the drop returns to its equilibrium form.

In this study, drops of pure water, sodium chloride and sulfuric acid solutions with regard to their stability and charge-induced disintegration were investigated. In particular, the effects of the charge carrier, the temperature, and the drop size are shown. Special attention is given to the charge and mass loss, the fissility of the drops during the unstable phase, and chronological devolution of their deformation. These characteristics can be used

to predict the effect of the conductivity of different charge carriers and intrinsic substance properties on the stability and the charge-induced disintegration of the drops.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Eigenschaften geladener Tropfen	7
2.1	Oberflächenenergie	8
2.2	Coulombenergie eines geladenen Tropfens	12
2.3	Rayleighlimit	14
2.4	Eigenschaften von Wasser und wässrigen Lösungen	17
2.4.1	Elektrische Leitfähigkeit.....	18
2.4.2	Unterkühlbarkeit	21
2.5	Tropfenerzeugung	24
2.5.1	Tropfenbildung durch Kondensation	25
2.5.2	Tropfenbildung aus der Flüssigphase	27
2.6	Tropfenladung	29
2.6.1	Tropfenaufladung mit Eigenladungsträger	29
2.6.2	Tropfenaufladung durch Influenz	31
2.6.3	Tropfenaufladung durch Fremdladungsträger	33
2.6.4	Tropfenaufladung bei technischen Prozessen	38
2.6.5	Tropfenaufladung in der Atmosphäre.....	41
2.7	Verdampfung geladener Flüssigkeitstropfen	46
2.7.1	Verdampfung ins Vakuum.....	47
2.7.2	Verdampfung in einer Atmosphäre.....	48
2.7.3	Verdampfung geladener Tropfen.....	49
2.7.4	Verdampfung von wässrigen Lösungen in einer Atmosphäre	52
2.8	Coulombinstabilität	53
3	Experimenteller Aufbau	63
3.1	Vorbetrachtungen	63
3.1.1	Elektrodynamischer Levitator	63
3.1.2	Elastische Lichtstreuung am Tropfen	74
3.2	Tropfenlevitation und Beobachtung	76
3.2.1	Levitator	77
3.2.2	Erzeugung elektrisch geladener Tropfen	80
3.2.3	Vakuumkammer und Temperiersystem.....	81
3.2.4	Optische Peripherie.....	83
3.3	Messsubstanzen	89

3.4	Einzelexperiment	90
3.4.1	Einschuss und Speicherung des Tropfens	91
3.4.2	Verdampfung des Tropfens.....	92
3.4.3	Coulombinstabilität des Tropfens	94
4	<i>Auswertung der Messdaten</i>	97
4.1	Kurzzeitmikroskopie von Mikrotropfen	97
4.2	Fallgleichspannung.....	103
4.3	Zeitaufgelöste Streulichtintensität	113
5	<i>Ergebnisse</i>	121
5.1	Coulombinstabilität von Wasser	122
5.1.1	Tropfendeformation bis zum Ausstoß von Ladung und Masse	128
5.1.2	Ausstoß von Ladung und Masse	132
5.1.3	Tropfendeformation nach dem Ausstoß von Ladung und Masse.....	142
5.2	Coulombinstabilität von wässrigen Lösungen	147
6	<i>Diskussion</i>	151
6.1	Tropfenverformung.....	151
6.2	Ladungs- und Masseausstoß.....	155
6.3	Fissilität	159
7	<i>Zusammenfassung.....</i>	161
8	<i>Literatur</i>	163

1 Einleitung

Werden Flüssigkeiten vernebelt, so entstehen elektrisch geladene, frei schwebende Tropfen. Voraussetzung für die Bildung geladener Tropfen ist die Existenz freier Ladungsträger in der zu zerstäubenden Flüssigkeit. Natürliche Zerstäubungsprozesse finden dabei beispielsweise auf den Ozeanen, auf Seen oder an Wasserfällen statt. Hierbei können Tropfen im Größenbereich von Mikrometern bis Millimetern entstehen. Eine der frühesten experimentellen Untersuchungen zur natürlichen Flüssigkeitsverneblung an Wasserfällen wurde von Lenard durchgeführt. Er konnte zeigen, dass neben positiv und negativ geladenen Flüssigkeitstropfen auch Ladungsträger in Form von Ionen entstehen (Lenard, 1892).

Das Verhalten von Flüssigkeiten bei der Zerstäubung und der dabei entstehenden Tropfen spielt auch in einer Vielzahl von technischen Prozessen und in der Forschung eine wichtige Rolle, beispielsweise bei Druck- und Lackierverfahren sowie Sprühverfahren in der Landwirtschaft und bei chromatographischen Techniken. Dabei ist es oft vorteilhaft, geladene Tropfen zu erzeugen, da deren Flugbahn nach ihrer Entstehung durch elektrische Felder beeinflusst werden kann. Dadurch ist es möglich, die Bedeckung des zu bestäubenden Objektes zu optimieren (Chang, 1981).

Findet die Verneblung unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes statt, so kann die Aufladung der Tropfen mit den Eigenladungsträgern der Flüssigkeit verstärkt werden. Darüber hinaus ist es möglich, durch das Vorhandensein eines äußeren elektrischen Feldes eine Überzahl an Fremdladungsträgern einer Polarität auf den Tropfen aufzubringen. Ein beeindruckendes Beispiel des Zusammenspiels von elektrischen Feldern und elektrisch geladenen Tropfen zeigt sich in Gewitterwolken.

Die Ladungsträger, welche die Nettoladung eines Tropfens bestimmen, sammeln sich aufgrund ihres gleichnamigen Vorzeichens auf der Tropfenoberfläche. Sie erzeugen durch ihre elektrostatische Abstoßung eine Kraft, welche die Oberfläche zu vergrößern sucht. Sie ist der Kraft, welche durch Oberflächenspannung erzeugt wird, entgegengerichtet. Das wurde erstmalig durch Lord Rayleigh Ende des 19. Jahrhunderts untersucht (Rayleigh, 1882). In einer theoretischen Arbeit stellte er dar, dass sich die Stabilität eines Tropfens aus einer elektrisch leitfähigen, inkompressiblen Flüssigkeit über das Verhältnis der Coulombenergie E_C und Oberflächenenergie E_S beschreiben lässt. Mit der Definition eines Stabilitätsparameters, der Fissilität $X = E_C/2E_S$, konnte er zeigen, dass das Verhalten eines Tropfens mit $X < 1$ von der Oberflächenspannung dominiert wird und dieser sich im stabilen Zustand befindet. Erreicht die Fissilität eines Tropfens den Wert Eins, so verschwindet diese Dominanz und die Tropfenform wird instabil. Lord

Rayleigh vermutete, dass an diesem Punkt eine große Anzahl kleiner geladener Teilchen vom Tropfen emittiert wird und somit X wieder unter Eins fällt.

Diese Annahme wurde Anfang des 21. Jahrhunderts experimentell an Mikrotropfen aus Ethylenglykol bestätigt (Duft, 2003). Hier wurden die Verformung instabiler Tropfen sowie der Ausstoß von Masse durch die Ausbildung von Jets und Tochtertropfen durch ein bildgebendes Verfahren nachgewiesen. Die experimentellen Ergebnisse zeigten, dass die Verformung der untersuchten Tropfen während der instabilen Phase, die Eigenschaften der Flüssigkeitsjets und die Höhe des Ladungsverlustes von der Temperatur und der Art der Ladungsträger abhängen.

Aufgrund der großen Bedeutung von Tropfen aus Wasser und wässrigen Lösungen für physikalische und chemische Prozesse in der Atmosphäre und bei technischen Anwendungen ist deren Verhalten während einer ladungsbedingten Instabilität von besonderem Interesse. Ziel dieser Arbeit war es, Tropfen aus reinem Wasser sowie Tropfen aus Natriumchlorid- und Schwefelsäurelösungen unter atmosphärisch relevanten Bedingungen, also auch unterkühlte Tropfen, hinsichtlich ihrer Stabilität und ihres ladungsbedingten Zerfalls zu untersuchen. Es sollte der Einfluss der Ladungsträgerart, der Temperatur und der Polarität der Überschussladung analysiert werden. Dabei lag ein besonderes Augenmerk auf dem Ladungs- und Masseverlust sowie der Fissilität der Tropfen während der instabilen Phase und auf dem zeitlichen Verlauf einer Coulombinstabilität. Die genannten Größen lassen Aussagen über die Wirkung der Leitfähigkeit unterschiedlicher Ladungsträger und der intrinsischen Substanzeigenschaften auf die Stabilität der untersuchten Tropfen zu. Darunter zählen die Oberflächenspannung und die Viskosität der Tropfenflüssigkeit.

Die experimentelle Herausforderung lag in der berührungslosen Speicherung der einzelnen Flüssigkeitstropfen und ihrer Temperierung sowie der genauen Detektion der Tropfen während der instabilen Phase. Dabei sollte es die Apparatur ermöglichen, die Tropfen bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes ihrer Flüssigkeit zu untersuchen. Zu solchen unterkühlten Tropfen zählen Wolkentropfen in den mittleren und oberen Troposphärenschichten, in welchen Temperaturen unterhalb von 0°C erreicht werden.

In der vorliegenden Arbeit werden nach der Einleitung die von Lord Rayleigh angestellten Überlegungen zur Stabilität geladener Mikrotropfen vorgestellt und anschließend Mechanismen der Tropfenbildung, der Tropfenaufladung und des ladungsbedingten Tropfenzerfalls beschrieben. Im dritten Abschnitt wird die experimentelle Apparatur vorgestellt, mit welcher frei schwebende, elektrisch geladene Tropfen erzeugt und hinsichtlich ihrer Stabilität untersucht wurden. Die Abschnitte Vier und Fünf enthalten die Auswertung der generierten Messdaten und die Ergebnisse der Experimente, welche im sechsten Abschnitt diskutiert werden. Der siebente Abschnitt schließt die Arbeit mit einer Zusammenfassung ab.

2 Eigenschaften geladener Tropfen

Auf einen frei schwebenden Tropfen wirken, je nach seinen Umgebungsbedingungen, unterschiedliche Kräfte. Darunter zählt in jedem Fall die Kraft, welche aus der Oberflächenspannung resultiert. Diese ist eine stoffspezifische Größe und darauf gerichtet, die Grenzfläche der Flüssigkeit zum umgebenden Medium zu verringern. Die Oberflächenspannung strebt daher eine Minimierung der Tropfenoberfläche an. Bei einem gegebenen Volumen entspricht dies der Form einer Kugel.

In einer Atmosphäre wirken neben der Oberflächenspannung weitere Kräfte wie beispielsweise die Gravitationskraft sowie Newton- und Stokesreibung auf den Tropfen. Trägt dieser eine Überschussladung, so wirken zusätzlich die Coulombkräfte der Flüssigkeitsionen. Aufgrund der gegenseitigen Abstoßung von Ladungsträgern gleicher Polarität sind diese bestrebt, möglichst weit voneinander entfernte Positionen einzunehmen. Dies führt dazu, dass sich die Überschussladungen auf der Oberfläche des Tropfens ansammeln und gleichmäßig verteilen. Die stabile, sphärische Form des frei schwebenden Flüssigkeitsvolumens wird daher nicht beeinflusst. Jedoch kann auf einem Tropfen mit konstantem Volumen nur eine bestimmte Anzahl von Überschussladungen deponiert werden. Diese ist durch das Verhältnis von dessen Coulombenergie und Oberflächenenergie bestimmt. Solange die Oberflächenkraft größer ist als die Abstoßungskraft der Überschussladungen befindet sich der Tropfen in einem stabilen Zustand. Entspricht die Kraft der Oberflächenspannung den elektrischen Kräften, so beherbergt dieser die für seine Oberfläche größtmögliche Anzahl an Ladungsträgern. Übersteigen die Coulombkräfte, welche bestrebt sind die Tropfenoberfläche zu vergrößern, die Kraft der Oberflächenspannung, so geht der Tropfen in einen instabilen Bereich über. Er ist bestrebt, diesen Zustand zu verlassen. Um eine Reaktion einzuleiten, welche ihn in den stabilen Bereich versetzt, genügt eine infinitesimale Auslenkung aus seiner sphärischen Gleichgewichtslage. Es kommt zu einer so genannten Coulombinstabilität. Dabei wird ein großer Teil der Nettoladung, jedoch nur ein geringer Teil der Masse abgestoßen. Es verringern sich die elektrischen Kräfte aufgrund der Überschussladung erheblich, während die Oberflächenspannung nahezu konstant bleibt. Dem System ist es also möglich, durch eine Coulombinstabilität in den stabilen Zustand zurückzukehren.

Die Stabilitätsgrenze kann ein levitierter Tropfen auf unterschiedliche Weise erlangen. Zum einen ist es ihm möglich, bei konstantem Volumen Ladungsträger aufzunehmen, zum anderen kann er durch Verdampfen, bei einer konstanten Anzahl

an Überschussladungen, seine Oberfläche verkleinern und damit in den instabilen Bereich übergehen. Beide Prozesse können gleichzeitig stattfinden.

Das Verdampfen von frei schwebenden Tropfen wird maßgeblich durch den Dampfdruck der Flüssigkeit und damit direkt von der Umgebungstemperatur beeinflusst. Hierbei ist zu beachten, dass ein genügend reiner Tropfen aufgrund seiner fehlenden Grenzflächenkontakte in einen metastabilen Zustand versetzt werden kann. Es ist also möglich, diesen bis auf Temperaturen herabzukühlen, welche unterhalb seines thermodynamischen Schmelzpunktes liegen, ohne das ein Phasenübergang stattfindet.

2.1 Oberflächenenergie

Die Grenzfläche einer Flüssigkeit und ihrer eigenen Gasphase wird als Oberfläche bezeichnet. Da sowohl das mechanische als auch thermodynamische Verhalten schon seit langen untersucht wird, gibt es hierzu eine Vielzahl von theoretischen und experimentellen Analysen. Eine umfassende und anschauliche Darstellung findet sich in den Arbeiten von H. Gobrecht und A. Frohn (Gobrecht, 1990; Frohn, 2000).

Makroskopisch betrachtet stellt die Oberfläche eine nicht kontinuierliche Änderung der Dichte und von thermodynamischen Eigenschaften dar. Entlang der Oberfläche wirkt aufgrund der Oberflächenspannung σ eine Kraft. Sie entsteht aus dem Ungleichgewicht der intermolekularen Kräfte an der Grenzfläche und ist bestrebt, die Oberfläche zu verkleinern. Unter dem Einfluss dieser Kraft verhält sich die Flüssigkeit so, als wäre sie von einer konstant gespannten Hülle umschlossen. Es ist hier anzumerken, dass es sich bei der Oberfläche nicht um eine membranartige Schicht der Dicke Null handelt, sondern um eine mehrere Monolagen umfassende Schicht, innerhalb welcher sich die Dichte kontinuierlich ändert.

Die Oberflächenenergie lässt sich in diesem Modell wie folgt definieren. Abb. 2-1 zeigt einen Ausschnitt aus einer Oberfläche der Länge x und der Breite y , welche dem eben beschriebenen Modell genügt. Diese wird durch die Oberflächenkräfte $x \cdot \sigma$ und $y \cdot \sigma$ beansprucht. Bei einer Verschiebung der Elemente x bzw. y um dx bzw. dy muss Arbeit dW verrichtet werden:

$$dW = \sigma x dy + \sigma y dx = \sigma(x dy + y dx) = \sigma d(xy) = \sigma dA. \quad (2.1)$$

Damit wird ersichtlich, dass die Oberflächenspannung als Energie pro Flächeneinheit betrachtet werden kann.

$$\sigma = \frac{dW}{dA} \quad (2.2)$$

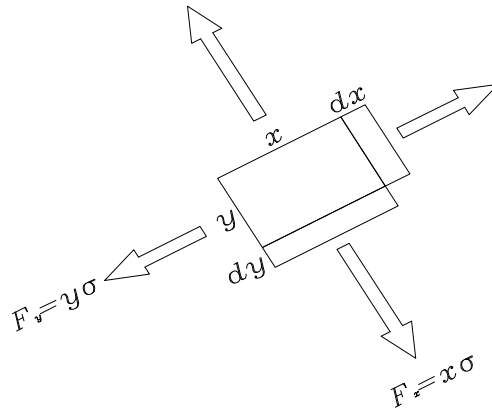


Abb. 2-1: Kräfte auf den Ausschnitt einer Oberfläche der Größe (x,y)

Durch die Oberflächenspannung herrscht an der Grenzfläche der beiden Medien ein erhöhter Druck, der in das Innere der Flüssigkeit gerichtet ist. Dieser wird als Kohäsionsdruck p bezeichnet und ist von der Krümmung der Oberfläche abhängig:

$$p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (2.3)$$

Diese Formel ist als Young-Laplace-Gleichung bekannt. Sie beschreibt den Normaldruck der Oberflächenspannung in Abhängigkeit von den Hauptkrümmungsradien r_1 und r_2 der Oberfläche.

Bei einem gegebenen Flüssigkeitsvolumen, welches neben der Oberflächenspannung durch keine weitere Kraft beeinflusst wird, muss der Normaldruck an jeder Stelle denselben Wert annehmen, das heißt, die Krümmung muss an jeder Stelle gleich sein. Dies wird durch die Form einer Kugel gewährleistet. Demnach ist die Oberflächenspannung bestrebt, die Flüssigkeit in eine Kugelform zu zwingen. Es gilt für den Normaldruck an der Oberfläche:

$$p = \frac{2\sigma}{r}. \quad (2.4)$$

Zur Vergrößerung der Oberfläche muss thermodynamisch gesehen, Arbeit gegen den Normdruck geleistet werden. Dies bedeutet, dass die Energie der Oberfläche verändert wird:

$$dE_s = pdV. \quad (2.5)$$

Damit ergibt sich für die Oberflächenenergie E_s in Verbindung mit der Oberflächenspannung und dem Krümmungsradius:

$$E_s = \int_0^V pdV = \int_0^r \frac{2\sigma}{r} 4\pi r^2 dr = 4\pi\sigma r^2. \quad (2.6)$$

Mit steigender Temperatur erhöht sich die kinetische Energie der Moleküle im Flüssigkeitsvolumen. Es muss daher weniger Energie aufgebracht werden, um Moleküle an die Oberfläche zu bringen, also die Oberfläche zu vergrößern. Dies bedeutet, dass mit steigender Temperatur die Oberflächenspannung abnimmt, bis eine kritische Temperatur T_C erreicht ist, bei welcher σ den Wert Null annimmt. Die Eötvösche-Regel beschreibt näherungsweise den Zusammenhang zwischen Temperatur und Oberflächenspannung von Flüssigkeiten anhand einer linearen Gleichung:

$$\sigma = \alpha(T_C - T_x - T). \quad (2.7)$$

α und T_x stellen stoffspezifische Konstanten dar. In Abb. 2-2 ist beispielhaft die Oberflächenspannung von Wasser gegenüber Luft bei verschiedenen Temperaturen dargestellt (Lide, 2001). Hier wird ersichtlich, dass dieser Zusammenhang mit einer linearen Gleichung nicht hinreichend genau beschrieben werden kann.

Die Oberflächenspannung einer reinen Flüssigkeit wird durch das Lösen von Fremdsubstanzen in der Flüssigkeit beeinflusst. Hierbei kann es zu einer Erhöhung oder Erniedrigung von σ kommen. Ausschlaggebend hierfür sind die van-der-Waals-Kräfte zwischen den Molekülen bzw. Molekülrümpfen der Solute und des Lösungsmittels. Sind diese kleiner als die van-der-Waals-Kräfte zwischen denen des Reinstoffes, so lassen sich die Fremdmoleküle mit geringerem Arbeitsaufwand an die Oberfläche bringen. Daher sammeln sich die gelösten Moleküle an der Oberfläche an. Durch die geringeren van-der-Waals-Kräfte erfahren diese nun eine niedrigere Anziehung nach innen, zur Flüssigkeit hin.

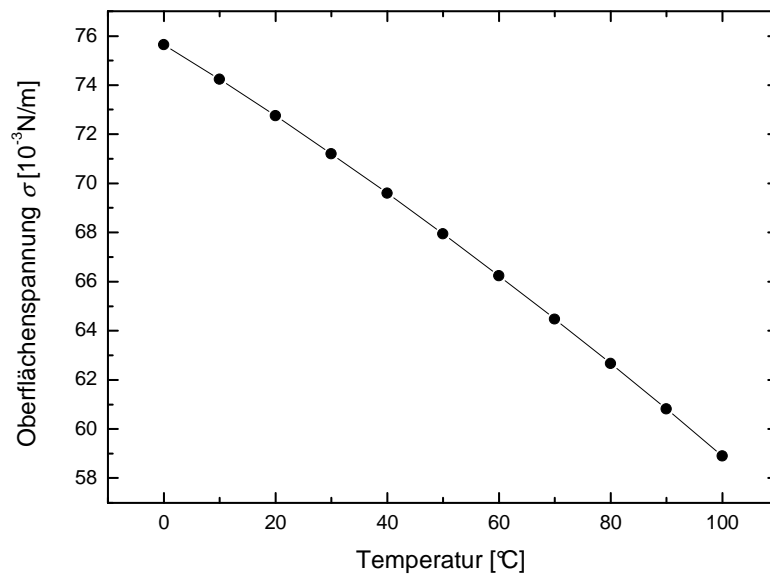


Abb. 2-2: Oberflächenspannung von Wasser gegenüber Luft bei unterschiedlichen Temperaturen (Lide, 2001)

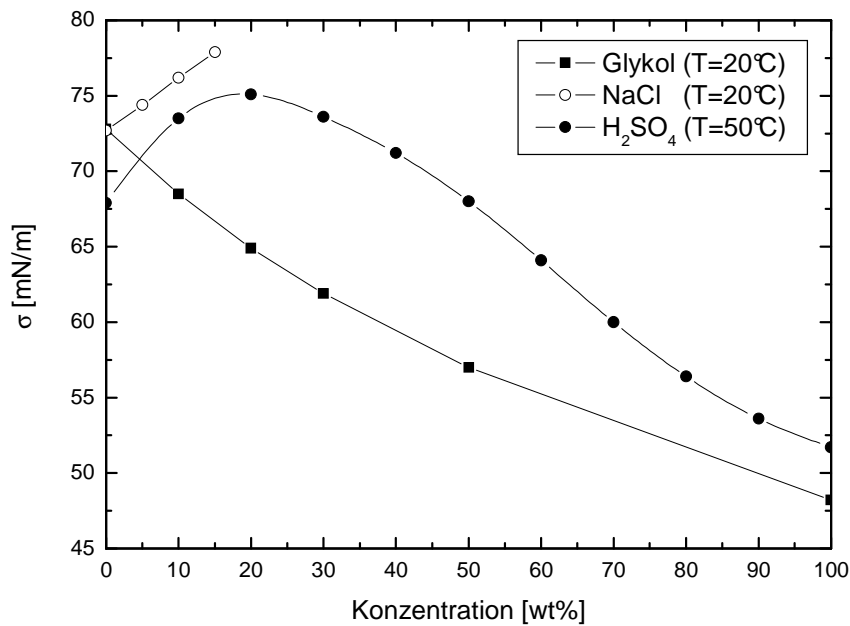


Abb. 2-3: Oberflächenspannung von wässrigen Lösungen in Abhängigkeit von der Solutkonzentration

Die Oberflächenspannung ist demnach niedriger als die des reinen Lösungsmittels. Sind hingegen die van-der-Waals-Kräfte zwischen den Lösungsmittelmolekülen und den Molekülen des gelösten Stoffes größer als die der reinen Flüssigkeit untereinander, so ist die Oberfläche arm an Fremdmolekülen. Die

Oberflächenspannung ist erhöht, da eine gesteigerte Anziehungskraft in das Innere der Lösung vorliegt. In Abb. 2-3 ist die Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung von wässrigen Lösungen am Beispiel von Ethylenglykol-, Schwefelsäure- und Natriumchloridlösung dargestellt (Horibe, 1996; Lide, 2001).

2.2 Coulombenergie eines geladenen Tropfens

Flüssigkeiten wie Wasser oder wässrige Lösungen sind in der Lage durch Dissoziation Ladungsträger zu bilden. Dabei zerfallen die in der Flüssigkeit befindlichen Moleküle in positiv und negativ geladene Ionen. Das Verhältnis der Menge von zerfallenden Flüssigkeitsmolekülen zur Gesamtmenge an Molekülen wird als Dissoziationsgrad bezeichnet. Dieser ist temperatur- und druckabhängig. Es tritt bei jeder Flüssigkeit ein so genanntes Dissoziationsgleichgewicht ein, bei welchem die gleiche Anzahl an Molekülen pro Zeiteinheit zerfällt und wieder zusammentritt. Da bei der Dissoziation die gleiche Menge an positiven und negativen Ladungsträgern erzeugt wird, erscheint ein Tropfen dieser Flüssigkeit nach außen elektrisch neutral.

Befinden sich neben den durch die Dissoziation gebildeten Ladungsträgern zusätzliche Ionen einer bestimmten Polarität in der Flüssigkeit, so trägt diese eine Überschussladung und erscheint nach außen elektrisch geladen. Die überzähligen Ladungen in einem Tropfen dieser Flüssigkeit stoßen sich gegenseitig ab und verteilen sich gleichmäßig auf dessen Oberfläche, insofern keine Störung durch Fremdladungen auftritt. Dieser stellt somit eine isolierte Leiterkugel mit dem Radius r_K und der Ladung Q dar. Eine solche Anordnung wird als Kugelkonduktor bezeichnet und ist im eigentlichen Sinne ein Kugelkondensator, dessen äußere Schale im Unendlichen angesiedelt ist. Die Feldstärke E eines Kugelkonduktors ist gegeben durch (Raith, 1999):

$$\vec{E}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r^3} \vec{r} & \text{für } r \geq r_K \\ 0 & \text{für } r < r_K . \end{cases} \quad (2.8)$$

ϵ_0 ist die elektrische Feldkonstante.

Das elektrische Potential Φ des Kugelkonduktors errechnet sich durch:

$$\Phi(\vec{r}) = -\int_{\infty}^r \vec{E}(\vec{r}) \cdot d\vec{r} = -\frac{Q}{4\pi\epsilon_0} \int_{\infty}^r r^{-2} dr . \quad (2.9)$$

Die Integration ergibt:

$$\begin{aligned}\Phi(r \geq r_K) &= -\frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r} \\ \Phi(r < r_K) &= -\frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r_K}.\end{aligned}\tag{2.10}$$

Die elektrische Spannung U ist definiert als Potentialdifferenz zweier Punkte des elektrischen Feldes. Die Spannung eines Kugelkonduktors errechnet sich dabei als Differenz zwischen Konduktorpotential und dem Nullpunktpotential ($\Phi_0 = 0$) im Unendlichen. Für die Ladung auf einem Kugelkonduktor bzw. auf einem geladenen Tropfen ergibt sich somit:

$$Q = 4\pi\epsilon_0 r_K U.\tag{2.11}$$

Die Proportionalität zwischen der gespeicherten Ladung und der Spannung eines Kondensators wird als Kapazität C bezeichnet. Ein freistehender Kugelkonduktor oder ein frei schwebender Tropfen mit dem Radius r_K hat demnach eine Kapazität von:

$$C_{\text{Tropfen}} = 4\pi\epsilon_0 r_K\tag{2.12}$$

Um einen Kugelkonduktor aufzuladen, ist Arbeit notwendig. Diese muss geleistet werden, um eine Teilladung dQ entgegen der abstoßenden Kraft $d\vec{F}$, der schon auf dem Konduktor befindlichen Überschussladung, zur Konduktoroberfläche zu bewegen. Mit

$$d\vec{F} = \vec{E} \cdot dQ\tag{2.13}$$

ergibt sich für die Arbeit dW :

$$dW = \int_{\infty}^{r_K} d\vec{F} \cdot ds = dQ \int_{\infty}^{r_K} \vec{E} \cdot ds = U \cdot dQ.\tag{2.14}$$

U ist die elektrische Spannung, welche von der schon auf dem Konduktor befindlichen Ladung erzeugt wird.

Mit der Definition der Kapazität $C = Q/U$ errechnet sich die zur Aufladung nötige Gesamtarbeit W zu:

$$W = \int_{Q=0}^Q \frac{Q}{C} dQ = \frac{1}{2} \frac{Q^2}{C}. \quad (2.15)$$

Sie verbleibt in Form von elektrischer Energie auf dem Kugelkonduktor. Diese im Folgenden als Coulombenergie bezeichnete Energie E_C des frei schwebenden Tropfens lässt sich mit Gl. (2.12) zusammenfassen zu:

$$E_C = \frac{Q^2}{2C} = \frac{Q^2}{8\pi\epsilon_0 r_K}. \quad (2.16)$$

2.3 Rayleighlimit

Auf einen frei schwebenden geladenen Tropfen wirken die in den Abschnitten 2.1 und 2.2 besprochenen Energien: die Oberflächenenergie und die Coulombenergie. Sie sind entgegengesetzt gerichtet. Während die Oberflächenenergie bestrebt ist, eine möglichst kleine Oberfläche zu schaffen, ist die Coulombenergie aufgrund der elektrostatischen Abstoßung darauf ausgerichtet, die Oberfläche des Tropfens zu vergrößern. Der Einfluss dieser beiden Größen auf einen levitierten Tropfen wurde erstmals von Lord Rayleigh im Jahre 1882 theoretisch untersucht und beschrieben (Rayleigh, 1882; Hendricks, 1963; Peters, 1980).

Wird der Tropfen nur durch diese beiden Größen beeinflusst, ergibt sich seine Gesamtenergie E_{Ges} aus der Summe der Oberflächenenergie E_S und der Coulombenergie E_C :

$$E_{Ges} = E_S + E_C = 4\pi\sigma r^2 + \frac{Q^2}{8\pi\epsilon_0 r}. \quad (2.17)$$

Die Kräfte, welche in radialer Richtung auf den Tropfen wirken, bilden eine Gesamtkraft F_{Ges} :

$$F_{Ges} = \frac{\partial W}{\partial r} = 8\pi\sigma r - \frac{Q^2}{8\pi\epsilon_0 r^2}. \quad (2.18)$$

Die Gesamtenergie in Abhängigkeit der Tropfengröße besitzt ein globales Minimum. An diesem Punkt ist ein Kräftegleichgewicht hergestellt, da hier die Gesamtkraft den Wert Null annehmen muss. Diese Stelle wird als Rayleighradius r_{Rayleigh} bezeichnet:

$$r_{\text{Rayleigh}} = \sqrt[3]{\frac{Q^2}{64\pi^2 \epsilon_0 \sigma}}. \quad (2.19)$$

Die Ladung, welche sich dabei auf dem Tropfen befindet, errechnet sich aus:

$$Q_{\text{Rayleigh}} = \sqrt{64\pi^2 \epsilon_0 \sigma r_{\text{Rayleigh}}^3}. \quad (2.20)$$

Ein Tropfen mit der Überschussladung Q_{Rayleigh} und einem größeren Radius als r_{Rayleigh} befindet sich in einem stabilen Zustand. Ist der Radius des Tropfens kleiner als r_{Rayleigh} , so ist dieser instabil und eine kleine Störung genügt, um ihn aus seinem labilen Gleichgewicht zu bringen. Umgekehrtes gilt für die Überschussladung auf der Tropfenoberfläche. Dieser Zusammenhang spiegelt sich in der von Lord Rayleigh (Rayleigh, 1882) eingeführten Größe der Fissilität X wider. Diese folgt aus Gleichung (2.19) und ergibt sich zu:

$$X = \frac{Q^2}{64\pi^2 \epsilon_0 \sigma r^3} = \frac{E_C}{2 \cdot E_S}. \quad (2.21)$$

Solange der Wert $X < 1$ bleibt, ist der Tropfen im stabilen Zustand. Für den Wert $X = 1$ ist die Grenze der Stabilität erreicht und es gilt $r = r_{\text{Rayleigh}}$. Dieser Umstand wird als Rayleighlimit bezeichnet. Ergibt sich für einen Tropfen $X > 1$, so befindet er sich im instabilen Bereich.

Da die stabile Form des Tropfens einer sphärischen Gestalt entspricht, ist eine Auslenkung aus seiner Gleichgewichtslage als eine Störung dieser Kugelform zu sehen. Hier bietet es sich an, den Tropfen in einem Kugelkoordinatensystem zu betrachten. Die Koordinaten der Tropfenoberfläche werden durch den Polarwinkel θ und den Azimutwinkel φ beschrieben. Ein sphärischer Tropfen genügt der Gleichung $r_D = r$, wobei r den Radius darstellt. Eine leichte Deformation des Tropfens führt zu einer Veränderung von $r_D(\theta, \varphi)$. Dies kann durch eine Entwicklung in Oberflächenmoden F_l beschrieben werden (Rayleigh, 1882; Peters, 1980; Duft, 1999):

$$r_D(\theta, \varphi) = r \left(1 + \sum_l F_l(\theta, \varphi) \right) \quad (2.22)$$

mit

$$F_l(\theta, \varphi) = \beta_l Y_{l0}(\theta, \varphi). \quad (2.23)$$

β_l ist die Amplitude der Kugelflächenfunktion Y_{l0} der l -ten Mode 0 -ter Ordnung. Für die Energie des auf diese Weise verformten Tropfens bedeutet dies:

$$E_s = 4\pi\sigma r^2 \sum_l (l-1)(l+2) \iint F_l^2 d\gamma \quad (2.24)$$

$$E_c = \frac{Q^2}{8\pi\epsilon_0 r} \sum_l (l-1) \iint F_l^2 d\gamma. \quad (2.25)$$

Unter der Annahme, dass die Mode eine harmonische Oszillation ausführt, gilt:

$$F_l \propto \cos(\omega_l t + \varphi_l). \quad (2.26)$$

Damit kann die Kreisfrequenz ω_l der Schwingung angegeben werden:

$$\omega_l^2 = \frac{l(l-1)}{r^3 \rho} \left[(l+2)\sigma - \frac{Q^2}{16\pi^2 \epsilon_0 r^3} \right]. \quad (2.27)$$

Die Dichte der Flüssigkeit ist mit ρ bezeichnet.

In Abb. 2-4 ist die Gestalt, welche der Tropfen bei einer Schwingung in der angegebenen Mode annimmt, abgebildet. Die Mode $l=0$ entspricht einer Translation im Raum, $l=1$ einer Expansion und Kompression des Tropfens. Die nullte Mode ändert nicht die Gestalt des Tropfens, die Kreisfrequenz ist Null. Die Mode $l=1$ ist nicht möglich, da von einer inkompressiblen Flüssigkeit ausgegangen wird. Dies spiegelt sich auch in Gl. (2.27) wider.

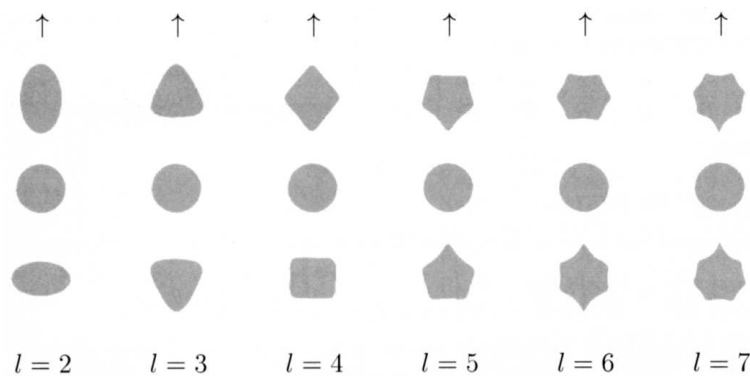


Abb. 2-4: Tropfendehnung bei den Schwingungsmoden $l=2$ bis $l=7$ (Frohn, 2000)

Eine Schwingungsmode ist stabil, wenn ihre Kreisfrequenz reell ist. Bekommt diese einen Imaginärteil, das heißt $\omega^2 < 0$, so steigt die Amplitude der Mode exponentiell an. Diese Schwingungsmode ist instabil. Aus Gleichung (2.27) wird die Bedingung für den instabilen Fall ersichtlich. Es muss demnach gelten:

$$(l + 2)\sigma < \frac{Q^2}{16\pi^2 \epsilon_0 r^3}. \quad (2.28)$$

Demzufolge ist es die Quadrupolmode mit $l = 2$ (Abb. 2-4), die zuerst die Kriterien für eine Instabilität erfüllt. Damit gilt in Übereinstimmung mit Gleichung (2.21), dass das Verhältnis zwischen Coulombenergie und zweifacher Oberflächenenergie den Wert $X = 1$ überschreiten muss, um in den instabilen Bereich zu gelangen.

Der Tropfen einer Flüssigkeit kann auf verschiedenen Wegen das Rayleighlimit erreichen. Dabei sind die Tropfenparameter r , Q und σ zu beachten. Ein frei schwebender Tropfen kann beispielsweise durch Verdampfen seine Größe ändern. Unter der Annahme, dass beim Verdampfen nur neutrale Materie den Tropfen verlässt, bleibt die Ladung auf ihm konstant. Der Radius verändert sich, bis die Stabilitätsgrenze erreicht ist. Außerdem kann es durch eine Vielzahl von Effekten in der Natur, aber auch unter technisch kontrollierten Bedingungen, zu einer Aufladung des Tropfens bis zum Rayleighlimit kommen. Es ist hierbei möglich, dass dessen Radius konstant bleibt oder sich während des Aufladeprozesses verändert.

2.4 Eigenschaften von Wasser und wässrigen Lösungen

Ein Wassermolekül ist ein nichtlineares, symmetrisches Molekül, welches aus der kovalenten Verbindung zweier Wasserstoffatome (H) mit einem Sauerstoffatom (O) entsteht (siehe Abb. 2-5). Die Bindungslänge und damit der jeweilige Abstand der beiden Wasserstoffatome vom Sauerstoff, beträgt 0.957\AA . Die Bindungen schließen einen Winkel von 104.523° ein (Robinson, 2002).

Durch die vergleichsweise hohe Elektronegativität (Lide, 2001) des Sauerstoffatoms $\chi_O = 3.44$ gegenüber der des Wasserstoffatoms $\chi_H = 2.2$ besitzt das Molekül einen ausgeprägten polaren Charakter mit einem Dipolmoment von $p = 1.85D$. Dies unterstützt die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen

zwischen verschiedenen Wassermolekülen im kondensierten Zustand und bestimmt damit maßgeblich die Beschaffenheit des Wassers und des Wassereises.

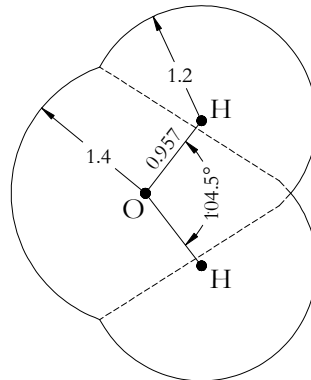
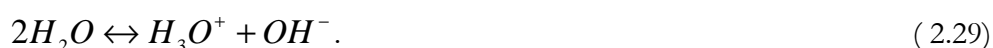


Abb. 2-5: Geometrie des Wassermoleküls, Abbildung nach (Pruppacher, 1997). Bindungsabstand und Atomradien sind in Å angegeben.

Wasser besitzt im flüssigen und im festen Aggregatzustand eine Reihe bemerkenswerter Eigenschaften, welche es gegenüber anderen Flüssigkeiten auszeichnet. Zu diesen „Anomalien des Wasser“ zählen unter anderem das Dichtemaximum bei 4°C, das negative molare Schmelzvolumen, die vergleichsweise hohe Schmelz- und Siedetemperatur, die ungewöhnlich hohe Oberflächenspannung und auch die hohe Beweglichkeit der Ionen des Wassermoleküls. Viele dieser Merkmale lassen sich auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen zurückführen. Dabei ist die Struktur des Wassers, also die Konstellation der Wassermoleküle im kondensierten Zustand, noch nicht vollständig geklärt und es existieren hierzu unterschiedliche theoretische Modelle (Stöckel, 2001; Ball, 2008).

2.4.1 Elektrische Leitfähigkeit

Flüssiges reines Wasser besitzt die Möglichkeit, den elektrischen Strom zu leiten. Die elektrische Leitfähigkeit ist auf die Autoprotolyse von Wassermolekülen zurückzuführen (Robinson, 2002):



Dabei werden einfach positiv geladene Oxoniumionen H_3O^+ und einfach negativ geladene Hydroxidionen OH^- gebildet. Die Anzahl der H_3O^+ -Ionen wird durch den

pH-Wert zum Ausdruck gebracht. Dieser beschreibt für eine Flüssigkeit den negativen dekadischen Logarithmus der Oxoniumionenkonzentration $[mol/l]$. Daher befinden sich im Mittel $1 \cdot 10^{-7}$ Mol H_3O^+ -Ionen und OH^- -Ionen in einem Liter Wasser mit einem pH-Wert von sieben. Somit ergibt sich die in Abb. 2-6 dargestellte spezifische elektrische Leitfähigkeit $\lambda_s [S/cm]$ von reinem Wasser (Light, 2005).

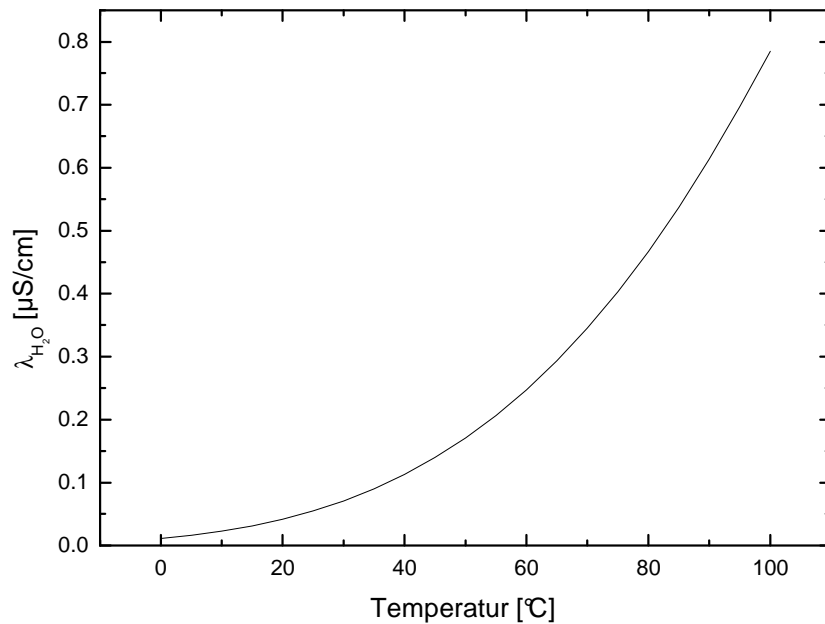
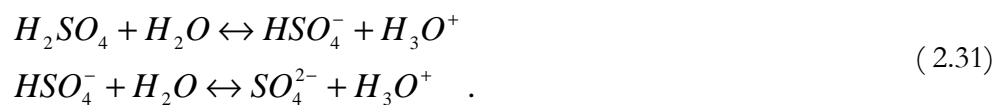


Abb. 2-6: Spezifische elektrische Leitfähigkeit von reinem Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur (Light, 2005)

Das Lösen von Verbindungen wie Natriumchlorid $NaCl$ oder Schwefelsäure H_2SO_4 in Wasser erhöht die Anzahl der Ionen. Die entstehenden Lösungen werden, gemäß ihrer Eigenschaft, den elektrischen Strom zu leiten, als Elektrolyte bezeichnet. $NaCl$ und H_2SO_4 (<80wt%) zählen zu den „starken“ Elektrolyten, da sie in wässriger Lösung dissoziieren:



beziehungsweise:



Mit steigender Konzentration des gelösten Stoffes nimmt die spezifische Leitfähigkeit $\lambda_s [\Omega^{-1}m^{-1}=S/m]$ der Elektrolytlösung zu. Dieser Umstand wird durch

das empirisch gefundene Kohlrausche Quadratwurzelgesetz und durch die theoretisch bestimmte Debye-Hückel-Osager-Gleichung (Lide, 2001) beschrieben. Beide zeigen einen linearen Zusammenhang zwischen der molaren Leitfähigkeit λ_m [$\text{m}^2\text{S}/\text{mol}$] einer Elektrolytlösung und der Quadratwurzel der Stoffmengenkonzentration c [mol/l], welcher sich wie folgt ausdrücken lässt:

$$\lambda_m = \lambda_0 - k \cdot \sqrt{c} . \quad (2.32)$$

k ist eine stoffspezifische Konstante.

λ_0 gibt die molare Ionenleitfähigkeit für eine unendlich verdünnte Lösung des entsprechenden Elektrolyts an. Die Größe von λ_0 wird von der Temperatur beeinflusst, wie dies für NaCl - und H_2SO_4 -Lösungen in Abb. 2-7 gezeigt ist. Dieses Verhalten ist auf die Eigenschaften der Hydrathülle der im Wasser gelösten Elektrolytionen zurückzuführen (Kuyucak, 1994; Robinson, 2002).

Wasserionen weisen mit $\lambda_0^{\text{H}_3\text{O}^+} = 349.65 \text{ cm}^2\text{S}/\text{mol}$ und $\lambda_0^{\text{OH}^-} = 198 \text{ cm}^2\text{S}/\text{mol}$ (Angaben für eine Temperatur von $T=25^\circ\text{C}$) (Lide, 2001) die höchste molare Ionenleitfähigkeit aller möglicher Ionen auf. Dies bedeutet, dass die Leitung des elektrischen Stroms nicht über die Bewegung der Ionen selbst erfolgt, sondern über den Positionswechsel der Wasserstoffatome in den Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen.

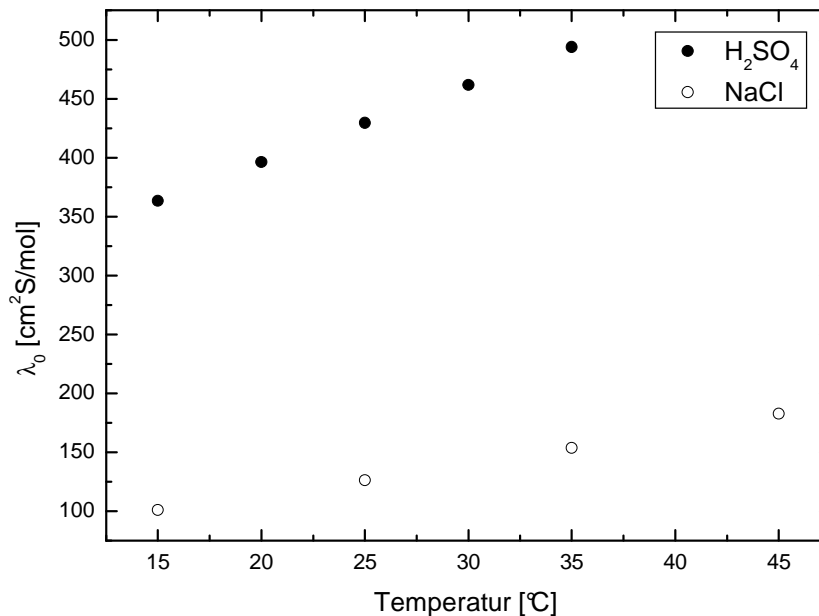


Abb. 2-7: Molare Ionenleitfähigkeit von Natriumchlorid und Schwefelsäure in Abhängigkeit von der Temperatur (Kuyucak, 1994; Robinson, 2002).

2.4.2 Unterkühlbarkeit

Im thermodynamischen Gleichgewicht stellen die verschiedenen Aggregatzustände von Substanzen die jeweilige thermodynamisch stabile Phase dar. Der Übergang des Stoffes von einem Aggregatzustand in einen anderen wird als Phasenübergang bezeichnet. Unter bestimmten Voraussetzungen ist es einer Flüssigkeit wie Wasser möglich, den thermodynamischen Umwandlungspunkt zu überschreiten, ohne den Aggregatzustand zu ändern. Daher kann Wasser unter geeigneten Bedingungen bis unter den thermodynamisch vorbestimmten Schmelzpunkt temperiert werden, ohne dass dieses in den festen Aggregatzustand übergeht. Das Wasser befindet sich dann im so genannten unterkühlten Zustand und damit in einer thermodynamisch metastabilen Phase (Franks, 1982; Pruppacher, 1997; Roedel, 2000).

Der Übergang einer Substanz von der flüssigen oder gasförmigen Phase in die feste Phase, die Kristallisation, erfolgt über einen Kristallisationskeim (Nukleus), an welchem sich die Moleküle beispielsweise aus der flüssigen Phase anlagern und den Keim vergrößern. Unter Abwesenheit eines geeigneten Kristallisationskeims ist es der Flüssigkeit möglich, in den unterkühlten Zustand überzugehen.

Der Übergang einer Flüssigkeit in den festen Aggregatzustand kann in zwei Bereiche unterteilt werden: die heterogene und die homogene Kristallisation. Während bei der Ersteren eine Phasengrenzfläche zu einem flüssigkeitsfremden Stoff, wie zum Beispiel zu einer Gefäßwand oder einem eingelagerten festen Partikel, als Keim zur Verfügung steht, erfolgt bei der homogenen Nukleation die Keimbildung durch die spontane Aggregation von Flüssigkeitsmolekülen zu einem Cluster, welcher die Struktur der festen Phase aufweist. Dabei ist es von der Größe des gebildeten Clusters abhängig, ob dieser als Keim fungieren kann und sich durch die Anlagerung von Wassermolekülen weiter vergrößert oder in seiner embryonalen Phase wieder zerfällt. Die Anzahl der Flüssigkeitsmoleküle, welche sich zu einem kritischen Keim zusammenschließen müssen, um eine Kristallisation auszulösen, ist von verschiedenen Größen abhängig. Eine ausführliche Betrachtung des Vorgangs der homogenen Kristallisation findet sich beispielsweise in der Dissertationsschrift von Peter Stöckel (Stöckel, 2001).

Demzufolge ist die Kristallisation eines reinen Flüssigkeitsvolumens ohne Phasengrenzen ein statistischer Prozess. Ein frei schwebender Tropfen reiner Flüssigkeit stellt ein solches Volumen dar. Die durchschnittliche Zeit, welche ein derartiger Tropfen im unterkühlten Zustand benötigt, um einen geeigneten Kristallisationskeim auszubilden, ist von dem Volumen, der Temperatur und den Eigenschaften der betrachteten Flüssigkeit abhängig. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Tropfen einer reinen Flüssigkeit innerhalb eines bestimmten Beobachtungszeitraumes gefriert, wächst, je tiefer die Temperatur unter den

thermodynamischen Schmelzpunkt fällt. Für den in dieser Arbeit verwendeten Volumenbereich liegt die experimentelle Grenze für die Beobachtung von unterkühltem reinem Wasser bei ca. -41°C (Debenedetti, 1996). Unterhalb dieser Temperatur ist die Wahrscheinlichkeit der homogenen Nukleation so hoch, dass der Tropfen praktisch instantan gefriert.

Unter natürlichen Bedingungen ist eine homogene Nukleation nur selten, z.B. in den Zirruswolken der oberen Troposphäre, zu beobachten. Eine Kristallisation wird heterogen oftmals schon am thermodynamischen Schmelzpunkt der Flüssigkeit, sei es nun ein reiner Stoff oder ein Gemisch, an einer Phasengrenze ausgelöst. Bei frei schwebenden Flüssigkeitsvolumina existiert kein Kontakt zu Grenzflächen wie Gefäßwänden oder Auflageflächen. Die Existenz unlöslicher Partikel bzw. gelöster Substanzen, welche als Nukleus dienen, erhöht die Wahrscheinlichkeit der Kristallisation, so dass eine heterogene Kristallisation eintritt.

Der in Abschnitt 2.5.1 beschriebene Effekt der Tropfenbildung durch Kondensation in einer mit Wasserdampf übersättigten Luft, kann ab einer bestimmten Höhe in der Troposphäre aufgrund des feuchtadiabatischen Temperaturgradienten auch bei Temperaturen unterhalb von 0°C stattfinden. Es ist dabei nicht ungewöhnlich, dass die entstehenden Tropfen aus Wasser oder wässrigen Lösungen aufgrund der eben genannten Gründe im flüssigen Zustand verharren. Der Gefrierprozess kann dann beispielsweise durch den Kontakt mit in der Luft befindlichen Aerosolen erfolgen.

Der Sättigungsdampfdruck und die Unterkühlbarkeit der beobachteten Flüssigkeit geben eine natürliche Grenze für den experimentellen Rahmen vor. Hierbei ist zu beachten, dass sich mit der Temperatur die intrinsischen Eigenschaften von Flüssigkeiten ändern. Im Allgemeinen lassen sich diese bei Stoffen, welche im thermodynamisch stabilen Zustand vorliegen, sehr genau bestimmen (Lide, 2001). Hingegen erfordern Untersuchungen von Flüssigkeiten im metastabilen Bereich meist hohen experimentellen Aufwand und Geschick. Dennoch ist es möglich, in gewissen Grenzen Aussagen über die Eigenschaften von metastabilen Materialien zu treffen (Debenedetti, 1996; Fourkas, 1997).

Aus der eben beschriebenen statistischen Nukleationswahrscheinlichkeit und der thermodynamisch bedingten Verdampfungsgeschwindigkeit von reinem Wasser und stark verdünnten wässrigen Lösungen, ergibt sich ein Temperaturbereich von ca. -40°C bis $+20^{\circ}\text{C}$, in welchem unter Normaldruck einer untersättigten Atmosphäre die liquide Phase dieser Flüssigkeiten über einen geeigneten Zeitraum untersucht werden kann. Im Speziellen soll an dieser Stelle auf reines Wasser und auf dessen temperaturabhängige Viskosität, Oberflächenspannung und Dichte Bezug genommen werden, da diese für die vorliegende Arbeit von besonderer Bedeutung sind (Franks, 1982). Das Verhalten dieser inneren Eigenschaften von flüssigem Wasser ist in Abb. 2-8 bis Abb. 2-10 für einen Temperaturbereich zwischen -40°C und 100°C dargestellt.

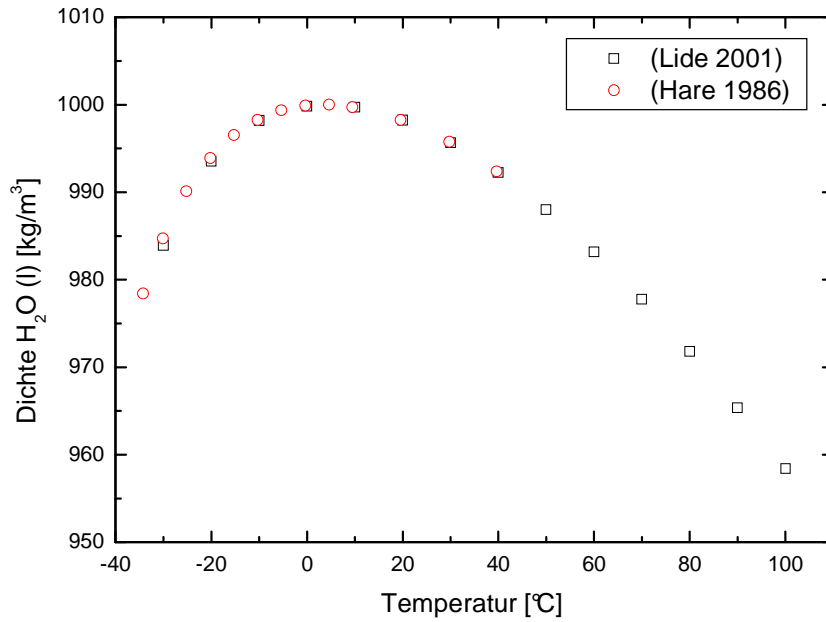


Abb. 2-8: Dichte von flüssigem Wasser in einem Temperaturbereich von -34.2°C bis 100°C (Hare, 1986; Lide, 2001)

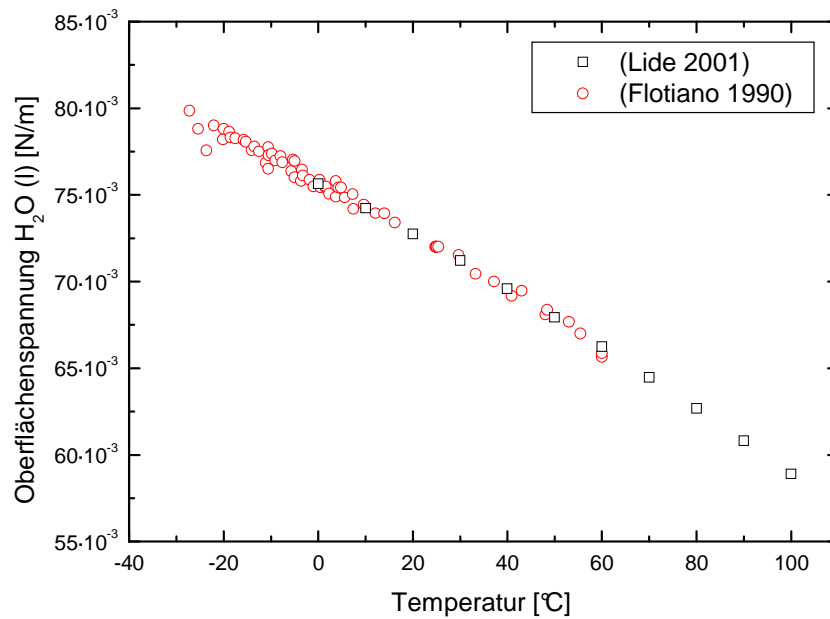


Abb. 2-9: Oberflächenspannung von flüssigem Wasser in einem Temperaturbereich von -27.2°C bis 100°C (Flotiano, 1990; Lide, 2001)

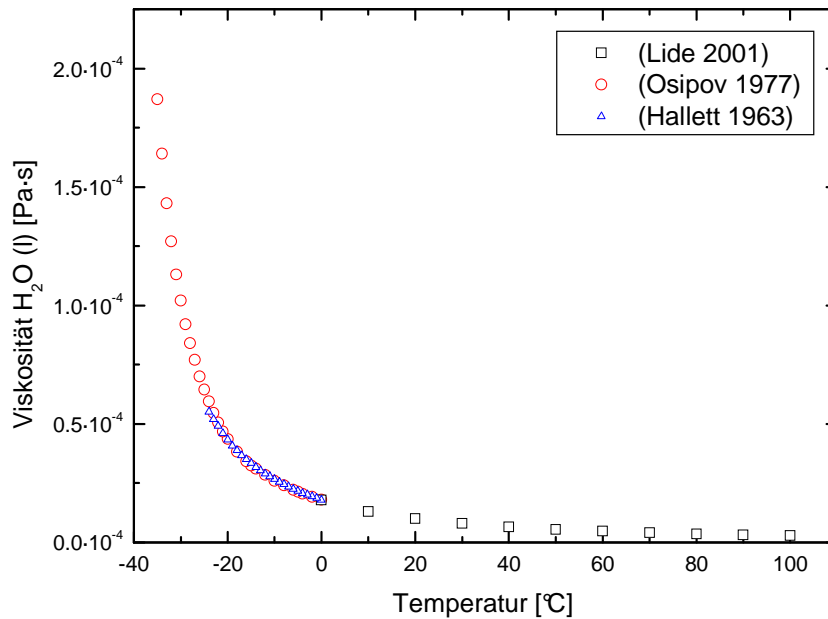


Abb. 2-10: Viskosität von flüssigem Wasser in einem Temperaturbereich von -35°C bis 100°C (Hallett, 1963; Osipov, 1977; Lide, 2001)

Werden wässrige Lösungen von Schwefelsäure bzw. Natriumchlorid betrachtet, lassen sich nicht nur Änderungen hinsichtlich der inneren Eigenschaften, sondern auch der Unterkühlbarkeit gegenüber reinem Wasser feststellen. Dichte, Oberflächenspannung und Viskosität der Lösungen liegen im, für diese Arbeit relevanten, Temperatur- und Konzentrationsbereich oberhalb derer von reinem Wasser (Lide, 2001).

2.5 Tropfenerzeugung

Die Erzeugung von frei schwebenden Tropfen kann durch die Kondensation einer Flüssigkeit aus der Gasphase oder durch die Separation von Teilen eines Flüssigkeitsvolumens geschehen. Beide sind in der Atmosphärenphysik und bei technischen Prozessen wichtige Vorgänge. Dementsprechend umfangreich ist die Anzahl der Veröffentlichungen, welche sich mit diesem Thema beschäftigen. An dieser Stelle sollen einige wichtige Prozesse der Tropfenerzeugung erläutert werden.

2.5.1 Tropfenbildung durch Kondensation

Die Kondensation von Wasserdampf spielt besonders für die klimatischen Bedingungen in der unteren Atmosphärenschicht eine tragende Rolle, da es hierdurch zur Bildung von Wolken kommt. Diese erhöhen die planetare Albedo und greifen somit direkt in den Strahlungshaushalt der Erde ein. Durch die Bildung von Niederschlag sind sie ein wichtiger Bestandteil im Wasserkreislauf unseres Planeten. Sind die Wolkenpartikel elektrisch geladen, so beeinflussen sie maßgeblich die elektrischen Felder in der Atmosphäre. Außerdem spielen sich viele wichtige chemische und physikalische Prozesse auf der Oberfläche oder im Volumen von flüssigen Wolkenpartikeln ab. Die Tropfenbildung bei der Kondensation einer Flüssigkeit wie Wasser soll hier am Beispiel der Wolkenbildung erläutert werden (Pruppacher, 1997; Roedel, 2000).

Durch die Einwirkung von Strahlung erhitzt sich die Oberfläche der Erde. Das dadurch verdampfende Wasser wird in molekularer Form von den unteren Schichten der Atmosphäre aufgenommen. Diese erhitzen sich ebenfalls aufgrund terrestrischer Wärmestrahlung und beginnen aufzusteigen. Bei dem Aufstieg eines vorerst noch nicht mit Wasserdampf gesättigten Luftpaketes unterliegt dieses einer adiabatischen Expansion und kühlt demzufolge ab. Durch die Temperaturerniedrigung wird der Sättigungsdampfdruck reduziert, bis in einer gewissen Höhe, also bei einer bestimmten Temperatur, die Luft mit Wasserdampf übersättigt ist. In diesem Zustand bildet das System durch Kondensation die flüssige Phase des Wassers. Unter Abwesenheit entsprechender Nukleationskeime kondensieren die Tropfen direkt aus der Gasphase (homogene Kondensation). Hierbei bilden eine geringe Anzahl spontan zusammengeschlossener Wassermoleküle einen embryonalen Kondensationstropfen. Dieser weist jedoch eine starke Krümmung auf, wodurch sich der Sättigungsdampfdruck an der Tropfenoberfläche stark erhöht (Kelvin-Effekt). Daher verdunstet ein spontan gebildeter Tropfen, solange er nicht eine Mindestgröße aufweist, in einer nicht genügend übersättigten Atmosphäre. Demnach kann eine Atmosphäre mit Wasserdampf übersättigt werden. Den Zusammenhang zwischen der Tropfengröße und der für das Tropfenwachstum notwendigen Übersättigung S der Luft mit Wasserdampf wird durch die Thomson-Gleichung beschrieben:

$$S = \exp\left(\frac{2\sigma M}{\rho_{fl} R T r}\right). \quad (2.33)$$

M entspricht der Molmasse und ρ_{fl} der Dichte der Flüssigkeit.

In Abb. 2-11 ist diese Beziehung zwischen der für das Wachstum notwendigen Übersättigung und dem Radius für Wassertropfen einer Temperatur von $T = 0^\circ\text{C}$

grafisch dargestellt. In dieser Abbildung ist die Übersättigung hinsichtlich des Sättigungsdampfdruckes über planen Oberflächen gezeigt, die notwendig ist, damit ein gerade gebildeter Tropfen mit dem entsprechenden Radius existieren kann. Wie zu sehen ist, steigt der Sättigungsdampfdruck bei hinreichend kleinen Tropfenradien stark an, so dass eine vielfache Übersättigung der Atmosphäre notwendig ist, um die Tropfen zu stabilisieren.

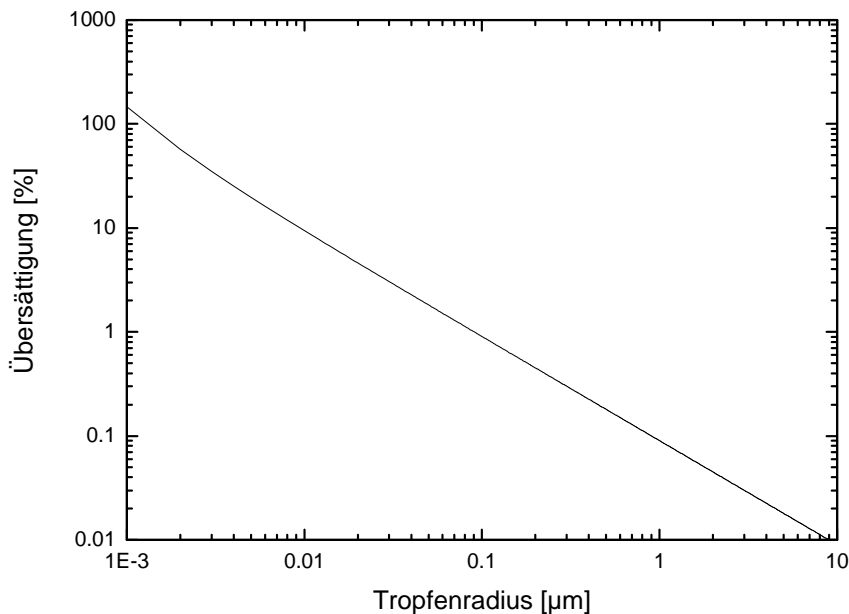


Abb. 2-11: Erhöhung des Sättigungsdampfdruckes über gekrümmten Oberflächen. Die notwendige Übersättigung [%] relativ zur Sättigung unendlich ausgedehnter Oberflächen ($100 \cdot [S-1]$) ist in Abhängigkeit vom Tropfenradius dargestellt.

In der Atmosphäre kommt es bereits bei Übersättigungen von wenigen Zehntelprozent zur Bildung von Tropfen aus Wasserdampf. Dies liegt an dem Umstand, dass neben den Molekülen der Luft sogenannte Aerosole in allen Bereichen der Erdatmosphäre vorhanden sind. Dabei handelt es sich um luftgetragene Partikel, welche eine feste und/oder flüssige Phase aufweisen. Der Größenbereich dieser Teilchen reicht von mehreren Nanometern bis hin zu einigen Mikrometern.

Befinden sich Aerosole in einem mit Wasserdampf gesättigten Luftpaket, so kommt es zur Bildung von Wolkentropfen aus der Gasphase durch heterogene Kondensation. Dabei stellen lösliche oder benetzbare Aerosole ausreichender Größe die Kondensationskeime dar. Der Abb. 2-11 ist zu entnehmen, dass bei einem genügend großen Keim eine Wasserdampfübersättigung der Luft von wenigen Zehntelprozent ausreicht, um den Tropfen zu stabilisieren. Die nötige Übersättigung der Atmosphäre in der Aerosolumgebung wird herabgesetzt, wenn diese aus löslichen Substanzen wie zum Beispiel Seesalz bestehen.

Auf diese Weise entstehen spontan genügend große embryonale Tropfen. Da das betrachtete Luftpaket mit Wasserdampf übersättigt ist, gehen weitere Wassermoleküle in die flüssige Phase über. Daher vergrößert sich das Volumen der Wolkentropfen solange, bis der Sättigungsdampfdruck erreicht ist. An dieser Stelle liegen die flüssige Phase in Form von Wolkentropfen und die Gasphase, also der Wasserdampf, stabil nebeneinander vor. Dabei werden typischerweise Wolkentropfen mit Radien im Bereich von $10\mu\text{m}$ gebildet.

2.5.2 Tropfenbildung aus der Flüssigphase

Neben der Kondensation aus der Gasphase können frei schwebende Flüssigkeitstropfen durch das Abtrennen von Teilen eines Flüssigkeitsvolumens entstehen. In der technischen Anwendung kann dies unter kontrollierten Bedingungen geschehen und somit Tropfen einer bestimmten Größenverteilung erzeugt werden. Bei natürlichen Prozessen in der Atmosphäre geschieht eine derartige Tropfenbildung unkontrolliert, so dass die Größe der entstehenden Tropfen stark variieren kann.

Der Antrieb zur Bildung von Tropfen aus einer Flüssigkeit ist die Kraft, welche aus der Oberflächenspannung resultiert. Diese ist darauf gerichtet, die Oberflächenenergie und damit die Oberfläche zu minimieren (siehe hierzu Abschnitt 2.1). Ein Flüssigkeitsvolumen, dessen Oberflächenenergie kein Minimum aufweist, ist unter bestimmten Umständen in der Lage, durch die Bildung von Tropfen seine Oberflächenenergie zu verkleinern und seinem angestrebten stabilen Zustand näher zu kommen. Die Bildung der Tropfen wird dabei maßgeblich von der äußeren Gestalt des Flüssigkeitsvolumens geprägt. Die tatsächliche Tropfengröße wird außerdem von den Flüssigkeitsparametern Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung beeinflusst sowie von den Eigenschaften des umgebenden Mediums.

Als Beispiel soll an dieser Stelle die Stabilität bzw. Instabilität einer zylindrischen Flüssigkeitssäule betrachtet werden. Theoretische und praktische Untersuchungen zu dem Stabilitätsverhalten von Flüssigkeitssäulen reicht bis in das 19. Jahrhundert zurück (Rayleigh, 1882; Bogy, 1979; Eggers, 1997; Eggers, 2007). Eine derartige Säule kann erzeugt werden, indem eine Flüssigkeit aus einem Behälter durch ein rundes Loch in ein anderes flüssiges Medium, eine Atmosphäre oder ein Vakuum fließt. Die Oberflächenenergie des so entstehenden Flüssigkeitsjets weist in Anbetracht seines Volumens kein Minimum auf. Der Jet befindet sich somit in einem instabilen Zustand. Schon kleine Störungen seiner zylindrischen Gestalt führen dazu, dass er in Tropfen zerfällt. Diese Störungen können beispielsweise durch eine Geschwindigkeitsverteilung der Flüssigkeit innerhalb der Säule, durch

Dichteschwankungen oder durch äußere Einflüsse hervorgerufen werden. Durch die geringfügige Veränderung des Durchmessers wird die Oberflächenenergie verringert. Hat eine Einschnürung erst einmal begonnen, so setzt sie sich weiter fort und die Flüssigkeitssäule wird an dieser Stelle fortwährend verjüngt. Der so gebildete Steg reißt schließlich ganz ab. Damit hat sich ein Flüssigkeitsvolumen von der Flüssigkeitssäule gelöst. Geschieht die Störung des Jets ohne Regelmäßigkeit, so ist das Volumen der entstehenden Tropfen nicht bestimmt. Allerdings liegen ihre Radien im Größenbereich des Jetradius. Es hängt von den Parametern der Flüssigkeitssäule (z.B. Geschwindigkeit, Oberflächenspannung und Viskosität) und von dem umgebenden Medium ab, wie sich der Steg zwischen Jet und den sich bildenden Tropfen verhält. Die Flüssigkeitsmenge im Steg kann beim Abriss auf den Tropfen und den Jet verteilt werden oder durch weitere Einschnürungen nochmals zerfallen. Die so entstehenden Tropfen werden als Satellittropfen bezeichnet und sind wesentlich kleiner als der Jetdurchmesser.

Durch die kontrollierte Störung der Oberfläche eines Jets ist es möglich, die Größe der entstehenden Tropfen zu regulieren. Erfolgt die Störung periodisch, so lassen sich Tropfenketten einer bestimmten Größenklasse herstellen. In Abb. 2-12 ist dieser Vorgang des Zerfalls einer Flüssigkeitssäule dargestellt. Hier lässt sich auch die Ausbildung der Satellittropfen verfolgen.

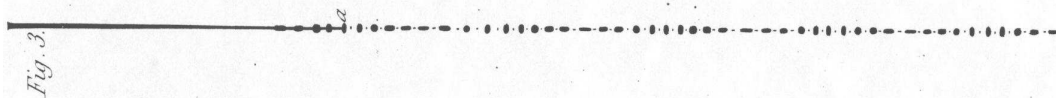


Abb. 2-12: Aufnahme des Zerfalls eines Flüssigkeitsjets in Tropfen und Satellittropfen von Félix Savart. Der Zerfall wird hier durch eine periodische Störung der Flüssigkeitssäule angeregt. Das Resultat sind Tropfen, welche eine periodische Größenverteilung und den gleichen Abstand zum Nachbartropfen aufweisen (Eggers, 2007).

Zur Zerstäubung bzw. Vernebelung von Flüssigkeiten, also zur Erzeugung von Tropfen bei technischen Prozessen und in der Forschung sowie für medizinische Anwendungen, gibt es eine Vielzahl von verschiedenen Methoden und Typen, welche auf dem Zerfall von Flüssigkeitssäulen oder Flüssigkeitsmembranen beruhen. Zu nennen wären hier Druckluftvernebler, Rotationszerstäuber, Ultraschallvernebler und das Elektrosprayverfahren (Bailey, 1988; Lefebvre, 1989).

Natürliche Vorgänge, welche zur Entstehung von Tropfen aus einem Flüssigkeitsvolumen führen, sind ebenfalls mannigfaltig und unterliegen oftmals einer sehr starken Dynamik. Als Beispiel sei hier der Einschlag von Flüssigkeitstropfen auf feste bzw. flüssige Oberflächen genannt, wie es bei Regen oder an Wasserfällen der Fall ist. Auch das Zerplatzen einer im Wasser aufsteigenden Gasblase erzeugt eine Vielzahl an frei schwebenden Tropfen (siehe hierzu Abschnitt 2.6.1 und Abb. 2-13).

2.6 Tropfenladung

In Abschnitt 2.4.1 wurde bereits die Eigenschaft behandelt, dass es einer Flüssigkeit möglich ist, durch Dissoziation Ladungsträger zu bilden. Ein Tropfen einer solchen Flüssigkeit erscheint nach außen elektrisch neutral, wenn er die gleiche Anzahl an positiven und negativen Ladungsträgern aufweist.

Die Prozesse zur Erzeugung einer Überschussladung lassen sich in zwei Hauptgruppen unterteilen. Zum einen jene, bei welcher die Ladungstrennung während der Entstehung der Tropfen erfolgt und zum anderen diejenige, bei welcher die Ladung auf den bereits bestehenden Tropfen aufgebracht wird. Beide Gruppen spielen in der Natur wie auch bei technischen Prozessen eine wichtige Rolle (Bailey, 1988). Im Folgenden soll die Eigenaufladung während der Tropfenentstehung an zwei Beispielen (Abschnitt 2.6.1 und 2.6.2) sowie die Fremdaufladung (Abschnitt 2.6.3) vorgestellt werden. Anschließend soll deren Umsetzung bei technischen (Abschnitt 2.6.4) und natürlichen (Abschnitt 2.6.5) Prozessen dargestellt werden.

2.6.1 Tropfenaufladung mit Eigenladungsträger

Die Entstehung geladener Tropfen oder Ionen durch die Vernebelung von Flüssigkeiten ist schon seit dem späten 19. Jahrhundert bekannt. Sie wurde erstmalig durch die Existenz lokaler elektrischer Felder in der Nähe von Wasserfällen nachgewiesen und als Wasserfall-Effekt oder Lenard-Effekt bezeichnet (Lenard, 1892; Laakso, 2007). Die Bildung geladener Tropfen beruht auf dem Vorhandensein einer elektrischen Doppelschicht an der Oberfläche von Flüssigkeiten. Dabei muss die Flüssigkeit in der Lage sein, eigene, frei bewegliche Ladungsträger zu bilden. Die Theorie zur Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht geht auf Gouy zurück (Atkins, 1999). Auf ihrer Grundlage können Modelle zur Aufladung von Tropfen aus elektrisch neutralen Flüssigkeiten hergeleitet werden. Dies soll hier am Beispiel der Tropfenentstehung durch aufsteigende Blasen erläutert werden.

Die Tropfenerzeugung durch das Zerplatzen von Blasen aus Luft oder anderen Gasen ist ein wichtiger Prozess, welcher zur Entstehung von Seesalzaerosol beiträgt (Mason, 1955; Young, 1993; Pruppacher, 1997; Roedel, 2000). Luftblasen entstehen hauptsächlich durch das Umschlagen von Wellenkämmen unter der Wasseroberfläche. Sie decken dabei einen Größenbereich ab, welcher von ca. $100 \mu\text{m}$ bis zu mehreren Millimetern reicht. Die auf Grund der Auftriebskraft aufsteigende Blase bildet bei der Ankunft an der Wasseroberfläche vorerst eine dünne Haut, welche beim weiteren Aufstieg zerreißt. Unter der Wirkung der

Oberflächenspannung bilden sich aus Teilen dieser Haut eine Vielzahl an Tropfen, deren Größenordnung im Mikrometerbereich liegt.

Durch das Öffnen der Blase kann nun auch das in ihr befindliche Gas in die Atmosphäre gelangen und zurück bleibt ein Hohlraum in der Wasseroberfläche. Die Ränder dieses Hohlraums schnellen auf Grund der Oberflächenspannung zurück, da sie eine vermeidbare Vergrößerung der Oberfläche darstellt. Als Folge des in den Hohlraum zurückfließenden Wassers bildet sich im Zentrum eine aufsteigende Flüssigkeitssäule (Boulton-Stone, 1993), deren Durchmesser von der Größe der ehemaligen Gasblase abhängt. Der zentrale Jet zerfällt in 3 bis 8 Tropfen (siehe Abschnitt 2.5.2), deren Durchmesser etwa einem Zehntel der ursprünglichen Blasengröße entspricht. Die Steighöhe der Tropfen nach ihrer Entstehung ist ebenfalls von der ursprünglichen Blasengröße abhängig (Blanchard, 1989). Ein Großteil der so entstandenen Tropfen wird vom Wind erfasst und am Zurückfallen in das Wasser gehindert.

Es lässt sich experimentell nachweisen, dass diese Tropfen eine Überschussladung tragen. Ausführlichere Beschreibungen finden sich beispielsweise bei (Blanchard, 1955; Blanchard, 1958; Blanchard, 1963) und (Iribarne, 1967). Diese geben ein Modell für die Ladungsaufbringung bei der Bildung von positiv und negativ geladenen Tropfen aus Meereswasser an. Nach der Theorie von Louis Georges Gouy bildet sich an der Grenzschicht zwischen einer Wasseroberfläche und der Atmosphäre eine elektrische Doppelschicht aus. Der äußerste Bereich einer derartigen Grenzschicht ist negativ geladen. Daher verarmt das Wasser unterhalb dieser Schicht an negativen Ladungsträgern und es bildet sich eine positive Raumladungszone aus, welche in tiefere Volumenbereiche hineinragt.

Entsteht durch das Zerplatzen einer Gasblase an der Oberfläche ein Jet, so ist dessen äußere Schicht negativ geladen (siehe Abb. 2-13, linkes Teilbild).

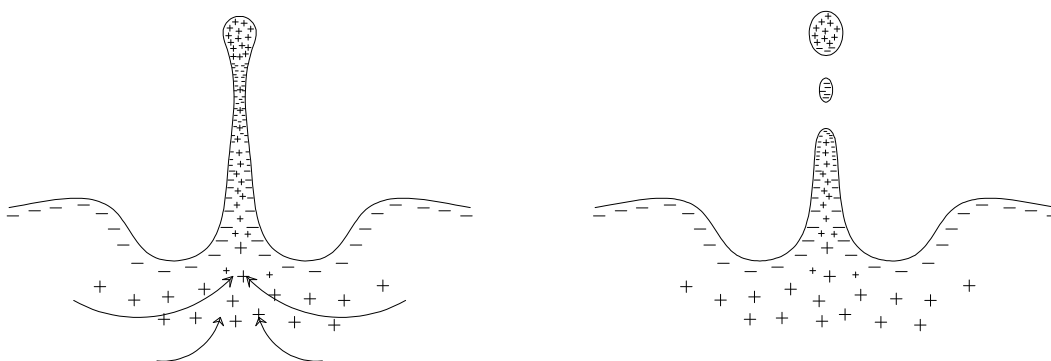


Abb. 2-13: Die Entstehung von positiv geladenen Tropfen beim Zerplatzen von Luftblasen an der Wasseroberfläche. Die positiven und negativen Signa repräsentieren die in den entsprechenden Gebieten vorrangigen Ladungsträger. Bilder nach (Blanchard, 1963), (Bailey, 1988) und (Iribarne, 1967)

Es erfolgt die Tropfenbildung in dem sich der Jet an einer Stelle verjüngt (siehe Abschnitt 2.5.2). Innerhalb der Verjüngung entsteht ein laminarer Volumenstrom in den oberen Teil des Jets. Dieser trägt eine positive Nettoladung (siehe Abb. 2-13, linkes Teilbild). Die Verjüngung schnürt weiter ein (daher ist in dieser Stelle überwiegend negative Ladung vorhanden), der Volumenstrom kommt zum Erliegen und der Tropfen wird vom Jet separiert. Das Ablösen kann durch zwei unterschiedliche Prozesse erfolgen. Im ersten Fall löst sich der Tropfen von dem Jet, wobei ein Großteil der negativen Ladung der Verjüngung auf dem Jet verbleibt. Als Folge trägt der Tropfen eine positive Überschussladung. Andernfalls kann sich durch den Abriss des Tropfens vom Jet ein Satellittropfen bilden (siehe Abb. 2-13, rechtes Teilbild). Dieser trägt die negative Ladung der Verjüngung, der separierte Tropfen erhält eine positive Nettoladung.

Die so entstehenden Tropfenladungen betragen wenige Picocoulomb. Die Ladungsaufbringung wird von Eigenschaften der elektrischen Doppelschicht beeinflusst, d.h. von deren Möglichkeit, auf eventuelle Störungen der Oberfläche zu reagieren. Ein Maß dafür ist die Relaxationszeit der elektrischen Doppelschicht an der Oberfläche. Dies entspricht dem Zeitabschnitt, welche eine Oberfläche benötigt, um nach einer Störung der Doppelschicht wieder ihren Gleichgewichtszustand zu erreichen. Dabei beeinflusst die Anzahl der freien Ladungsträger und deren Beweglichkeit, also die Leitfähigkeit der betrachteten Flüssigkeit, den Effekt. Laut (Iribarne, 1967) sinkt die Tropfenladung mit steigender Leitfähigkeit.

2.6.2 Tropfenaufladung durch Influenz

Das Aufbringen von Überschussladungen auf einen Tropfen während seiner Entstehung kann durch Anwesenheit elektrischer Felder beeinflusst werden (Reischl, 1977). Dabei tritt das Phänomen der Influenz auf, also der Ladungstrennung durch ein elektrisches Feld. Erste Versuche zur Auswirkung von elektrischen Feldern auf Flüssigkeitstropfen wurden Ende des 19. Jahrhunderts von Lord Kelvin durchgeführt. Ein einfaches, aber demonstratives Experiment, welches die Tropfenladung unter Einwirkung eines elektrischen Feldes zeigt, ist in Abb. 2-14 dargestellt. Es beruht auf der Tropfenbildung an einer Kapillare, welche durch ein Flüssigkeitsreservoir gespeist wird. Unter der Wirkung der Gewichtskraft und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit bildet sich an der vertikal angebrachten Kapillare ein Meniskus aus. Dieser vergrößert bei genügend kleiner Oberflächenspannung mit wachsender Zeit sein Volumen. Der Tropfen reißt von der Kapillare ab, wenn die Kraft, welche aus der Oberflächenspannung resultiert, die Gewichtskraft nicht mehr kompensieren kann (Möbius, 1998). Befindet sich der Tropfen während seiner Entstehung in einem elektrischen Feld, das entlang der

Flüssigkeitssäule wirkt (siehe Abb. 2-14), so hat dies Auswirkungen auf die Ladungsträger in der Flüssigkeit. In der Abb. 2-14 ist die elektrisch leitfähige Kapillare mit dem Erdpotential verbunden. Ihr gegenüber ist eine Platte angebracht, welche auf einem elektrischen Potenzial ungleich Null liegt. Die resultierenden Feldlinien sind in der Abbildung angedeutet. Sie treten senkrecht aus der Plattenoberfläche aus und senkrecht in den Meniskus bzw. die Kapillare ein.

Die Ladungsträger der Flüssigkeit werden in Abhängigkeit von ihrer Polarität und des Potentials der Kondensatorplatte in den entstehenden Tropfen hineingezogen oder aus diesem verdängt. Beim Abreißen des Tropfens sorgt das elektrische Feld dafür, dass der Tropfen eine Überzahl an denjenigen Ladungsträgern aufweist, welche die gegensätzliche Polarität der Platte besitzen. Nach der Separation des Tropfens kann kein Ladungsaustausch mit der Flüssigkeit mehr stattfinden und er bleibt elektrisch geladen. Untersuchungen zu dieser Methode der Tropfenaufladung finden sich in (Reischl, 1977) und (Bailey, 1988).

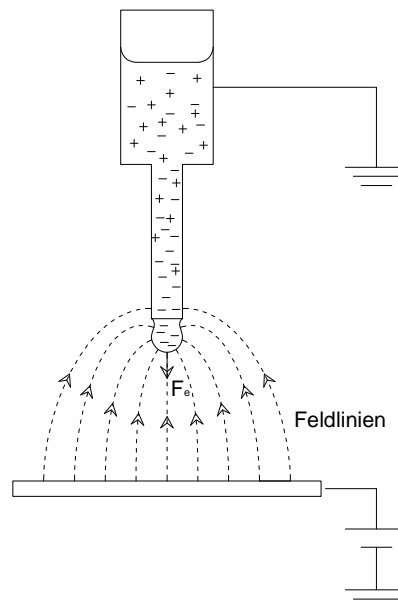


Abb. 2-14: Prinzip der Tropfenaufladung durch Influenz. Durch das elektrische Feld wirkt neben der Gewichtskraft die elektrische Kraft F_e auf die Flüssigkeit. Dies sorgt für eine Überschussladung auf dem abreißenden Tropfen. Zeichnung nach (Bailey, 1988)

Die zusätzlich wirkende elektrische Kraft auf den entstehenden Tropfen zeigt in diesem Fall in Richtung der Gewichtskraft. Daher ist das Kräftegleichgewicht zwischen Gewichtskraft und elektrischer Kraft einerseits sowie der Kraft der Oberflächenspannung andererseits schon bei kleinem Tropfenvolumen erreicht. Der Tropfen reißt demnach mit einem, im Vergleich zum nichtgeladenen Fall, kleineren Volumen ab. Der freie, elektrisch geladene Tropfen erfährt neben der Erdbeschleunigung eine Beschleunigung in Richtung der Kondensatorplatte. Diese beruht ebenfalls auf der Wirkung des elektrischen Feldes.

Durch die Influenz sind Tropfenladungen bis hin zur theoretischen Grenze denkbar, welche am Rayleighlimit (siehe Abschnitt 2.3) erreicht ist. Die Höhe der Ladung auf dem Tropfen variiert mit der Stärke des elektrischen Feldes, in welchem der Tropfen erzeugt wird.

Auch natürliche Prozesse der Tropfenentstehung und Aufladung, wie die in Abschnitt 2.6.1 beschriebenen, werden durch die Anwesenheit von elektrischen Feldern beeinflusst. Hier ist vor allem das natürliche Feld der Erde zu nennen. Es entsteht zwischen der negativ geladenen Erdoberfläche und einer positiv geladenen Schicht der oberen Atmosphäre, der Elektrosphäre. In einer ungestörten, also wolkenlosen Atmosphäre, unter so genannten Schön-Wetter-Bedingungen, können Feldstärken bis zu 130 V/m auftreten (Pruppacher, 1997; MacGorman, 1998). Dieses äußere elektrische Feld begünstigt die Entstehung von positiv geladenen Tropfen aus aufsteigenden Gasblasen. Nähere Untersuchungen hierzu finden sich in (Blanchard, 1958).

2.6.3 Tropfenaufladung durch Fremdladungsträger

Eine weitere Möglichkeit, frei schwebende, elektrisch geladene Tropfen zu erzeugen, besteht darin, die Ladung nach der Tropfenerzeugung auf diesen aufzubringen. Dies geschieht beispielsweise beim Durchtritt eines Tropfens durch ein Gasvolumen, in welchem sich frei bewegliche Ionen befinden. Bei der Kollision dieser Ionen mit dem Tropfen bleiben diese an ihm haften und sein Ladungszustand ändert sich.

In der technischen Anwendung kann eine Atmosphäre mit frei beweglichen Ladungsträgern durch eine Koronaentladung erzeugt werden (Lloyd, 1988; Raith, 1999). Diese lässt sich realisieren, in dem eine auf Hochspannung liegende Metallspitze gegenüber einer auf Erdpotential befindlichen Leiterplatte angebracht wird. Die elektrische Feldstärke des entstehenden Feldes ist in der unmittelbaren Nähe der Spitze wegen deren starker Krümmung am höchsten. Bei der Erhöhung der Feldstärke werden ab einer kritischen Größe bereits vorhandene freie Elektronen so stark beschleunigt, dass ihre kinetische Energie ausreicht, um durch Stöße Luftmoleküle zu ionisieren. Es entstehen positiv geladene Ionen. Die dabei frei werdenden Elektronen und das stoßende Elektron werden entweder von Luftmolekülen aufgenommen, wodurch negativ geladene Ionen entstehen, oder wiederum stark beschleunigt, um weitere Stoßionisationen durchzuführen.

Entsprechend ihrer Ladung und der Polarität der Metallelektrode werden die entstandenen Ionen zur Metallspitze oder zur Leiterplatte hin beschleunigt. Im Raum

zwischen der Leiterplatte und der Metallspitze finden sich überwiegend Ladungsträger der gleichen Polarität, wie sie die Metallelektrode aufweist.

Beim Durchtritt eines frei schwebenden Tropfens durch den ionengeschwängerten Raum zwischen Elektrode und Leiterplatte werden Ladungsträger von ihm aufgesammelt. Ein vorerst ungeladener Tropfen kann dadurch aufgeladen werden. Die Polarität wird von dem Potential der Metallspitze bestimmt. Weiterhin besteht die Möglichkeit, bereits geladene Tropfen zu neutralisieren. Dabei wird von der auf ihm befindlichen Überschussladung die gleiche Anzahl an Ladungsträgern der anderen Polarität angezogen. Der Tropfen erscheint dann nach außen elektrisch neutral. Werden hingegen mehr Ladungen als für die Neutralisation nötig deponiert, so kommt es zum Effekt der Tropfenumladung.

Freie Ladungsträger können auch auf andere Art erzeugt werden. Möglich ist hier die Ionisation von Molekülen in der Atmosphäre durch ionisierende Strahlung einer hochenergetischen Strahlungsquelle oder eines radioaktiven Materials. Dabei können die Ladungsträger durch die hochenergetische Strahlung direkt auf dem Tropfen erzeugt werden.

Der Transport von Ladungsträgern im elektrischen Feld, z.B. der Koronaentladeeinheit, zum Tropfen hin wird hauptsächlich von zwei Prozessen beeinflusst. Zum einen durch die diffuse Bewegung der Ladungsträger und zum anderen durch die Änderung des Feldverlaufes durch die Präsenz eines Tropfens (Chang, 1981; Lloyd, 1988). Es ist zu unterscheiden, ob sich der Tropfen in einer Atmosphäre mit ausschließlich gleichnamigen Ladungen oder unterschiedlich geladenen Ionen befindet.

2.6.3.1 Aufladung von Tropfen in einem elektrischen Feld durch Ladungsträger einer Polarität

Die Diffusion von freien, gleichnamigen Ladungsträgern in einer Atmosphäre und die damit verbundene Möglichkeit, einen Tropfen elektrisch aufzuladen, ist im wesentlichen abhängig von der Tropfengröße (Tropfenradius r), der Ladungsträgerdichte N_L sowie deren Ladung q_L und Geschwindigkeit v_L . Demnach wird ein Tropfen, welcher sich eine bestimmte Zeit t in einer ionisierten Atmosphäre aufhält, die Ladung Q tragen (Chang, 1981; McLean, 1988):

$$Q = \frac{4\pi\epsilon_0 r k T}{q_L} \cdot \ln \left(1 + \frac{r N_L q_L^2 v_L t}{4\epsilon_0 k T} \right). \quad (2.34)$$

(Mit ϵ_0 = Elektrische Feldkonstante, k = Boltzmannkonstante und T = Temperatur [K])

Befinden sich die freien Ladungsträger und der Tropfen unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes, so bekommt die diffuse Bewegung der Ladungsträger in der Atmosphäre eine bevorzugte Richtung gemäß den elektrischen Feldlinien. Im Tropfen kommt es zur Influenz, das heißt, die polaren beziehungsweise polarisierten Flüssigkeitsmoleküle richten sich bezüglich des elektrischen Feldes aus und die Ionen sammeln sich entsprechend ihrer Polarität in unterschiedlichen Bereichen des Tropfens. Als Folge wird auf einer Hemisphäre des Tropfens eine positive und auf der anderen eine negative Oberflächenladung erzeugt. Der Tropfen bildet daher ein Dielektrikum, welches das äußere elektrische Feld stört. Im linken Teilbild der Abb. 2-15 ist dies schematisch dargestellt. Ein Maß für die Auswirkung des als Dielektrikum wirkenden Flüssigkeitstropfens auf das elektrische Feld ist die relative Permittivität ϵ_r der Flüssigkeit.

Da die freien Ionen außerhalb des Tropfens dem Feldverlauf folgen, erhöht sich durch die Feldverzerrung der Wirkungsquerschnitt des Tropfens für das Einfangen von Ionen.

Unter der Annahme, dass sich vorerst nur gleichnamige Ladungsträger im Tropfenumfeld befinden (in Abb. 2-15 am Beispiel von positiver Ladung demonstriert), erfolgt ein Ionenstrom auf den Tropfen. Damit erhöht sich die Anzahl der Überschussladung auf dem Tropfen, welche sich entsprechend der elektrischen Kräfte auf der Oberfläche verteilt (Abb. 2-15 mittleres Teilbild). Somit verändert sich der Einfluss des Tropfens auf das elektrische Feld.

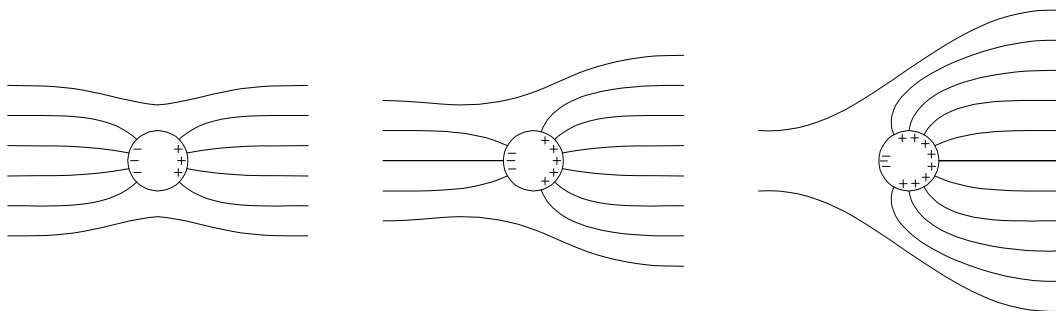


Abb. 2-15: Störung eines homogenen elektrischen Feldes durch die Anwesenheit eines sphärischen Dielektrikums ($\epsilon_r > 1$) mit unterschiedlichen Ladungszuständen (Bailey, 1988)

Mit steigender Tropfenladung wächst die coulombsche Wirkung auf herannahende Ionen, sie erfahren zusätzlich eine repulsive Kraft. Wenn die elektrostatische Abstoßung das Auftreffen von Ionen auf die Tropfenoberfläche verhindert, so hat dieser die Sättigungsladung erreicht (Abb. 2-15 rechtes Teilbild).

Die Ladung Q , welche ein sphärischer Tropfen innerhalb einer bestimmten Zeit t unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes der Stärke E_0 aufnimmt, wird durch folgender Gleichung beschrieben (Bailey, 1988):

$$Q = 4\pi r^2 \varepsilon_0 E_0 \left[\frac{3\varepsilon_r}{\varepsilon_r + 2} \right] \frac{t}{t + \tau}. \quad (2.35)$$

Die Halbwertszeit τ definiert den Zeitraum, welcher notwendig ist, um die Hälfte der maximal möglichen Ladung auf dem Tropfen zu deponieren:

$$\tau = \frac{4\varepsilon_0}{N_0 q_L \mu_L}. \quad (2.36)$$

Dabei wird die Dichte des Ionenflusses durch N_0 beschrieben. μ_L gibt die Ionenbeweglichkeit an und ist definiert als: $\mu_L = v_L/E$.

Vereinfacht ergibt sich für Flüssigkeiten mit einer hohen relativen Permittivität:

$$Q \approx 12\pi r^2 \varepsilon_0 E_0 \frac{t}{t + \tau}. \quad (2.37)$$

Zu diesen Flüssigkeiten zählen auch Wasser ($\varepsilon_r = 80,2$ bei einer Temperatur von 20°C) und wässrige Lösungen. Die maximale Ladung Q_0 , welche auf einem Tropfen deponiert werden kann ergibt sich somit näherungsweise zu:

$$Q_0 \approx 12\pi r^2 \varepsilon_0 E_0. \quad (2.38)$$

Die Höhe der Tropfenladung ist folglich nur von der Tropfengröße und der Feldstärke des elektrischen Feldes abhängig.

2.6.3.2 Aufladung von Tropfen im elektrischen Feld durch bipolare Ladungsträger

Technisch kann der Zustand einer Atmosphäre mit einem Übermaß an positiven und negativen Ionen geschaffen werden, indem die Masselektrode einer Koronaentladeeinheit durch eine zweite Metallspitze ersetzt wird. Durch die veränderte Form der auf Erdpotential befindlichen Elektrode entstehen an deren Spitze hohe Feldstärken, welche zur Ionisation führen (Rückionisation). Eine weitere

Möglichkeit besteht darin, diese Elektrode mit einer Hochspannung entgegen gesetzter Polarität zu belegen.

Der Aufladeprozess des Tropfens durch den Zufluss von Ladungsträgern einer Polarität, wie er im vorherigen Teilabschnitt beschrieben wurde, wird nun durch einen Neutralisationseffekt gehemmt, welcher durch den ebenfalls stattfindenden Zufluss von Ionen der anderen Polarität hervorgerufen wird. Letztlich wird der Ladungsträgerfluss zum Tropfens durch die Beweglichkeit (μ_+ bzw. μ_-) und die Dichte (N_+ bzw. N_-) der unterschiedlich geladenen Ionen (q_+ bzw. q_-) beeinflusst. Die Nettoladung des Tropfens ergibt sich aus der Differenz dieser beiden Zuflüsse. Es können also folgende Halbwertszeiten der Aufladung mit positiven („+“) bzw. negativen („-“) Ladungsträgern angegeben werden (Bailey, 1988):

$$\tau_+ = \frac{4\epsilon_0}{N_+ q_+ \mu_+} \quad \text{und} \quad \tau_- = \frac{4\epsilon_0}{N_- q_- \mu_-}. \quad (2.39)$$

Unter der Annahme, dass die Ionen nur einfach geladen sind, wird sich nach einer Zeitspanne von mehreren Halbwertszeiten τ die Tropfenladung Q_0^\pm einstellen:

$$Q_0^\pm = 4\pi r^2 \epsilon_0 E_0 \left[\frac{2(\epsilon_r - 1)}{\epsilon_r + 2} + 1 \right] \frac{1 - \sqrt{N_- \mu_- / N_+ \mu_+}}{1 + \sqrt{N_- \mu_- / N_+ \mu_+}}. \quad (2.40)$$

Durch die Vereinfachung für Flüssigkeiten mit hoher relativer Permittivität (siehe Gl. (2.37)) ergibt sich:

$$Q_0^\pm = Q_0 \frac{1 - \sqrt{N_- \mu_- / N_+ \mu_+}}{1 + \sqrt{N_- \mu_- / N_+ \mu_+}}. \quad (2.41)$$

Dabei nimmt das Verhältnis der Halbwertszeiten der Tropfenladung

$$\frac{\tau_+}{\tau_-} = \frac{N_- \mu_-}{N_+ \mu_+} \quad (2.42)$$

einen Wert zwischen 0 und 1 an. Das bedeutet in diesem Fall, dass die Halbwertszeit der Aufladung mit positiven Ladungsträgern kleiner sein muss als die für negative. Damit lässt sich die Veränderung der maximalen Tropfenladung zur Ladung im unipolaren Fall über das Verhältnis der Halbwertszeiten darstellen (siehe Abb. 2-16)

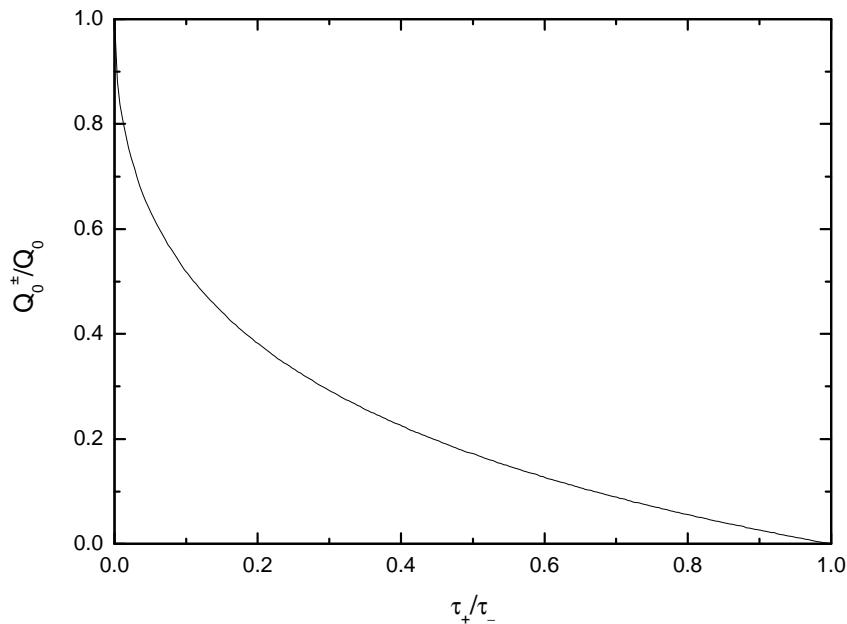


Abb. 2-16: Maximalladung eines Tropfens unter Einwirkung bipolarer Ladungsträger unterschiedlicher Konzentration

Bei Abwesenheit von negativen Ladungsträgern steigt deren Ladungshalbwertszeit bis ins Unendliche. Das Verhältnis τ_+/τ_- geht gegen Null und die Maximalladung Q_0^* auf dem Tropfen entspricht der im unipolaren Fall Q_0 (siehe hierzu Gl. (2.38)). Steht eine gewisse Anzahl an negativen Ladungsträgern zur Verfügung, so vergrößert sich das Halbwertszeitverhältnis und die maximal mögliche Tropfenladung sinkt. Benötigen negative wie auch positive Ladungsträger die gleiche Zeit, um eine bestimmte Tropfenladung zu erzeugen, so geht die effektive Tropfenladung gegen Null und der Tropfen erscheint nach außen hin neutral.

2.6.4 Tropfenaufladung bei technischen Prozessen

Die beschriebenen Prozesse (Abschnitte 2.6.1 bis 2.6.3), welche zur Aufladung von frei schwebenden Flüssigkeitstropfen mit einer Nettoladung führen, können in Verbindung mit der Tropfenerzeugung unter technischen Bedingungen kontrolliert ablaufen. Die Tropfenladung kann daher den verschiedenen Erfordernissen angepasst werden. Dabei ist es möglich, Verfahren der Tropfenaufladung und Tropfentladung zu kombinieren. Dazu gehören Lackier- und Druckverfahren sowie Bestäubungsverfahren (z.B. bei der Düngung von Pflanzen). In der Forschung werden die Vernebelung und die Auf- bzw. Entladung der Flüssigkeitstropfen zur

Erzeugung von definiert geladenen Aerosolen verwendet (Bailey, 1988; Lefebvre, 1989).

Neben der Aufladung von Tropfen unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes, soll an dieser Stelle ein Verfahren näher betrachtet werden, das unter dem Namen Elektrospray bekannt ist. Zu dieser etablierten Methode zur Erzeugung freier, geladener Flüssigkeitsvolumen existieren eine Vielzahl von Veröffentlichungen, welche zusammenfassend in (Bailey, 1988; Kasper, 1994; Grace, 1994; Cole, 1997) dargestellt sind. Das Elektrosprayverfahren ist für diese Arbeit nicht nur deshalb von Interesse, weil daraus frei schwebende, elektrisch geladene Tropfen resultieren, sondern auch weil es auch zum Verständnis der Ergebnisse beiträgt.

Zur Erzeugung von freien geladenen Tropfen mittels Elektrosprayverfahren befindet sich die zu zerstäubende Flüssigkeit in einer Kapillare (Abb. 2-17). Entsprechend der Oberflächenspannung der Flüssigkeit bildet sich am offenen Ende der Röhre ein Meniskus aus. Über das andere Ende kann die Kapillare mit der Flüssigkeit versorgt werden. Wird die elektrisch leitfähige Röhre mit einer elektrischen Spannung versehen, so bewegen sich die in der Flüssigkeit befindlichen Ladungsträger unter dem Einfluss des elektrischen Feldes. Im linken Teilbild der Abb. 2-17 ist dies für den Fall einer positiv geladenen Kapillare anhand von Pfeilen angedeutet. Demzufolge sind die positiven Ionen bestrebt, sich von der Kapillare zu entfernen und werden auch in den Meniskus hineingedrängt. Die negativen Ladungsträger hingegen werden zur Kapillarwand gezogen und entfernen sich somit von der Flüssigkeitsoberfläche. Die positiven Ionen an der Meniskusoberfläche erzeugen aufgrund der Coulombabstoßung eine Kraft, welche der aus der Oberflächenspannung resultierenden Kraft entgegengerichtet ist. Sind die Abstoßungskräfte ausreichend hoch, so vergrößert sich die Meniskusoberfläche und bildet einen Kegel aus. Ein unter diesen Umständen entstandener Flüssigkeitskegel wird als „Taylor cone“ bezeichnet und besitzt theoretisch einen Öffnungswinkel am Scheitel von $\theta = 98,6^\circ$ (Taylor, 1964).

Ist die angelegte Spannung genügend hoch, so bildet sich am Scheitelpunkt des Flüssigkeitskegels ein Jet aus, welcher im weiteren Verlauf in geladene Tropfen zerfällt. Dieses Verhalten wird als „cone-jet mode“ bezeichnet und ist im linken und rechten Teilbild der Abb. 2-17 dargestellt.

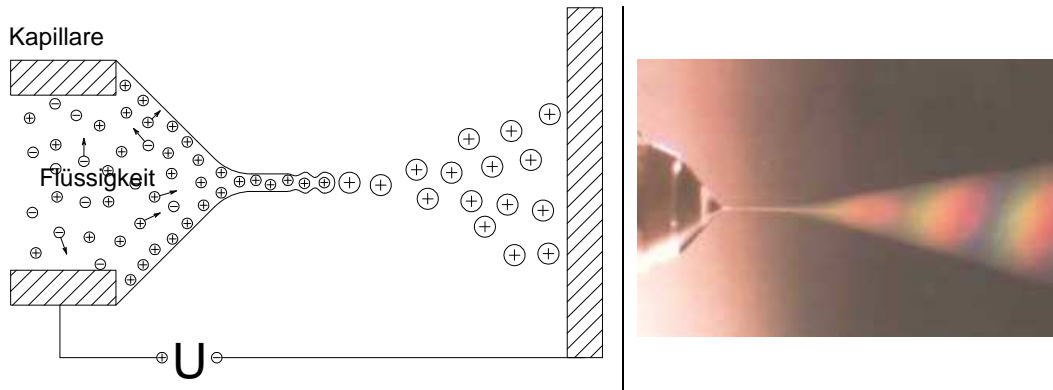


Abb. 2-17: Linkes Teilbild: Schematische Darstellung der Entstehung von freien geladenen Tropfen beim Elektrosprayverfahren (Abbildung nach (Cole, 1997; Dülcks, 1999)). Rechtes Teilbild: Fotografie eines „Taylor cone“ im „cone-jet mode“ (aus (de la Mora, 2007))

Die geladenen Tropfen werden aufgrund der Coulombkräfte in Richtung einer Elektrode beschleunigt, welche sich meist gegenüber der Kapillaröffnung befindet. Gleichzeitig stoßen sich die gleichnamig geladenen Tropfen ab, verteilen sich im Raum und bilden das sogenannte Elektrospray.

Die Größe und die Menge an Ladung der so entstanden Tropfen werden durch die intrinsischen Eigenschaften der verwendeten Flüssigkeit (Oberflächenspannung σ , Viskosität η , Dichte ρ , Leitfähigkeit λ , dielektrische Konstante ϵ_r) beeinflusst. Diese schlagen sich beispielsweise in der Flussrate V_f , mit welcher die Flüssigkeit zerstäubt wird, nieder. Es ergeben sich folgende empirisch ermittelte Zusammenhänge (de la Mora, 1994; Ganán-Calvo, 1997) für den elektrischen Strom I von der Kegelspitze zur Gegenelektrode, den Radius r und die Überschussladung Q der Tropfen:

$$I = f(\epsilon) \sqrt{\frac{\sigma V_f \lambda}{\epsilon_r}} \quad (2.43)$$

$$r = G(\epsilon) \sqrt[3]{\frac{V_f \epsilon_r \epsilon_0}{\lambda}} \quad (2.44)$$

$$Q = 0.7 \left(8\pi \sqrt{\epsilon_0 \sigma r^3} \right). \quad (2.45)$$

Die Funktionen $f(\epsilon)$ und $G(\epsilon)$ werden in der oben genannten Veröffentlichung definiert und können näherungsweise mit $f(\epsilon \geq 40) = 18$ und $G(\epsilon \geq 40) = 0.7$ ($\epsilon_{\text{Wasser}} = 80.1$) angegeben werden (de la Mora, 1996). Demzufolge ist es möglich, die Tropfengröße und den Stromfluss durch die Wahl einer geeigneten Flüssigkeit und deren Flussrate durch die Kapillare zu regulieren. Aus Gleichung (2.44) folgt außerdem, dass bei einer Erhöhung der Leitfähigkeit mit kleineren Tropfen zu rechnen ist.

Sobald sich Tropfen aus dem Jet des Taylor cone gebildet haben, beginnen sie zu verdampfen und bilden immer kleinere, geladene Tropfen, deren Oberflächenkrümmung letztendlich so hoch ist, dass Ionen von der Oberfläche verdampfen. Dieser Effekt wird beispielsweise bei der Massenspektroskopie und bei der Erzeugung einzelner freier Biomoleküle genutzt (Mann, 1990; Cole, 1997; Dülcks, 1999). Unter gewissen Umständen ist es sogar möglich, Ionen direkt von einem Taylor cone zu emittieren (de la Mora, 1992; Gamero-Castaño, 2000).

2.6.5 Tropfenaufladung in der Atmosphäre

Anders als bei den technischen Verfahren laufen die Prozesse in der Atmosphäre nicht unter kontrollierten Bedingungen ab. So sind die Tropfenerzeugung und deren Aufladung bzw. Entladung mit komplexen und umfangreichen Abläufen verbunden. Eine Art der Tropfenerzeugung, welche sich in der Nähe der Erdoberfläche ereignet, wurde bereits im Abschnitt 2.6.1 näher erläutert. Dabei entstehen durch Abschnürung von Teilen eines Flüssigkeitsvolumens neue Tropfen. Ähnliche Abläufe der Tropfengenerierung lassen sich auf viele Bereiche in der Natur projizieren.

Die entstehenden Tropfen ändern ihre Größe, da sie aufgrund der niedrigen Luftfeuchte in Erdnähe (meist kleiner als 100%) verdampfen. So entstehen, wenn die Tropfenerzeugung aus Meerwasser erfolgt, je nach Luftfeuchte stark konzentrierte wässrige Lösungen aus Seesalz, ein fester Seesalzmischkristall oder eine Mischung aus den eben genannten Möglichkeiten. Tropfen aus Süßwasser beinhalten üblicherweise keine so hohe Konzentration an Salzen, dementsprechend fallen die Volumina der eingedampften Tropfen oder Kristalle kleiner aus (Roedel, 2000).

Diese festen und flüssigen Partikel werden als Aerosole bezeichnet und durch Aufwinde in Atmosphärenschichten getragen, wo sie wieder als Kondensationskeime für Wolkentropfen dienen können. Dabei tragen diese Partikel und Tropfen die eventuell noch auf ihnen befindliche Überschussladung mit sich.

Eines der eindrucksvollsten Phänomene in der Atmosphäre, an welchen freischwebende, geladene Flüssigkeitstropfen beteiligt sind, stellen Gewitterwolken dar. Bei der Entstehung von Gewitterwolken werden innerhalb kürzester Zeit (ca. 30min) Raumladungszonen ausgebildet, welche elektrische Felder in der Größenordnung von $100\text{kV}/\text{m}$ bis $400\text{kV}/\text{m}$ erzeugen (MacGorman, 1998). Die Überschussladung auf den festen bzw. flüssigen Wolkenpartikeln liegt dabei in der Größenordnung von Picocoulomb (Takahashi, 1973). Um solche hohen Felder bzw. Ladungen zu erreichen, sind sowohl makroskopische als auch mikroskopische Vorgänge der Ladungstrennung nötig (Pruppacher, 1997).

Die Effekte, welche zu geladenen Partikeln innerhalb einer Gewitterwolke führen, sind noch nicht vollständig geklärt. Eine Zusammenfassung der möglichen Prozesse findet sich in (MacGorman, 1998) und sehr umfangreich in (Pruppacher, 1997). Es sollen hier nicht nur die Prozesse betrachtet werden, welche zur Aufladung von flüssigen atmosphärischen Tropfen führen, sondern auch jene, die feste geladene Partikel hervorbringen. Dabei ist davon auszugehen, dass auch jene durch den Schmelzprozess in die flüssige Phase übergehen können und geladene Tropfen erzeugen.

Neben der Aufladung der Wolkenpartikel, seien sie nun fest und/oder flüssig, durch die Ladungsträgerdiffusion (siehe Abschnitt 2.6.3.1) wirken sich in Wolken vorwiegend Auflademechanismen durch Fremdladungsträger aus, welche von elektrischen Feldern beeinflusst werden (siehe hierzu 2.6.3). Bei einer vorerst ungeladenen Wolke ist anfänglich das natürliche elektrische Feld der Erde ausschlaggebend. Dieses erzeugt eine Polarisation des Tropfens derart, dass die untere Halbkugel bzw. der untere Teil des Partikels eine positive Oberflächenladung zeigt, wohingegen der obere Teil eine negativ geladene Oberfläche aufweist. Haben sich Raumladungszonen in der Wolke ausgebildet, so wird das betrachtete Partikel entsprechend diesen elektrischen Feldern polarisiert. Durch die Polarisation ist es dem Partikel möglich, selektiv freie Ladungsträger einer Spezies aufzunehmen. Dabei haben neben der Größe des elektrischen Feldes auch die Geschwindigkeit und die Richtung der Partikel und freien Ladungsträger Einfluss. Auf die Relativbewegung der Stoßpartner wirken zusätzlich die Gravitationskraft und der Luftwiderstand.

Ausgehend vom Schönwetterfeld der Erde erfahren freie positive Ladungsträger eine elektrische Kraft in Richtung der Erdoberfläche, negativ geladene Partikel eine entsprechend entgegengesetzt gerichtete. Ein fallendes, polarisiertes Wolkenpartikel nimmt an seiner Unterseite negative Ladungen auf (Abb. 2-18 (a)). Entsprechend seiner Geschwindigkeit gegenüber den positiven freien Ladungen werden diese von der Unterseite abgestoßen, wenn das Partikel schneller ist als die Ionen (Abb. 2-18 (a), linkes Teilbild) oder von der Oberseite aufgenommen, wenn die Ionen schneller als das Wolkenpartikel sind (Abb. 2-18 (a), rechtes Teilbild). Die maximale Überschussladung, welche sich dabei auf einem Wolkenpartikel ansammeln kann, ist näherungsweise durch Gl. 2.38 zu berechnen (siehe Abschnitte 2.6.3.1 und 2.6.3.2).

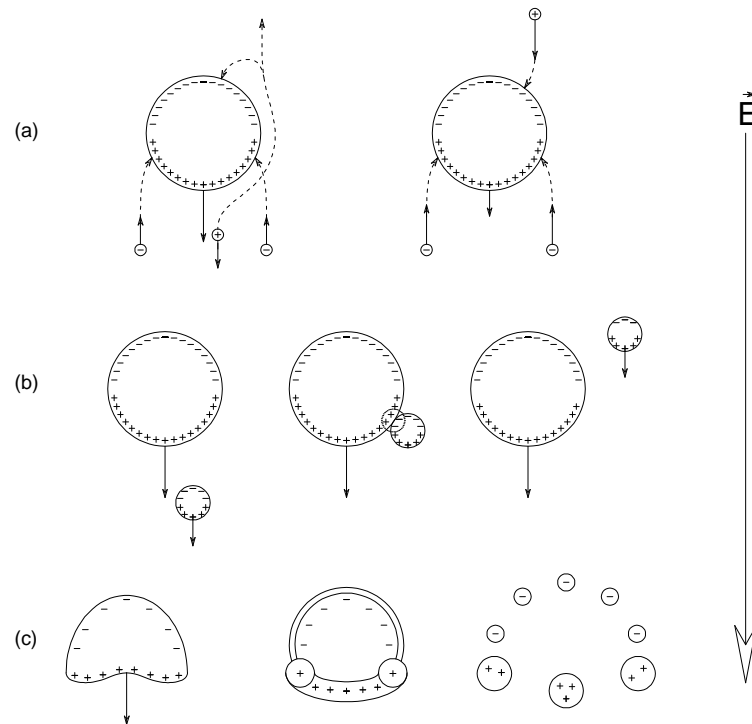


Abb. 2-18: Exemplarische Mechanismen, welche zur Überschussladung auf polarisierten Wolkenpartikeln führen. Die Richtung des elektrischen Feldes ist rechts angegeben. Durchgezogene Pfeile geben den Betrag der Geschwindigkeit und die Richtung der Bewegung an. (a) Aufnahme von freien Ladungsträgern (die unterbrochenen Linien geben den Weg der Ladungsträger vor), (b) Kollision unterschiedlich großer Wolkenpartikel, (c) Zerfall von flüssigen Wolkentropfen

Ein weiterer Mechanismus, welcher zur Aufladung von Wolkenpartikeln führt, folgt aus der Kollision von polarisierten Partikeln, ohne dass es zur Vereinigung kommt. Dies kann beispielsweise im Schönwetterfeld der Erde durch die verschiedenen Sinkgeschwindigkeiten geschehen (Abb. 2-18 (b), linkes Teilbild). Bei einem kurzen Kontakt zwischen Unter- und Oberseite zweier unterschiedlich schneller Wolkenpartikel (Abb. 2-18 (b), mittleres Teilbild) kommt es zum Ladungstransfer. Nachdem sich die beiden Partikel wieder voneinander getrennt haben, erhält der größere eine negative und der kleinere eine positive Nettoladung aus diesem Austausch (Abb. 2-18 (b), rechtes Teilbild). Die Höhe der transportierten Ladung ist im wesentlichen abhängig von der zeitlichen Dauer des Kontaktes, der Feldstärke des äußeren Feldes, dem Kontaktwinkel bezüglich des E-Feldes, der Nettoladung der beteiligten Partikel vor dem Zusammenstoß und ihrer Größe. Derartige Kollisionen sind zwischen flüssigen, festen sowie flüssigen und festen Partikeln möglich.

Eine Ladungstrennung und die Erzeugung von Partikeln mit Überschussladung wird außerdem erreicht, indem flüssige Wolkentropfen zum Beispiel durch hohe Sinkgeschwindigkeiten in mehrere Tropfen zerfallen. Typischerweise erfolgt dies

durch die Umformung des Tropfens in ein fallschirmartiges Gebilde (Abb. 2-18 (c), linkes und mittleres Teilbild), mit einem dünnen Häutchen an der Oberseite und einem massiveren Ring an der Unterseite. Bei zu starker Belastung reißt der deformierte Tropfen auseinander (Zilch, 2008). Die Polarisationswirkung des äußeren elektrischen Felds sorgt dafür, dass die entstehenden Tochtertropfen gemäß ihrem Entstehungsort eine entsprechende Überschussladung tragen (Abb. 2-18 (c), rechtes Teilbild).

Neben den eben beschriebenen Prozessen gibt es eine Vielzahl von Vorgängen, welche zur Aufladung von Wolkenpartikeln führen, jedoch nicht einer Polarisation des Partikels oder eines polarisierenden elektrischen Feldes bedürfen.

Als wichtigster Prozess ist hier der so genannte Graupel-Eis-Mechanismus zu nennen. Dieser wird als einer der bedeutendsten Mechanismen für die Ladungstrennung und Partikelaufladung innerhalb einer Gewitterwolke eingestuft (Pruppacher, 1997). Dabei kommt es zur Kollision von Graupel mit vergleichsweise kleinen Eispartikeln in einer Atmosphäre (Abb. 2-19 (a)), welche mit unterkühlten flüssigen Wolkenpartikeln angefüllt ist (Rakov, 2005). Fallen die Graupelkörner innerhalb einer Wolke aufgrund der Gravitationskraft nach unten, so kollidieren sie mit unterkühlten Wolkentropfen, welche beim Kontakt gefrieren und am Graupelkorn haften bleiben (Reifung) (Abb. 2-19 (a), linkes Teilbild). Kollidiert ein Graupelkorn mit einem Eiskristall, so kommt es zum Ladungstransfer. Die Polarität und die Höhe der übertragenen Ladung wird im wesentlichen von der Temperatur, aber auch vom Wassergehalt der Wolke, der Kollisionsgeschwindigkeit, der Eiskristallgröße, dem Größenspektrum der unterkühlten Wolkentropfen und chemischen Verunreinigungen im Wasser beeinflusst. Eine mögliche Erklärung für die Ladungstrennung liefert die unterschiedliche Ladungsträgerbeweglichkeit von Ionen (z.B. H_3O^+ und OH) im Kristallgitter von Wassereis und deren Temperaturabhängigkeit (Thermoelektrischer Effekt) (Abb. 2-19 (a), mittleres Teilbild). Deshalb kommt es bei der Kollision von Wolkenpartikeln unterschiedlicher Temperatur zu einem ungleich starken Fluss von Ladungsträgern innerhalb der zeitlich begrenzten Kontaktphase. Es ist anzunehmen, dass die Graupelkörner aufgrund der beim Gefrieren der unterkühlten Wolkentropfen an ihrer Oberfläche freiwerdenden Kristallisationsenergie wärmer sind als die Eiskristalle, mit welchen sie kollidieren. Die Graupelkörner erhalten damit einen Überschuss an negativen Ladungsträgern, die Eiskristalle hingegen nehmen positive Ladung auf (Abb. 2-19 (a), rechtes Teilbild).

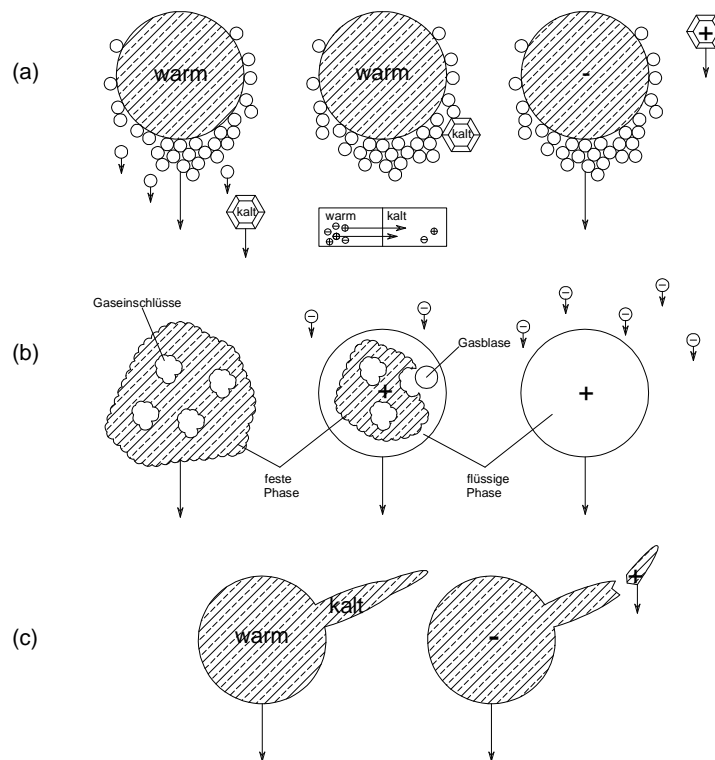


Abb. 2-19: Exemplarische Mechanismen zur Erzeugung von Überschussladungen auf Wolkenpartikel, welche kein elektrisches Feld voraussetzen. (a) Aufladung durch den thermoelektrischen Effekt beim Graupel-Eis-Kontakt; (b) Aufladung beim Übergang in die flüssige Phase; (c) Aufladung beim Übergang in die feste Phase

Eine Ladungstrennung kann ebenfalls beim Gefrieren und Tauen von Wolkenpartikeln beobachtet werden. Bei der Verflüssigung von Eis- oder Graupelpartikeln bildet sich vorerst eine Flüssigkeitshülle aus der getauten Substanz um den schrumpfenden Kristall. Durch den Schmelzprozess werden eventuell eingeschlossene Gase freigesetzt und gelangen als Blase durch die Flüssigkeitshülle wieder in die Atmosphäre (Abb. 2-19 (b), linkes und mittleres Teilbild). Beim Aufplatzen der Blase an der Tropfenoberfläche kommt es zu den im Abschnitt 2.6.1 beschriebenen Effekten und somit zur Ladungstrennung. Experimentell konnte nachgewiesen werden, dass die dabei entstehenden Tochterpartikel eine negative Nettoladung tragen (Abb. 2-19 (b), rechtes Teilbild) (Pruppacher, 1997).

Beim Übergang von Wolkentropfen in die feste Phase kommt es zur Ausbildung von Spitzen am Partikel, welche schneller abkühlen als der noch vom Gefrierprozess erwärmte Hauptteil (Abb. 2-19 (c), linkes Teilbild). Durch den thermoelektrischen Effekt findet eine Ladungstrennung im Partikel statt. Wird die Spitze durch äußere Einflüsse separiert, so trägt sie eine positive Nettoladung mit sich und hinterlässt eine negative Überschussladung (Abb. 2-19 (b), rechtes Teilbild).

2.7 Verdampfung geladener Flüssigkeitstropfen

Sowohl bei technischen Verfahren als auch bei natürlichen Vorgängen der Tropfenerzeugung ist deren Größenordnung weit gefächert und reicht vom Nanometerbereich bis hin zu einigen Millimetern. Nach der Entstehung befinden sich die Tropfen vorerst freischwebend in der Atmosphäre. Solange diese nicht mit der Gasphase der entsprechenden Flüssigkeit, sei es nun Wasser, eine wässrige Lösung oder eine andere Flüssigkeit gesättigt ist, wird der Tropfen nach seiner Entstehung verdampfen. Dies soll in den nachfolgenden Abschnitten näher betrachtet werden.

Der Prozess des Übergangs einer Flüssigkeit in ihre gasförmige Phase wird als Verdampfung bezeichnet. Es treten dabei mehr Moleküle der Flüssigkeit pro Zeiteinheit durch die Oberfläche aus, als aufgenommen werden. Dadurch reichert sich der Raum über der kondensierten Phase mit deren Molekülen an. Ein Maß für die Menge an Molekülen der Flüssigkeit in der Gasphase ist der Dampfdruck.

Eine Flüssigkeit verdampft so lange, bis der Dampfdruck jenseits ihrer Oberfläche gesättigt ist. Der dazugehörige Dampfdruck wird als Sättigungsdampfdruck bezeichnet. Ist dieser erreicht, treten pro Zeiteinheit dieselbe Anzahl an Flüssigkeitsmolekülen aus der Flüssigkeit heraus wie zurückdiffundieren.

Ein frei schwebender Tropfen wird, solange der Dampfdruck über seiner Oberfläche kleiner ist als der Sättigungsdampfdruck, innerhalb einer gewissen Zeit verdampfen. Befindet sich Ladung in Form von Ionen gleicher Polarität auf der Oberfläche, so sind diese aufgrund ihrer Dipol-Ion-Bindung zu den neutralen, aber polarisierten Molekülen stärker an die Flüssigkeit gebunden. Damit ist die Austrittsarbeit erhöht. Dies verhindert bis zu einer gewissen Ladungsdichte auf der Oberfläche, dass Ionen in die Gasphase übergehen. Es verdampfen demnach überwiegend neutrale Moleküle. Erreicht die Ladungsdichte auf der Oberfläche einen Wert, an welchem die abstoßende Wirkung der gleichnamig geladenen Ionen aufgrund der Coulombkraft die anziehende Wirkung der Dipol-Ionen-Bindung überschreitet, so kommt es zur Emission von Ionen aus der Oberfläche. Dafür sind Feldstärken im Bereich von 1 bis 3 V/nm (Iribarne, 1976; Thomson, 1979; Loscertales, 1995; Hirabayashi, 1998; Grigor'ev, 2001) notwendig. Die Höhe der benötigten Feldstärke ist von der Art der Flüssigkeitsmoleküle abhängig, jedoch fällt in den eben erwähnten Wertebereich eine Vielzahl an wässrigen Lösungen. Die Feldstärke E_o auf der Oberfläche eines sphärischen Tropfens errechnet sich aus:

$$E_o = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r^2}. \quad (2.46)$$

Die Höhe der Überschussladung, welche ein stabiler Tropfen bei gegebenem Radius maximal tragen kann, ist durch das Rayleighlimit gegeben (vgl. Gleichung (2.20)):

$$Q \leq \sqrt{64\pi^2 \epsilon_0 \sigma r^3} . \quad (2.47)$$

Mit Gleichung (2.46) kann die obere Grenze der elektrischen Feldstärke auf der Oberfläche eines Tropfens abgeschätzt werden:

$$E_o^2 \leq \frac{4\sigma}{\epsilon_0 r} . \quad (2.48)$$

Mit der Feldstärke, welche für die Emission von Ionen nötig ist, lässt sich nun der Radius abschätzen, bei dem die Ionenverdampfung von einem stabilen geladenen Tropfen einsetzt. Mit der Oberflächenspannung von Wasser ($\sigma = 72.75 \text{ mN/m}$ bei 20°C) ergeben sich Maximalradien von ca. $r = 40 \text{ nm}$. Beim Verdampfen von Tropfen bis zu dieser Größe kann demnach der Effekt der Ionenemission vernachlässigt werden.

In einem bestimmten Bereich der Oberflächenladungsdichte kann diese merklichen Einfluss auf die Austrittsarbeit der neutralen Moleküle haben. Dabei spielen deren Polarisierbarkeit und ihr Dipolmoment eine Rolle.

Das Verdampfen von Tropfen ins Vakuum bzw. unter Vorhandensein einer umgebenden Atmosphäre sowie der Einfluss einer Überschussladung auf der Oberfläche soll in den Abschnitten 2.7.1 bis 2.7.4 behandelt werden. Dabei wird den Überlegungen, welche sich in (Hübner, 1997), (Krämer, 1998) und (Duft, 1999) finden, gefolgt.

2.7.1 Verdampfung ins Vakuum

Die Verdampfungsrate k eines Tropfens einer reinen Flüssigkeit gibt an, wie sich die Teilchenanzahl N mit der Zeit t ändert. Da der Austausch von Molekülen nur über die Grenzfläche der Flüssigkeit zur Umgebung geschehen kann, ist die Anzahl der verdampfenden Teilchen proportional zur Oberfläche A des Tropfens.

$$k = \frac{dN}{dt} = c(T) \cdot A \quad (2.49)$$

Dabei ist $c(T)$ eine temperaturabhängige Proportionalitätskonstante.

Die Anzahl der Moleküle in einem sphärischen Tropfen lässt sich unter Zuhilfenahme der Dichte ρ und der Molekülmasse m_0 wie folgt ausdrücken:

$$N = \frac{4\pi r^3 \rho}{3m_0}. \quad (2.50)$$

Mit

$$dN = \frac{4\pi r^2 \rho}{m_0} dr = \frac{A\rho}{m_0} dr \quad (2.51)$$

und Gleichung (2.49) kann die Anzahl der verdampfenden Moleküle über den Radius ausgedrückt werden:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{m_0 c(T)}{\rho} = c'(T). \quad (2.52)$$

Hieraus wird ersichtlich, dass der Radius eines in das Vakuum verdampfenden sphärischen Tropfens linear mit der Zeit abnimmt (Richardson, 1989).

2.7.2 Verdampfung in einer Atmosphäre

Ist ein Tropfen einer reinen Flüssigkeit einer Atmosphäre ausgesetzt, müssen zusätzliche Bedingungen für das Verdampfen berücksichtigt werden. Da auf den Tropfen und das abgedampfte Teilchen der Luftdruck wirkt, besteht die Wahrscheinlichkeit, dass das Molekül in den Tropfen zurückdiffundiert. (Die Wahrscheinlichkeit hängt dabei von der mittleren freien Weglänge des verdampften Moleküls und der Tropfengröße ab. Die mittlere freie Weglänge von Teilchen in einer Atmosphäre ist von dem dort herrschenden Druck abhängig.) Für die Radiusänderung lässt sich schreiben (Fuchs 1959):

$$\frac{d(r^2)}{dt} = c''(T). \quad (2.53)$$

Es gilt (Shulman, 1997):

$$r^2 = r_0^2 - S_{ij} \cdot t. \quad (2.54)$$

Der quadrierte Tropfenradius nimmt mit der Zeit linear ab, wobei der Tropfen zum Zeitpunkt $t = 0$ den Radius r_0 besitzt. S_{ij} wird als Verdampfungskonstante bezeichnet und gilt für das Verdampfen der Spezies i vom Tropfen in die Atmosphäre j . Sie repräsentiert den Anstieg der Verdampfungsgeraden und ergibt sich aus:

$$S_{ij} = \left(\frac{2D_{ij}M_i}{\rho_i R} \right) \left(\frac{P_i^a}{T_a} - \frac{P_i^\infty}{T_\infty} \right). \quad (2.55)$$

Dabei bezeichnet D_{ij} den Diffusionskoeffizienten der verdampfenden Spezies i in der Umgebung j , M_i die molare Masse und ρ_i die Dichte von i . Der Dampfdruck und die Temperatur des Stoffes i unmittelbar über der Tropfenoberfläche bzw. im Unendlichen wird durch P_i^a und T_a bzw. P_i^∞ und T_∞ beschrieben.

2.7.3 Verdampfung geladener Tropfen

Für das Verdampfen eines Tropfens ab einem Durchmesser von einigen Nanometern kann die Verdampfungsrate laut (Frauendorf, 1995) mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{dN}{dt} = k = \frac{m_0 r^2 T^2 k_B^2}{\pi \hbar^3} e^{\frac{\mu}{T k_B}}. \quad (2.56)$$

r ist der Tropfenradius, k_B die Boltzmannkonstante und \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum. Die Formel für die Verdampfungsrate ist außerdem um einen Faktor erweitert, welcher das Chemische Potential μ enthält. Dieses ergibt sich aus der Differentiation der Freien Energie $F(T, N)$ nach der Teilchenanzahl N :

$$\mu = \frac{\partial F(T, N)}{\partial N}. \quad (2.57)$$

Die Freie Energie eines geladenen Tropfens setzt sich wie folgt zusammen:

$$F = \mu_\infty N + F_S + F_C + F_{Dipol} + F_{Polar}. \quad (2.58)$$

Das Formelzeichen μ_∞ beschreibt den Grenzwert des chemischen Potentials für Systeme mit großen Teilchenzahlen unter Druckgleichgewicht, F_S und F_C stellen die Beiträge der Oberfläche und der Überschussladung dar. Weiterhin werden die Polarisierbarkeit α und das Dipolmoment P der Flüssigkeitsmoleküle berücksichtigt (F_{Polar} bzw. F_{Dipol}).

$$F = \mu_\infty N + 4\pi\sigma r_s^2 N^{2/3} + \frac{Q^2}{8\pi\epsilon_0 r_s} N^{-1/3} - \frac{3QP}{4\pi\epsilon_0 r_s^2} N^{1/3} + \frac{3\alpha Q^2}{8\pi\epsilon_0 r_s^4} N^{-1/3}. \quad (2.59)$$

Der Tropfenradius r wird nun durch den Wiegner-Seits-Radius r_s ausgedrückt, welcher den mittleren Molekülradius in der Flüssigkeit widerspiegelt. r errechnet sich dann mit $r = r_s N^{1/3}$.

Durch ableiten von F nach der Teilchenzahl N und dem Einführen der Vereinfachungen

$$\begin{aligned} x &= \frac{8}{3} \pi \sigma r_s^2 \\ y &= \frac{Q^2 (r_s^3 + 3\alpha)}{24\pi\epsilon_0 r_s^4} \\ z &= \frac{QP}{4\pi\epsilon_0 r_s^2} \\ u &= \frac{r_s^2 m \Gamma^2 k_B^2}{\pi \hbar^3} e^{\frac{\mu_\infty}{k_B T}} \end{aligned} \quad (2.60)$$

ergibt sich für die Verdampfungsrate:

$$k = u \cdot N^{2/3} \cdot e^{\frac{xN^{-1/3} - yN^{-4/3} - zN^{-2/3}}{k_B T}}. \quad (2.61)$$

Die Teilchenanzahl folgt aus der Integration der Verdampfungsrate. In Abb. 2-20 ist der durch numerische Integration berechnete Verlauf der Verdampfungskurven für Tropfen mit unterschiedlichen Anfangsladungen dargestellt. Für hinreichend große Tropfen zeigt sich der für das Verdampfen ins Vakuum vorhergesagte lineare Zusammenhang zwischen Radius und Zeit. Durch den Einfluss der Oberflächenladung ändert sich das Verdampfungsverhalten bei genügend kleinen Tropfen.

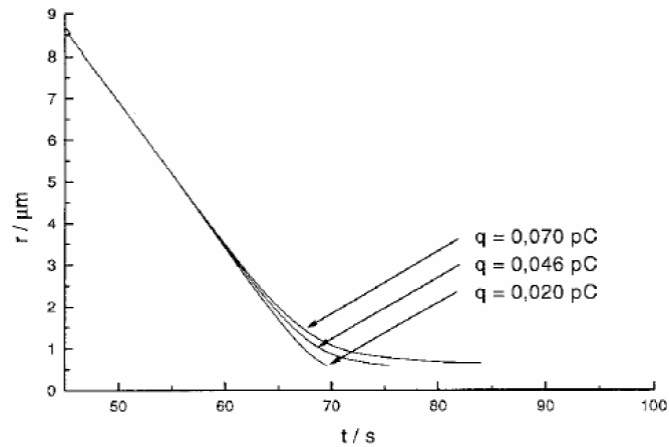


Abb. 2-20: Numerisch berechnete Verdampfungskurven für das Verdampfen unterschiedlich stark geladener Tropfen ins Vakuum (Hübner, 1997).

Ein experimentelles Ergebnis zum Verdampfen von Ethylenglykoltropfen in einer Atmosphäre ist in Abb. 2-21 gezeigt. Hier lässt sich die theoretisch beschriebene, lineare Abnahme des Radiusquadrates mit der Zeit für entsprechend kleine Ladungsdichten verfolgen.

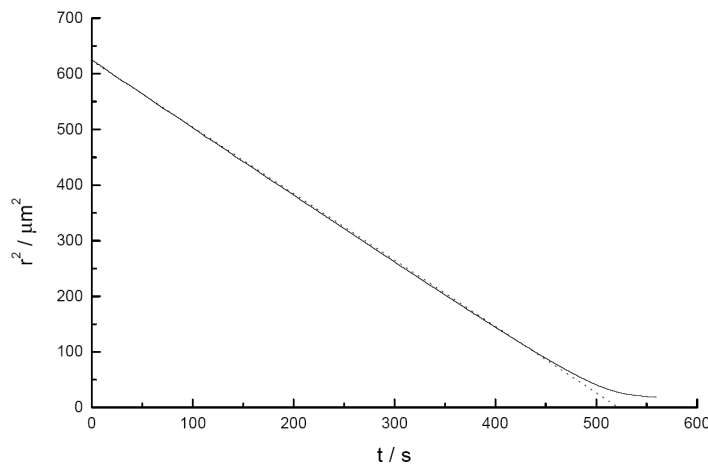


Abb. 2-21: Das Radiusquadrat eines verdampfenden Ethylenglykoltropfens in Abhängigkeit von der Zeit. Anfangsradius ca. $80 \mu\text{m}$; Anfangsladung ca. $-0,57 \text{ pC}$ (gezeigt ist die Verdampfungskurve ab einem Radius von $r = 25 \mu$) (Krämer, 1998)

Für erhöhte Ladungsdichten zeigt sich eine Verringerung der Verdampfungsgeschwindigkeit, welche auf den Einfluss der Ladung zurückzuführen ist. Im Vergleich zum Verdampfen ins Vakuum (Abb. 2-21) beeinflusst die Ladung schon bei größeren Tropfenradien das Verdampfungsverhalten. Die Auswirkung der Ladung vergrößert sich demnach durch das Vorhandensein einer Atmosphäre.

Die experimentelle Bestätigung der Abhängigkeit des Radiusquadrates beim Verdampfen in eine Atmosphäre findet sich beispielsweise in (Roulleau, 1972; Davis, 1994; Feng & Agnes, 2000; Feng, 2001; Grimm, 2002; Smith, 2002).

2.7.4 Verdampfung von wässrigen Lösungen in einer Atmosphäre

Das Verdampfen von Tropfen aus zwei- oder mehrkomponentigen Lösungen unterscheidet sich von dem reiner Flüssigkeiten. Grund hierfür ist die Abhängigkeit des Sättigungsdampfdrucks über der Tropfenoberfläche von der Konzentration der Tropfenlösung. Die näheren Zusammenhänge sollen hier an wässrigen Lösungen von Natriumchlorid diskutiert werden.

Da Natriumchlorid in wässriger Lösung vollständig dissoziiert (siehe Abschnitt 2.4.1), kann davon ausgegangen werden, dass ausschließlich Wassermoleküle von der Tropfenoberfläche verdampfen (siehe Abschnitt 2.7). Der Sättigungsdampfdruck von Wasser über wässrigen Lösungen ($P_{\text{Lösung}}$) wird durch das Raoult'sche Gesetz (Atkins, 1999) beschrieben. Für stark verdünnte Lösungen ist der Dampfdruck demnach nicht von den chemischen Eigenschaften des gelösten Stoffes, sondern von dessen Stoffmengenkonzentration n abhängig. Für eine wässrige Lösung von Natriumchlorid gilt daher:

$$P_{\text{Lösung}} = \frac{n_{\text{Wasser}}}{n_{\text{Wasser}} + n_{\text{NaCl}}} P_{\text{Wasser}} \quad \text{für} \quad \frac{n_{\text{NaCl}}}{n_{\text{Wasser}} + n_{\text{NaCl}}} \ll 1. \quad (2.62)$$

Beim Verdampfen steigt die Konzentration der nichtflüchtigen Spezies (NaCl) im Tropfen an und der Wassersättigungsdampfdruck des Lösungstropfens sinkt. Das Verdampfen eines Lösungstropfens kann daher nicht wie bei reinen Flüssigkeiten durch eine Gerade (Gleichung (2.39)) beschrieben werden. Vielmehr ist der Anstieg der Verdampfungskurve des Lösungstropfens von dessen Stoffmengenkonzentration abhängig:

$$r^2 = r_0^2 - S_{\text{H}_2\text{O}/\text{Luft}} \left(\frac{n_{\text{Wasser}}}{n_{\text{Wasser}} + n_{\text{NaCl}}} \right) \cdot t. \quad (2.63)$$

Der Wasserdampfdruck an der Tropfenoberfläche wird durch Konzentrationserhöhung im kleiner werdenden Tropfen so lange erniedrigt, bis dieser mit dem Wasserdampfdruck in der Atmosphäre übereinstimmt. Ist dies der Fall, verdampft der Tropfen nicht weiter und behält seine Größe bei, solange sich der Dampfdruck von Wasser in der Atmosphäre nicht verändert.

Unterschreitet der Dampfdruck in der Tropfenumgebung den Dampfdruck einer gesättigten Natriumchloridlösung, so geht, bei Anwesenheit von entsprechenden Kristallisationskeimen, das Natriumchlorid durch eine Phasenumwandlung in die

thermodynamisch stabile feste Phase über. Das gesamte Wasser verdampft vom Tropfen und hinterlässt einen Natriumchloridkristall.

2.8 Coulombinstabilität

Die in diesem Abschnitt dargestellten experimentellen und theoretischen Untersuchungen beschäftigen sich mit dem Verhalten von geladenen Flüssigkeitstropfen, welche durch Verdampfung, also dem Verlust von Materie bei konstanter Überschussladung, die Grenze ihrer Stabilität erreichen. Der damit einhergehende ladungsbedingte Zerfallsprozess der Flüssigkeitsvolumina wird mit dem Begriff Coulombinstabilität bezeichnet. Dieser soll dadurch von anderen ladungsbedingten Degenerationen von Flüssigkeitstropfen abgegrenzt werden. Hierunter zählen beispielsweise das zusätzliche Aufbringen von Überschussladungen auf den betrachteten Tropfen (siehe Abschnitt 2.6.3), wodurch auch bei konstantem Volumen die Stabilitätsgrenze erreicht werden kann. Eine weitere Möglichkeit bietet der Einsatz von elektrischen Feldern. Diese führen zur Separation der unterschiedlichen Ladungen im Tropfen und bei entsprechender Feldstärke zum Zerfall des betrachteten Flüssigkeitsvolumens (Hager, 1994; Hager, 1994 a; Grimm, 2003; Grimm, 2005). Bei dieser Methode muss der betrachtete Tropfen nicht zwingend mit einer Nettoladung versehen sein. Es ist jedoch notwendig, dass dieser frei bewegliche Ladungsträger aufweist.

In der Natur kommt es ständig zur Neubildung und zum Verdampfen von Tropfen. Ob diese geladen sind und ob die Überschussladung auf deren Oberfläche ausreicht, um bei einer Verdampfung die von Rayleigh beschriebene Stabilitätsgrenze zu erreichen, wird von mehreren Faktoren beeinflusst (Abschnitte 2.5 und 2.6). In Gewitterwolken erreichen die Wolkenpartikel eine vergleichsweise hohe Nettoladung (Takahashi, 1973; Bourdeau, 1989). Kommt es zum Verdampfen von flüssigen oder teilweise flüssigen Partikeln an den Rändern von Gewitterwolken, so erreichen diese sphärischen Partikel entsprechend ihrer Überschussladung und chemischen Zusammensetzung bei einer bestimmten Größe die Grenze ihrer Stabilität (Brazier-Smith, 1971; Dawson, 1973; Pruppacher, 1997; MacGorman, 1998). In Abb. 2-22 ist die theoretisch notwendige Nettoladung eines Tropfens mit einer Fissilität von $X = 1$ gegenüber seiner Größe dargestellt. Beispielsweise weist ein Wolkentropfen aus reinem Wasser mit einem Radius von $50 \mu\text{m}$ und einer Überschussladung von $Q = 7,27 \text{ pC}$ bei einer Temperatur von 0°C ($\sigma = 75,64 \text{ mN/m}$ (Lide, 2001)) gemäß Gleichung (2.20) eine Fissilität von $X = 1$ auf. Dies entspricht einer Anzahl von ca. $5 \cdot 10^7$ Elementarladungen. Unter der Annahme, dass die Ionen, welche als Überschussladung fungieren, einfach geladen sind, stellen diese eine relativ geringe Anzahl von Ladungsträgern im Vergleich zur Gesamtzahl von Wassermolekülen an

der Oberfläche (ca. $3,5 \cdot 10^{11}$) dar. Damit ist im Mittel nur jedes 7000ste Teilchen an der Grenzfläche zur Luft ein Ladungsträger.

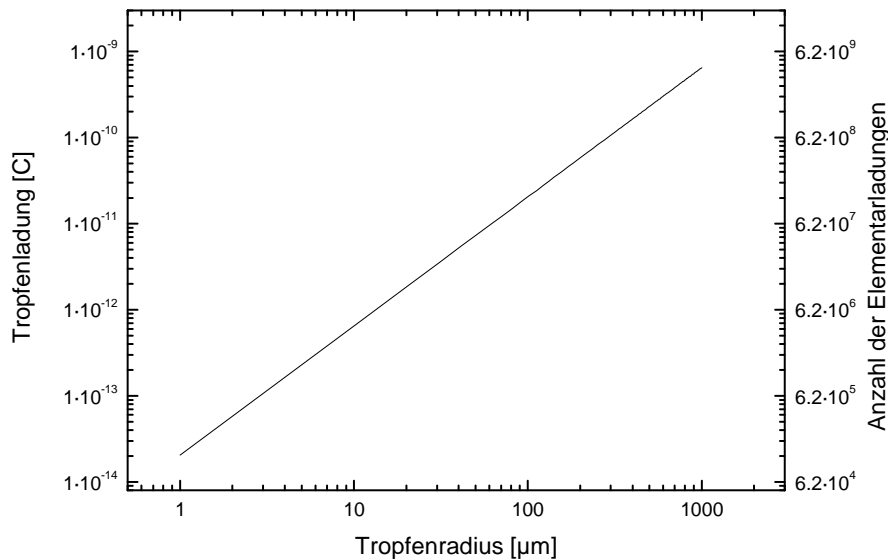


Abb. 2-22: Theoretische Obergrenze der möglichen Überschussladung auf einem Wassertropfen bei 0°C in Abhängigkeit der Tropfengröße

Lord Rayleigh legte nicht nur den theoretischen Grundstock für die als Rayleighlimit bekannte Stabilitätsgrenze, sondern stellte darüber hinaus Vermutungen an, wie sich Tropfen mit einer Fissilität jenseits von Eins verhalten würden. Mit dem Satz „Under these circumstances the liquid is thrown out in fine jets, whose fineness however, has a limit.“ (Rayleigh, 1882) gab er im Jahre 1882 den Anstoß für eine Reihe von experimentellen und theoretischen Untersuchungen, welche sich mit der Stabilität und Instabilität von frei schwebenden, geladenen Flüssigkeitstropfen beschäftigten und die bis in die heutige Zeit hineinreichen. Ziel war und ist es, die theoretischen Überlegungen Lord Rayleighs zu prüfen und das Verhalten von instabilen Tropfen zu untersuchen.

Hierzu ist es erforderlich, einzelne, frei schwebende, geladene Tropfen so lange zu beobachten, bis sie durch Verdampfung die Grenze ihrer Stabilität erreichen. Erste Messungen zur Untersuchung des Stabilitätsverhaltens fanden unter Zuhilfenahme des statischen Feldes eines Millikanschen Kondensators statt (Doyle, 1964; Abbas, 1967). Die Höhe des zur Fixierung der Tropfen notwendigen statischen elektrischen Feldes wurde parallel dazu herangezogen um Auskunft über dessen Verhältnis von Ladung und Masse zu geben.

Später wurden die Eigenschaften von elektrischen Wechselfeldern (Paul, 1955) genutzt, um die Tropfen berührungsfrei zu speichern (Ataman, 1969; Berg, 1970; Schweizer, 1971). Dabei diente meist ein dem Wechselfeld überlagertes statisches Kondensatorfeld der Bestimmung des Ladungs-zu-Masse-Verhältnisses.

Um voneinander unabhängige Auskünfte über die Größe der Massen und der Ladungen der Tropfen zu erhalten, wurden die Lichtstreuung (Richardson, 1989; Taflin, 1989) und die Mikroskopie (Berg, 1970; Gomez, 1994) zur Größenbestimmung herangezogen.

Neben den Untersuchungen an ortsfest stabilisierten Objekten wurden Experimente an geladenen Tropfen, welche aus dem Elektrospray-Verfahren resultierten, durchgeführt (Gomez, 1994; Smith, 2002).

Diese Experimente zeigten stets einen ähnlichen Verlauf (Rouleau, 1972; Duft, 2002). Es wurden einzelne, frei schwebende, elektrisch geladene Mikrotropfen erzeugt und deren Verdampfen in die Atmosphäre (z.B. (Davis, 1994)) oder ins Vakuum (Richardson, 1989) verfolgt. Dabei zeigten sie die bereits beschriebene Änderung der Radien in Abhängigkeit der Zeit, wobei sich die Höhe der Überschussladungen nicht änderte (Abschnitt 2.7). Erreichten die Flüssigkeitstropfen die Stabilitätsgrenze, so konnte ein plötzlicher Abfall der Überschussladung um bis zu 50% registriert werden. Dies ging einher mit einem im Vergleich dazu geringen Masseverlust, welcher bei manchen Experimenten so niedrig ausfiel, dass er nicht detektiert werden konnte. Aufgrund dieser Reaktion kehrten die Tropfen in den stabilen Zustand zurück. Ein Tropfen, welcher eine Instabilität durchlaufen hatte, konnte nun so lange weiter verdampfen, bis er wieder an die Grenze seiner Stabilität gelangte und erneut eine Coulombinstabilität vollführte. In Abb. 2-23 ist die typische Entwicklung der Tropfenparameter während eines Verdampfungsexperimentes dargestellt.

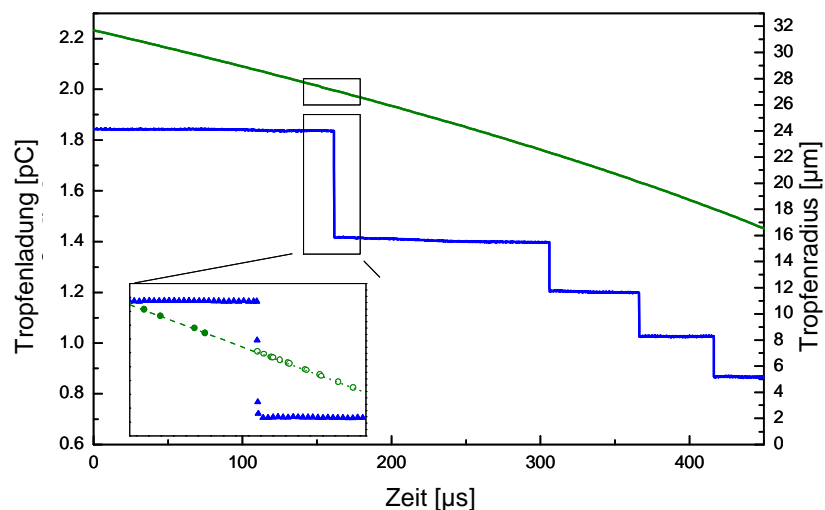


Abb. 2-23: Tropfenradius (grün) und Tropfenladung (blau) eines Ethylenglykoltropfens beim Verdampfen in die Atmosphäre. Aufgrund einer Coulombinstabilität wird die Nettoladung um ca. 30% erniedrigt, der Radius des Tropfens bleibt jedoch, im Rahmen der Messgenauigkeit, unverändert (aus (Duft, 2003)).

Tabelle 2-1: Untersuchungen zu den Coulombinstabilitäten verschiedener Materialien

Autor	Methode	Flüssigkeit (untersuchte Polarität)	R [μm]	ΔQ [%]	Δm [%]	Fissilität X
(Doyle, 1964)	Millikan-Apparatur	Anilin Wasser	30 - 100 ($\pm 25\%$)	30	2	1
(Abbas, 1967)	Millikan-Apparatur	Anilin Toluol Wasser	60 - 400	25	20-30	1 ($\pm 32\%$)
(Berg, 1970)	EDF Fotografie	Wasser	100 150	n.a.	n.a.	≤ 1 (festgelegt)
(Schweizer, 1971)	EDF	n-Oktanol	7.5 - 20	33(± 5)	5 (± 5)	1 ($\pm 8\%$)
(Roulleau, 1972)	EDF Fotografie	Wasser	50	16 - 40	n.d. <10	~ 0.83 -1.1 (festgelegt)
(Dawson, 1973)	Plattenkondensator	Wasser +/-?	40 - 80	16 - 40	n.d.	~ 1
Rhim (siehe Taflin)	Elektro-Akustische-Falle Kamera	Wasser	1000	n.a.	0.7	~ 1
(Taflin, 1989)	EDF Streulicht	1-Bromdodecan (-)	22	12	-	0.51
		1,8-Dibromoctan (-)	13 - 20	14 - 18	1.55 - 2.23	0.73 - 0.75
		Dibutylphthalat (+)	10	-	-	0.56
		Dodecanol (+)	16 - 18	13 - 17	2.0	0.72 - 0.74
		Hexadecan (+)	14 - 33	14 - 18	1.5 - 1.6	0.54 - 0.55
Heptadecan (+/-)	14 - 18	9.5 - 14	1.38 - 2.3	0.61 - 0.65		
(Richardson, 1989)	EDF Streulicht;(Vakuum)	Diöctylphthalat Schwefelsäurelösung	1 - 10	15(± 3.9) 49.4(± 8.3)	2.25(± 0.96) <0.1	1.02(± 0.06) 0.84(± 0.21)
(Gomez, 1994)	Elektrospray Fotografie Phasen Doppler Anemometer	Heptan	30 - 80	15	einige %	0.49 - 0.64
(Davis, 1994)	EDF Streulicht	Wasser, Natriumdodecylsulfat (+) 1-Dodecanol (+)	4 - 15 10 - 20	$\sim 15\%$	1.6 - 2.3	~ 0.8 ~ 0.8
(De Juan, 1997)	Elektrospray DMA	Benzylalkohol Dibutylsebacat	-	30	-	0.96 - 0.3
(Hübner, 1997) (Krämer, 1998)	EDF Lichtstreuung	Ethylenglykol	6 - 15	18 - 31	0.06 - 0.3	0.72 - 0.92
(Fenn, 2001)	EDF Streulichtmethode	Methanol	32 - 10	81	1	n.a.
(Smith, 2002)	Elektrospray Phasen Doppler Interferometer	Methanol (+/-)	10 - 40	15 - 20	n.d. (<5)	1.21 - 1.4
		Acetonitril (+)	20 - 45	15 - 20		1.21 - 1.4
		Wasser (+)	10 - 40	20 - 40		1
(Grimm, 2002)	Elektrospray PDI Massenspektrometer	n-Heptan	35 - 45	19	n.d. (<4)	1.02
		n-Oktan	35 - 60	17		0.76
		p-Xylen	10 - 40	17		0.79
(Duft, 1999)	EDF Lichtstreuung	Ethylenglykol	10 - 30	20 - 25	~ 2	0.6
(Duft, 2002; Manil, 2003)	EDF Lichtstreuung	Ethylenglykol	≤ 25	25	n.d.	1
(Duft, 2003)	EDF Lichtstreuung	Ethylenglykol	24	33	0.3	~ 1
(Österreicher, 2004)	Lineare EDF Fotografie	Ethylenglykol (+/-)	25 - 40	22 - 30	0.3	1.03(± 0.05)
(Achtzehn, 2004; Achtzehn, 2005)	EDF Fotografie Lichtstreuung	Ethylenglykol-Glyzerin- Gemische (+/-)	15 - 30	19 - 30	<0.3	n.a.
(Li, 2005)	EDF Lichtstreuung	Diethylphthalat	5 - 25	20.8(± 4.9)	2.28(± 0.45)	0.92(± 0.12)
		Triethylenglykol		41.1(± 5.3)	<0.03	1.00(± 0.1)
		Diethylenglykol		37.7(± 2.0)	<0.03	1.08(± 0.15)
		Hexadecan		15.3(± 2.3)	1.48(± 0.37)	0.94(± 0.12)

EDF ~ Elektrodynamische Falle

n.a. ~ nicht angegeben

n.d. ~ nicht detektierbar

Bei weiteren Untersuchungen an verschiedenen Flüssigkeiten stellte sich heraus, dass der Prozentsatz der abgegebenen Ladung und Masse hinsichtlich der Eigenschaften des Muttertropfens von der untersuchten Flüssigkeit abhängt, jedoch nicht erheblich durch die Tropfengröße beeinflusst wird. In Tabelle 2-1 sind die Ergebnisse bisheriger Untersuchungen aufgelistet. Neben den Methoden zur Untersuchung der Flüssigkeitstropfen werden die Ladungspolarität (falls angegeben), die Radien sowie der Ladungs- und Masseverlust (ΔQ und Δm) und die Fissilität bei einer Coulombinstabilität angegeben.

Der Ablauf der Coulombinstabilität war vorerst noch unklar. Die Ergebnisse der Experimente ließen die Vermutung zu, dass kleine Flüssigkeitsvolumina vom Muttertropfen abreißen, welche einen großen Teil der Überschussladung mit sich nehmen. Mit dem Einführen eines schnellen Fotografieverfahrens, der Kurzzeitfotografie, gelang es 1994 erstmalig, den Ausstoß von Masse bei einer Coulombinstabilität zu beobachten (Gomez, 1994). Es zeigte sich, dass der Tropfen ein bzw. zwei konisch geformte Spitzen ausbildet, aus welchen Flüssigkeit austritt (siehe Abb. 2-24). Die dabei gebildeten Tochtertropfen waren zirka eine Größenordnung kleiner als die Tropfen, aus denen sie entstanden.

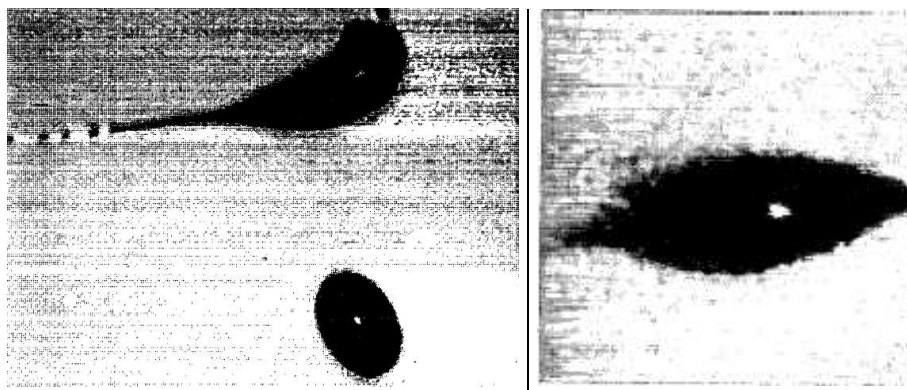


Abb. 2-24: Verformung von Mikrotropfen (\varnothing 30-75 μm) während einer Coulombinstabilität (Gomez, 1994)

Da die fotografischen Bilder von Tropfen im Elektrospray aufgenommen wurden, konnten noch keine gesicherten Angaben über den zeitlichen Verlauf der Instabilität getroffen werden. Durch die Kombination einer elektrodynamischen Partikelfalle mit der Methode der Kurzzeitfotografie gelang es, den genauen Ablauf der Coulombinstabilität von Mikrotropfen aus Ethylenglykol bei Zimmertemperatur zu dokumentieren (Duft, 2003). Es zeigte sich, dass ein Tropfen bei einer Instabilität seine ideale sphärische Form verlässt und eine ellipsoidale Gestalt annimmt (Abb. 2-25(a)). Im weiteren Verlauf entwickelt er eine spindelartige Form, an deren Polen sich symmetrisch konische Spitzen ausbilden (Abb. 2-25(b)). Aus diesen erfolgt der Ausstoß von Ladung und Masse in Form von Flüssigkeitssäulen, welche als Rayleighjets bezeichnet werden (Abb. 2-25(c)). Diese zerfallen aufgrund der Oberflächenspannung zu ca. 100 Tochtertropfen (Abb. 2-25(c) bis (e)). Die

Durchmesser der Jets und der Tochtertropfen entsprechen dabei ca. 5% der Muttertropfengröße. Nach der Masse- und Ladungsabgabe runden sich die Pole des Tropfens ab und er kehrt über eine tonnenförmige Gestalt wieder in die stabile sphärische Form zurück (Abb. 2-25(d) bis (f)). Für die gesamte Verformung während einer Coulombinstabilität benötigt ein Ethylenglykoltropfen ca. $200\mu\text{s}$, wobei die Ausbildung von Rayleighjets nur ca. $3\mu\text{s}$ beansprucht.

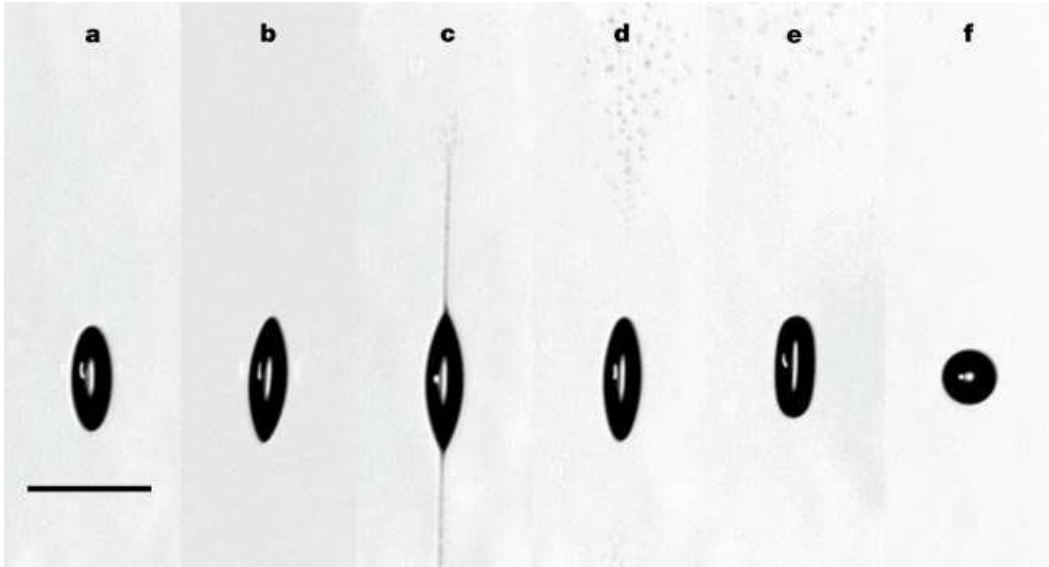


Abb. 2-25: Verformung eines $50\mu\text{m}$ großen Ethylenglykoltropfens und der Ausstoß von Tochtertropfen während einer Coulombinstabilität (Duft, 2003). Der Balken im Teilbild (a) hat eine Länge von $100\mu\text{m}$.

Durch dieses Fotografieverfahren in Verbindung mit der Detektion des Tropfenstreulichtes während seiner instabilen Phase gelang es, den Einfluss von Viskosität η [mPas] und Tropfengröße r [μm] auf die Verformungsdauer Δt [μs] des Tropfens bis hin zum Jetausbruch nachzuweisen. Mit C_G als einer geräteabhängigen Konstante ergab sich (Achtzehn, 2005):

$$\Delta t = C_G \cdot r^{1.5} \cdot \eta^{1.5}. \quad (2.64)$$

Weiterhin wurde ein Einfluss der Leitfähigkeit der untersuchten Flüssigkeit auf den Ladungs- und Masseverlust während einer Coulombinstabilität vermutet. Dies konnte experimentell nicht geklärt werden (Smith, 2002). Allerdings zeigten Messungen an wässrigen Schwefelsäurelösungen gegenüber Flüssigkeiten mit geringerer Leitfähigkeit eine vergleichsweise hohe Ladungsabgabe von $\Delta Q \approx 50\%$, bei einem nicht zu detektierenden Masseverlust ($\Delta m < 0.1\%$) (Richardson, 1989). Dies führte zu der Annahme, dass die Größe der Tochtertropfen von der elektrischen Leitfähigkeit der Tropfenflüssigkeit beeinflusst wird und dass im Extremfall der Ladungsverlust durch die direkte Emission von Flüssigkeitsionen von der Tropfenoberfläche erfolgen kann (Richardson, 1989).

Über den Einfluss der Polarität der Überschussladung ließ sich keine eindeutige Aussage treffen. Experimente an Methanoltropfen im Elektrospray zeigten keinen nennenswerten Einfluss des Ladungsträgervorzeichens auf den Ladungs- und Masseverlust während einer Coulombinstabilität (Smith, 2002). Durch Experimente an Mikrotropfen aus Ethylenglykol in einer linear segmentierten, elektrodynamischen Quadrupolfalle in Verbindung mit der Tropfenfotografie konnte nachgewiesen werden, dass positiv geladene Ethylenglykoltropfen symmetrische Doppeljets ausbilden. Tropfen mit einer negativen Überschussladung hingegen brachten überwiegend nur einen einseitigen Rayleighjet hervor, welcher zudem filigraner schien als die Jets der positiv geladenen Tropfen. Die Höhe der Nettoladung welche vom Muttertropfen abgegeben wurde lag dabei im selben Bereich (Österreicher, 2004).

Neben dem Verlust von Ladung und Masse ist von Interesse, ob die Coulombinstabilität am theoretisch bestimmten Rayleighlimit stattfindet. Aus den Experimenten lassen sich hierzu keine eindeutigen Angaben machen. Viele der Untersuchungen zeigten, dass die Tropfen schon deutlich vor dem Erreichen der theoretischen Stabilitätsgrenze instabil werden (siehe Tabelle 2-1). Dem entgegen stehen Untersuchungen, welche eine Fissilität von $X \approx 1$ unmittelbar vor einer Coulombinstabilität bestätigen (siehe Tabelle 2-1). Dabei ist neben der Gesetzmäßigkeit zur Bestimmung der Fissilität (Gleichung (2.21)) eine Methode zum Einsatz gekommen, welche sich der erzwungenen Tropfenschwingung bedient. Hierbei entfallen die möglichen Fehlerquellen, die durch die Bestimmung des Tropfenradius, der Tropfenladung und vor allem der Oberflächenspannung entstehen. Mittels dieser Methode konnte die Fissilität von geladenen Ethylenglykoltropfen zum Zeitpunkt der Instabilität mit $X = 1 \pm 0.05$ bestimmt werden (Duft, 2002).

Neben den genannten experimentellen Arbeiten zur Aufklärung der ladungsbedingten Instabilität von Flüssigkeitstropfen sind eine Vielzahl von theoretischen Untersuchungen zu diesem Thema durchgeführt worden. Diese beschäftigten sich zum einen mit den Aspekten der Stabilität von geladenen Mikrotropfen und zum anderen mit der Deformation der Tropfen während einer Coulombinstabilität.

Die Gültigkeit des Rayleighlimits, welches aus der grundlegenden Arbeit von Lord Rayleigh für nichtviskose, unendlich leitfähige, geladene Flüssigkeiten folgt, konnte ebenfalls für viskose Flüssigkeitstropfen einer beliebigen Leitfähigkeit bestätigt werden (Carroll, 1978). Dabei flossen neben der Oberflächenkraft und der Coulombkraft der Nettoladung auch die Kraft des vom Tropfen erzeugten Gravitationsfeldes mit in die Untersuchungen ein (Tang, 1974). Über das Thema der Tropfengestalt und des Ausstoßes von Ladung und Masse während einer Coulombinstabilität konnte vor den aufklärenden Bildern, welche in (Gomez, 1994)

und (Duft, 2003) dargestellt sind, nur theoretische Überlegungen angestellt werden. Es zeigte sich ein detailliertes Verständnis dieses Vorgangs (Brazier-Smith, 1971; Grigor'ev, 1990), welches in den Bildern der instabilen Tropfen und den Experimenten zur Coulombinstabilität (siehe Tabelle 2-1) seine Bestätigung fand. Die theoretischen Beschreibungen der Tropfendeformation zeigten ebenfalls eine ellipsoide Verformung des instabilen Tropfens (Ailam, 1962; Tsamopoulos, 1985; Basaran, 1989; Fontelos, 2004). Sie fanden teilweise in Anlehnung an die Bilder, welche in Abb. 2-26 gezeigt sind, statt (Betelú, 2006).

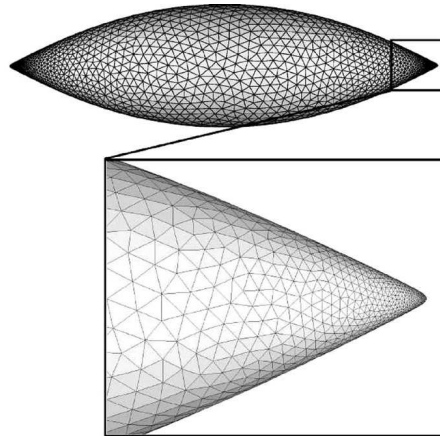


Abb. 2-26: Darstellung der theoretisch bestimmten Tropfenverformung aufgrund einer Coulombinstabilität (Betelú, 2006)

Neben den Coulomb- und Oberflächenkräften, welche die Stabilität des geladenen Tropfens beeinflussen, wurde die Auswirkung der Kraft durch ein äußeres dynamisches oder statisches elektrisches Feld auf den Tropfen erforscht (Basaran (a), 1989; Grigor'ev, 1990; Shrimpton, 2005). Dies liegt nicht zuletzt daran, dass zur Stabilisierung bzw. Erzeugung der geladenen Tropfen oftmals ein elektrodynamisches oder elektrostatisches Feld von teilweise sehr hohen Feldstärken benötigt wurde und wird. Unter der Wirkung eines elektrischen Feldes kommt es zur Verschiebung der Überschussladung auf dem Tropfen und damit zu einer ungleichmäßigen Ladungsdichteverteilung entlang der Tropfenoberfläche. Daraus resultiert eine Verformung des Tropfens. Diese Einwirkung wird im Bereich hoher Feldstärken ($10^6 V/m$) für die Erniedrigung des Rayleighlimits und eine eventuell auftretende asymmetrische Tropfenspaltung verantwortlich gemacht (Shrimpton, 2005).

Die unter Abb. 2-24 und Abb. 2-25 dargestellten Bilder legen die Vermutung nahe, dass hier ähnliche Gesetzmäßigkeiten gelten, welche zur Ausbildung eines statischen Taylor cone (Abschnitt 2.6.4) führen. Um entsprechende Parallelen zwischen dem dynamischen Prozess der Coulombinstabilität und dem statischen Prozess des Taylor cone im „cone jet mode“ ziehen zu können, kann angenommen werden, dass der Muttertropfen zum Zeitpunkt des Ladungs- und Masseausstoßes

zwei symmetrische, quasistatische Taylor cones ausbildet. Der Zusammenhang zwischen diesen beiden Phänomenen und deren Gesetzmäßigkeiten werden beispielsweise in (de la Mora, 1996; de la Mora, 2007) umfassend diskutiert.

Weitere theoretische Untersuchungen beschäftigen sich mit der Ausbildung eines Taylor cone bei einem Flüssigkeitsfilm unter Einwirkung eines elektrischen Feldes (Collins, 2008). Dabei ist es gelungen, für Flüssigkeiten mit einer endlich hohen Leitfähigkeit die Ausbildung von Jets zu simulieren. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass diese unter Ausformung von Einschnürungen Tochtertröpfchen bilden (Basaran, 2007). Zur Verdeutlichung sind in Abb. 2-27 beispielhaft die experimentellen Ergebnisse und theoretischen Simulationen der genannten Veröffentlichung gegenübergestellt.

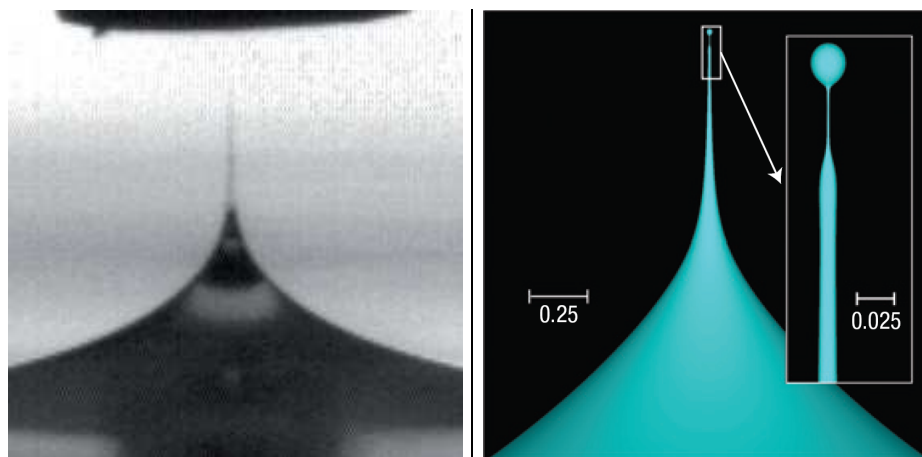


Abb. 2-27: Linkes Teilbild: Fotografische Aufnahme der Ausbildung eines Taylor cone bei einem Flüssigkeitsfilm unter Einwirkung eines elektrischen Feldes; Rechtes Teilbild: Simulation der Ausbildung eines Flüssigkeitsjets an einem Taylor cone und die Abschnürung eines Tochtertröpfchens über die Ausbildung eines Flüssigkeitsstegs (Collins, 2008)

Des Weiteren konnten Aussagen über den Einfluss der Ladungsträgerrekombinationszeit α der Flüssigkeit auf die Dimension der Jets und der Tochtertröpfchen getroffen werden. Dabei ist α umgekehrt proportional von der elektrischen Leitfähigkeit abhängig. Es zeigt sich in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (de la Mora, 1994; Ganan-Calvo, 1997), welche in Abschnitt 2.6.4 dargestellt wurden, dass mit steigender Leitfähigkeit und sinkender Viskosität Jets und Tochtertröpfchen mit geringeren Abmessungen zu erwarten sind.

Aus der vorangegangenen Darstellung wird ersichtlich, dass der ladungsbedingte Zerfall von Flüssigkeitstropfen nicht vollständig verstanden bzw. aufgeklärt ist. Neben der bekannten Deformation von Tropfen aus Ethylenglykol während einer Instabilität fehlen bisher weitgehend Untersuchungen, welche den Einfluss der Viskosität, der Oberflächenspannung, der Leitfähigkeit, der Ladungsträgerart sowie der Ladungsträgerpolarität verifizieren. Diese Größen werden hauptsächlich von der

Beschaffenheit und nicht zuletzt von der Temperatur der zu untersuchenden Flüssigkeit beeinflusst. Um den Prozess des Ladungs- und Masseausstoßes zu verstehen, ist es wichtig, den Einfluss der verschiedenen Parameter auf reine Substanzen zu untersuchen.

3 Experimenteller Aufbau

In diesem Abschnitt wird der experimentelle Aufbau beschrieben, welcher der Untersuchung der Coulombinstabilität geladener Mikrotropfen dient. Die Tropfen sollen unter natürlichen Bedingungen untersucht werden. Dazu gehören die Levitation ohne Grenzflächenkontakte und die Möglichkeit der Unterkühlung der Tropfen. Dies wird erreicht, in dem der zu untersuchende elektrisch geladene Tropfen in einer elektrodynamischen, temperierbaren Teilchenfalle stabilisiert wird.

Des Weiteren sollen relevante Größen wie Tropfenvolumen, Tropfenmasse, und Tropfenladung vor und nach einer Coulombinstabilität bestimmt werden, um den Ladungs- und Masseverlust sowie die Fissilität quantifizieren zu können. Außerdem soll die Verformung der gespeicherten Tropfen während einer Instabilität observiert werden.

3.1 Vorbetrachtungen

Bevor der experimentelle Aufbau näher erläutert wird, werden die Methoden der berührungsfreien Speicherung (Abschnitt 3.1.1) und berührungsfreien Detektion (Abschnitt 3.1.2) der zu untersuchenden Flüssigkeitstropfen vorgestellt.

3.1.1 Elektrodynamischer Levitator

Da es Gegenstand dieser Arbeit war, elektrisch geladene Flüssigkeitstropfen zu untersuchen, bildete eine elektrodynamische Partikelfalle nach Wolfgang Paul (Paul, 1955) des Herzstück der Apparatur, in dessen Zentrum ein einzelner geladener Flüssigkeitstropfen frei schwebend gefangen werden konnten. Ein solcher Levitator und seine Wirkungsweise wurden bereits in vorangegangenen Arbeiten beschrieben. (March, 1989; Duft, 1999; Stöckel, 2001; Rzesanke, 2005; Wender, 2007)

3.1.1.1 Die elektrischen Felder einer Paulfalle

Um ein Teilchen an einem bestimmten Punkt des Raumes \mathbf{r}_0 ortsfest halten zu können, ist für jeden Punkt \mathbf{r} des Raumes mit $\mathbf{r} - \mathbf{r}_0 \neq 0$ eine Kraft erforderlich, welche

auf den Punkt \mathbf{r}_0 gerichtet ist. Demzufolge bildet der Punkt \mathbf{r}_0 eine Senke für das Kraftfeld und ein Minimum des Potentialfeldes Φ . Der Zustand im Punkt \mathbf{r}_0 lässt sich durch folgende Gleichungen beschreiben:

$$\nabla\Phi = 0 \quad \text{und} \quad \Delta\Phi > 0. \quad (3.1)$$

Da ein elektrostatisches Feld aufgrund der Laplace-Gleichung diese Bedingung nicht erfüllen kann, eignet sich ein solches nicht zur langfristigen ortsfesten Partikelspeicherung. Durch die Verwendung von elektrischen Wechselfeldern ist es jedoch möglich, ein so genanntes Pseudopotential zu erzeugen, welches im zeitlichen Mittel der oben genannten Stabilisierungsbedingung genügt und ein Minimum aufweist. Ein ortsabhängiges elektrisches Wechselfeld der Kreisfrequenz ω und einer Amplitude der Feldstärke E_0

$$E(z, t) = E_0(z) \cos(\omega t) \quad (3.2)$$

wirkt im zeitlichen Mittel auf ein Partikel der Ladung Q und der Masse m mit folgender Kraft:

$$\bar{F}(\bar{z}) = -\frac{Q^2}{4m\omega^2} \frac{\partial}{\partial \bar{z}} E_0^2(\bar{z}). \quad (3.3)$$

Die überstrichenen Werte symbolisieren zum einen das zeitliche Mittel der Kraft F und zum anderen des Massemittelpunktes \bar{z} des geladenen Partikels. Die mittlere Kraftwirkung ist aufgrund des Ladungsquadrates unabhängig von der Polarität der Ladung und weist in Richtung abnehmender Feldstärke. Mit der Definition der Feldstärke und des Potentials Ψ des elektrischen Feldes lässt sich die mittlere Kraft auf den Massemittelpunkt eines geladenen Partikels über die Ableitung eines elektrischen Potentials darstellen:

$$\bar{F}(\bar{z}) = -Q \cdot \nabla \Psi_{\text{pseudo}}(\bar{z}). \quad (3.4)$$

Dieses Potential wird auch als Pseudopotential Ψ_{pseudo}

$$\Psi_{\text{pseudo}}(\bar{z}) = \frac{Q}{4m\omega^2} E_0^2(\bar{z}) \quad (3.5)$$

bezeichnet, weil es zu keinem Zeitpunkt wirklich existent ist. Allerdings verhält sich ein geladenes Partikel im zeitlichen Mittel so, als ob es unter dem Einfluss dieses Potentials steht. Dies gilt analog für alle drei Raumrichtungen.

Durch die geeignete Wahl des elektrischen Feldes und somit des Potentials ist es möglich, die unter Gleichung (3.1) angeführte Bedingung zu erfüllen. Dazu kann ein räumlich ausgedehntes Potential genutzt werden, dessen Größe in allen drei Raumrichtungen einer quadratischen Funktion genügt.

$$\Phi(t, x, y, z) = \Phi_0(t)(\alpha x^2 + \beta y^2 + \gamma z^2) \quad (3.6)$$

$\Phi_0(t)$ stellt dabei eine zeitlich periodische Funktion dar. Das gesuchte Feld soll die Laplace-Gleichung erfüllen, also einen ladungsfreien Raum darstellen. Es muss daher gelten:

$$\Delta\Phi = 2\Phi_0(t)(\alpha + \beta + \gamma) = 0. \quad (3.7)$$

Um einen geladenen Partikel in allen drei Raumrichtungen zu stabilisieren, sollten die Parameter α , β und γ so gewählt werden, dass ihre Summe Null ergibt. Dies wird durch folgende Lösung erreicht (Wuerker, 1959):

$$\alpha = \beta \quad \text{und} \quad \gamma = -2\alpha. \quad (3.8)$$

Mit dem Übergang in Zylinderkoordinaten:

$$r^2 = x^2 + y^2 \quad \text{und} \quad \alpha = \frac{1}{r_0^2} \quad (3.9)$$

ergibt sich für das Potential:

$$\Phi(t, r, z) = \frac{\Phi_0(t)}{r_0^2}(r^2 - 2z^2). \quad (3.10)$$

Die zur z -Achse rotationssymmetrischen Äquipotentialflächen dieses elektrischen Potentials setzen sich aus einem einschaligen Rotationshyperboloiden, welcher sich zwischen einem zweischaligen Rotationshyperboloiden befindet, zusammen.

Der minimale Abstand der Schalen (r_m bzw. z_m) vom Koordinatenursprung verhält sich dabei folgendermaßen:

$$r_m = \sqrt{2}z_m. \quad (3.11)$$

Im linken Teilbild der Abb. 3-1 ist ein Schnitt entlang einer r - z -Ebene eines solchen Potentials anhand von Äquipotentiallinien verdeutlicht, welche jeweils um 10% des maximalen Potentials voneinander abweichen.

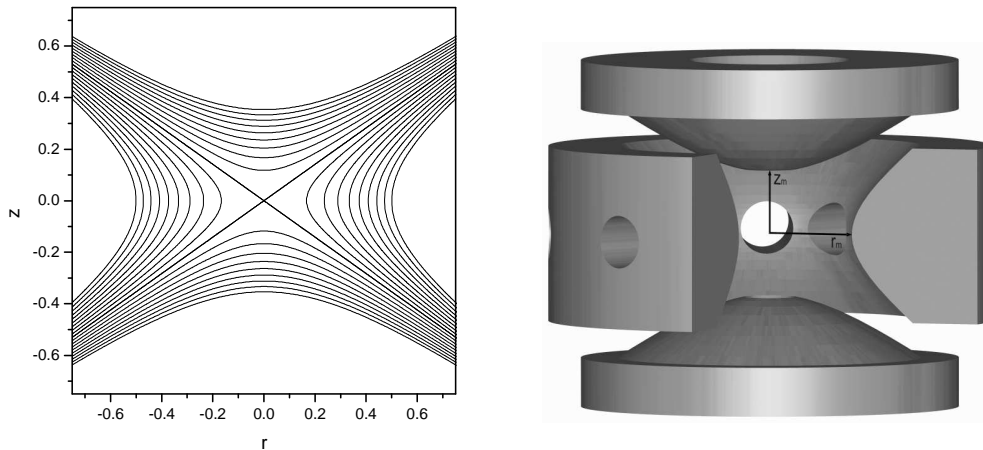


Abb. 3-1: Linkes Teilbild: Die Äquipotentiallinien des zeitlich periodischen Potentials aus Gleichung (3.10) in einer r - z -Ebene. Die äußeren Äquipotentiallinien mit $r_0 = \pm 0.5$ und $z_0 = \pm r_0/\sqrt{2}$ ergeben sich aus der maximalen und minimalen Amplitude des periodischen Potentials. Benachbarte Potentiallinien unterscheiden sich durch jeweils 10% des maximalen Potentials. Rechtes Teilbild: Klassische Form einer Partikelfalle (zur Verdeutlichung ist hier die Mittlelektrode aufgeschnitten). Die Elektrodenform resultiert aus der Form der Äquipotentialflächen des Potentials, welches die Teilchen stabilisieren soll (siehe linkes Teilbild). Die Löcher in den Elektroden haben einen experimentellen Hintergrund.

Die Elektrodenkonfiguration, welche ein solches Potential hervorbringt, wird eben durch diese Äquipotentialflächen bestimmt, wobei der einschalige Hyperboloid meist als Ring- oder Mittlelektrode bezeichnet wird und der zweischalige Hyperboloid die Bezeichnung Boden- und Deckelektrode erhält (siehe Abb. 3-1, rechtes Teilbild).

Wird an die Ringelektrode bezüglich der auf Erdpotential befindlichen Boden- und Deckelektrode eine Wechselspannung angelegt, so ergibt sich ein elektrisches Feld, welches im Koordinatenursprung feldfrei ist und als Quardupolfeld bezeichnet wird. Durch die geeignete Wahl der Amplitude und der Frequenz des oszillierenden Feldes kann ein Partikel einer bestimmten Masse und Ladung stabil gespeichert werden. Ist dies der Fall, so bewegt sich das Partikel entlang einer 2:1-Lissajous-Figur um den Koordinatenursprung. Im instabilen Fall wachsen die Amplituden dieser Bewegungen exponentiell an, bis diese die physischen Grenzen der Falle erreichen.

3.1.1.2 Die Bewegungsgleichung

Wird an die Mittelelektrode einer Paulfalle, wie sie in Abb. 3-1 zu sehen ist, ein Gesamtpotential Φ_{ges} der Form

$$\Phi_{ges}(t) = U + U_0 \cos(\omega t) \quad (3.12)$$

angelegt, so lässt sich das Potential innerhalb der Paulfalle aus Gleichung (3.10) und (3.12) bestimmen:

$$\Phi(t, r, z) = \frac{U + U_0 \cos(\omega t)}{r_0^2} (r^2 - 2z^2). \quad (3.13)$$

Der Vektor der Feldstärke im Inneren der Falle ergibt sich aus dem negativen Gradienten des elektrischen Potentials:

$$\vec{E}_r = -\frac{\partial \Phi(t, r, z)}{\partial r} = -\frac{2\Phi_{ges}}{r_0^2} r \cdot \vec{e}_r \quad (3.14)$$

$$\vec{E}_z = -\frac{\partial \Phi(t, r, z)}{\partial z} = \frac{4\Phi_{ges}}{r_0^2} z \cdot \vec{e}_z. \quad (3.15)$$

Unter der Vernachlässigung der Luftreibung lässt sich nun die Bewegungsgleichung für ein geladenes Partikel der Masse m und Ladung Q aufstellen. Mit

$$m\ddot{r} = Q\vec{E}_r \quad \text{bzw.} \quad m\ddot{z} = Q\vec{E}_z \quad (3.16)$$

ergibt sich für die r - und z -Richtung:

$$\ddot{r} + \frac{2Q}{mr_0^2} (U + U_0 \cos(\omega t)) \cdot r = 0 \quad (3.17)$$

$$\ddot{z} - \frac{4Q}{mr_0^2} (U + U_0 \cos(\omega t)) \cdot z = 0. \quad (3.18)$$

Mit einem dimensionslosen Parameter x und den Transformationen a_z und a_r bzw. q_z und q_r

$$x = \frac{\omega t}{2} \quad (3.19)$$

$$a_z = -2a_r = -16 \frac{QU}{mr_0^2 \omega^2} \quad (3.20)$$

$$q_z = -q_r = 8 \frac{QU_0}{mr_0^2 \omega^2} \quad (3.21)$$

können die Gleichungen in der folgenden allgemeinen Form dargestellt werden:

$$\frac{d^2 u}{dx^2} + [a_u - 2q_u \cos(2x)] \cdot u = 0. \quad (3.22)$$

Diese Gleichung besitzt die Form einer Mathieschen Differentialgleichung und weist zwei Klassen von Lösungen auf. Zum einen können stabile Bewegungen auftreten, das heißt, das geladene Partikel wird gefangen. Zum anderen können instabile Bewegungen auftreten, dabei vergrößert das Teilchen mit der Zeit seinen Abstand zum Fallenzentrum. Das Lösungsverhalten einer solchen Differentialgleichung lässt sich anschaulich in einem Stabilitätsdiagramm darstellen (Abb. 3-2). Es zeigt die Bereiche der a_u - q_u -Ebene, in welchen die Differentialgleichung (3.22) für r bzw. z eine stabile Partikelbahn liefert.

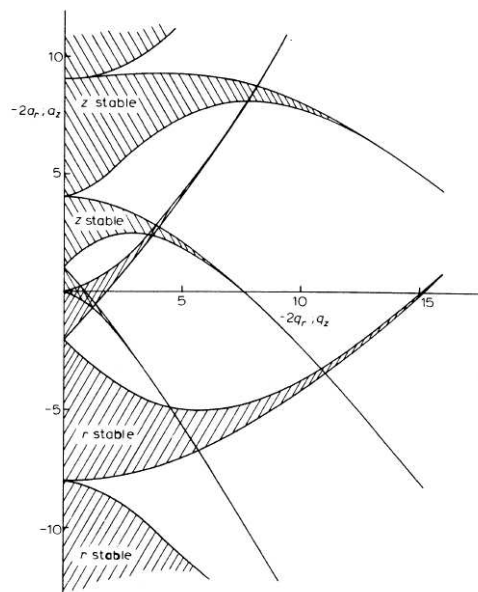


Abb. 3-2: Stabilitätsdiagramm der Mathieschen Differentialgleichung (Gleichung 3.22) (Dawson, 1973)

Um einen geladenen Partikel in einer Paulfalle zu fangen, muss es sowohl in r - als auch in z -Richtung eine stabile Bahn aufweisen. Demzufolge müssen die Parameter a_n und q_n so gewählt werden, dass sie sich in einem Gebiet befinden, in welchem sich stabile Bereiche überlappen. Dazu müssen, wie in den Gleichungen (3.20) und (3.21) zu sehen, die Amplitude U_0 und die Frequenz ω der Wechsellspannung, wie auch die Höhe der Gleichspannung U entsprechend konfiguriert werden, um ein Partikel der Masse m und der Ladung Q ortsfest zu stabilisieren. Es ist somit theoretisch möglich, Punktmassen einer beliebigen spezifischen Ladung (Q/m) im Zentrum einer Paulfalle zu speichern. In der Praxis grenzt der Wertebereich der Wechsel- und Gleichspannungsgeneratoren das Feld der ortsfest stabilisierbaren, geladenen Partikel ein.

Befindet sich das zu stabilisierende Teilchen in einer Gasatmosphäre, so muss die Bewegungsgleichung durch die viskose Luftreibung erweitert werden. Dieser Umstand führt zu vergrößerten Stabilitätsbereichen und zu einer Verminderung der Amplitude der Partikelbewegung um den Fallenzentrum (Joulenev, 1994).

3.1.1.3 Die Wirkung der Felder im Inneren einer Paulfalle auf einen Tropfen

Die bisherigen Betrachtungen galten für einen geladenen Massepunkt, das heißt, sie bezogen sich auf die Bewegung des Massemittelpunktes eines Partikels im elektrischen Feld einer Paulfalle unter Ausschluss von anderen Kräften. Es konnte gezeigt werden, dass dieser bei geeigneter Wahl der Parameter des Pseudopotentials eine resultierende Kraft, welche auf das Fallenzentrum gerichtet ist, erfährt und schließlich dort ortsfest gespeichert wird. Denn nur im Fallenzentrum herrscht Kräftefreiheit.

Ein geladener Partikel und hier im speziellen ein sphärischer Flüssigkeitstropfen, dessen Nettoladung aufgrund der Coulombkraft auf der Oberfläche verteilt ist, welcher sich im Fallenzentrum befindet, ragt aufgrund seiner räumlichen Ausdehnung mit seinem Volumen und seiner Überschussladung in das Feld der Falle hinein. Unter Ausschluss sämtlicher anderer Kräfte neben der Kraft, welche aus dem elektrischen Wechselfeld der Falle resultiert, wird sich auch dieser mit seinem Ladungsmittelpunkt im Fallenzentrum einfinden. Dabei ist es nicht von Bedeutung, ob der Ladungsmittelpunkt und der Massemittelpunkt des Tropfens übereinstimmen. Bei einer homogenen Flüssigkeit und Gleichverteilung der Überschussladung auf der Tropfenoberfläche, wird sich dieser im Fallenzentrum stabilisieren. Hier heben sich die Kräfte durch das Wechselfeld der Falle gegenseitig auf und der Tropfen ist im Gleichgewicht. Allerdings wird dem Flüssigkeitstropfen durch das Wechselfeld der Frequenz ω_w eine Schwingung aufgezwungen. Die Amplitude \mathcal{A} dieser Schwingung

ist von der Oberflächenspannung (siehe Gleichung (3.24)), der Viskosität (siehe Gleichung (3.25)), der Tropfenmasse (siehe Gleichung (3.26)) und der Höhe der Überschussladung (siehe Gleichung (3.24)) auf der Tropfenoberfläche abhängig. Eine genaue Herleitung der Amplitude A dieser erzwungen Schwingung findet sich bei (Duft, 1999).

$$A = \frac{\frac{c_l}{M_l} \cdot \beta_l^0}{\sqrt{\left(\frac{c_l}{M_l} - \omega_w^2\right)^2 + \left(\frac{z_l}{M_l} \omega_w\right)^2}} \quad (3.23)$$

Der Tropfen kann dabei als gedämpfter Schwinger angesehen werden. Mit der Rückstellkonstanten C_l

$$C_l = \left[\sigma r^2 (l+2) - \frac{Q^2}{16\pi^2 \epsilon_0 r} \right] (l-1), \quad (3.24)$$

der effektiven Masse M_l

$$M_l = \frac{\rho_m r^5}{l}, \quad (3.25)$$

dem Reibungskoeffizienten Z_l

$$Z_l = 2\eta r^3 \frac{(2l+1)(l-1)}{l} \quad (3.26)$$

und der Gleichgewichtsdeformation

$$\beta_l^0 = \frac{Q^2 (l+1) V_l(R_0)}{4\pi\sigma r^2 (l-1)(l+2-4X)} \quad (3.27)$$

lässt sich die Amplitude der getriebenen Schwingung als Funktion der Fissilität X darstellen. Hier soll die Schwingungsmode mit der Bezeichnung $l=2$, die Quadrupolmode, betrachtet werden, da diese im Feld einer klassischen Paulfalle angeregt wird. Während der Schwingung ändert sich die Tropfenform innerhalb einer Periode von prolat über sphärisch nach oblat und zurück. In Abb. 3-3 ist die Tropfengestalt in der Gleichgewichtslage sowie in den beiden Umkehrpunkten einer Quadrupolschwingung gezeigt.

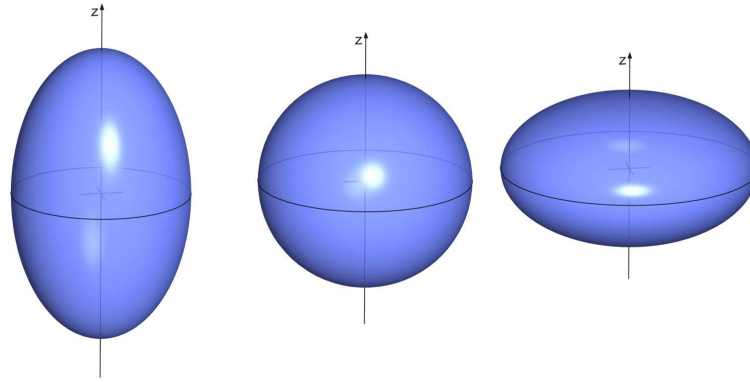


Abb. 3-3: Tropfendeformation bei der Schwingung in der Quadrupolmode $l = 2$. In der Gleichgewichtslage stellt sich der Tropfen sphärisch (Mitte) dar und verformt sich je nach Phasenlage prolat (links) oder oblat (rechts).

In Abb. 3-4 ist die theoretisch berechnete Änderung der Schwingungsamplitude eines Wassertropfens mit einer Nettoladung von $Q = 4 \cdot 10^{-12} \text{C}$ und einer Temperatur von 20°C beim Verdampfen aufgetragen. Das zur Schwingung anregende Feld der Stärke $V_1 = 1000 \text{V}$ besitzt eine Frequenz von $\omega_w = 2\pi \cdot 1000 \text{Hz}$.

Durch die Änderung des Tropfenradius von $r \approx 50 \mu\text{m}$ auf $r \approx 34 \mu\text{m}$ ändert sich die Fissilität von $X \approx 0.31$ auf $X = 1$ (siehe Gleichung (2.21)). Bei einer niedrigen Fissilität ($X < 0.90$) liegt demzufolge die Schwingungsamplitude im Bereich von Nanometern. Erst bei einer Fissilität nahe $X = 1$ steigt die Amplitude der Tropfenschwingung stark an. Dies ist dann der Fall, wenn die Tropfenbewegung mit dem äußeren anregenden elektrischen Wechselfeld in Resonanz gerät, also zwischen der anregenden und der erzwungenen Schwingung eine Phasenverschiebung $\Delta\phi$ von 90° bzw. $\pi/2$ auftritt. Dazu müssen die Eigenfrequenz ω des Tropfens (Gleichung (2.27)) und die Anregungsfrequenz ω_w übereinstimmen. Die Eigenfrequenz des Tropfens und dessen Phasenverschiebung $\Delta\phi$ in Abhängigkeit von der Fissilität ist ebenfalls in Abb. 3-4 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass ein Tropfen mit den entsprechenden Parametern erst nahe einer Fissilität von $X = 1$ eine derart niedrige Eigenfrequenz aufweist, dass er mit dem äußeren Feld in Resonanz geraten kann.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Amplituden der durch das äußere Wechselfeld getriebenen Tropfenschwingung gegenüber dem Tropfenradius klein ausfallen. Dabei sind bei niedriger Fissilität geringere Amplituden zu erwarten. Aufgrund der starken Absenkung der Eigenfrequenz der Tropfenschwingung vor Erreichen der Stabilitätsgrenze und der apparativ bedingten Anregungsfrequenz ($0 - 1 \text{kHz}$) kommt es vor Erreichen der Fissilität von $X = 1$ zur Resonanz, welche mit einer Erhöhung der Schwingungsamplitude einhergeht.

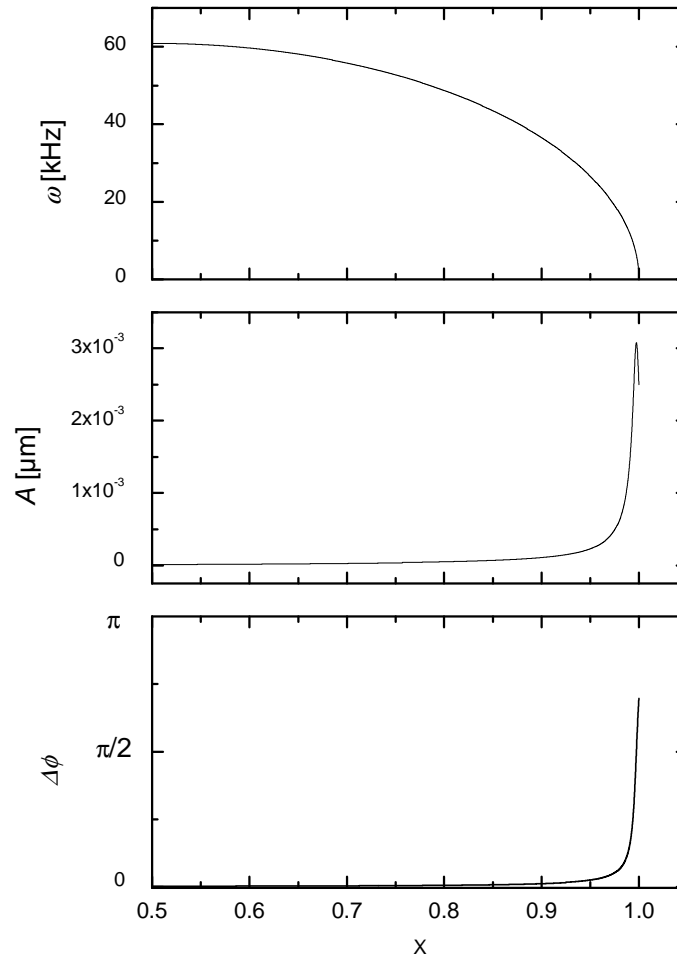


Abb. 3-4: Amplitude A der durch ein äußeres Wechselfeld getriebenen Tropfenschwingung ($l=2$) in Abhängigkeit von der Füllität des Tropfens. Ebenfalls dargestellt sind die Eigenfrequenz ω des Tropfens und dessen Phasenverschiebung $\Delta\phi$ bezüglich des anregenden Wechselfelds der Paulfalle. ($Q=4 \cdot 10^{-12} \text{C}$; Temperatur: 0°C ; $\omega_w = 1000 \text{Hz}$; $V_1 = 1000 \text{V}$)

Bisher wurde nur die Wirkung der zur Stabilisierung der geladenen Tropfen notwendigen Wechselspannung unter Ausschluss von anderen Kräften betrachtet. Befindet sich ein Tropfen (der Einfachheit wegen als Massepunkt zu sehen) mit einer Nettoladung im Inneren einer Paulfalle, welche derart ausgerichtet ist, dass ihre r -Richtung senkrecht zu den Feldlinien des Schwerfeldes der Erde liegt, so wirkt die Gravitationskraft in negative z -Richtung auf ihn. Im linken Teilbild von Abb. 3-5 ist dieser Umstand schematisch dargestellt. Aufgrund seines Gewichtes kann der Tropfen daher nicht im Zentrum der Falle stabilisiert werden, sondern, seiner spezifischen Ladung Q/m entsprechend, unterhalb des feldfreien Fallenmittelpunktes. Der Tropfen verharrt dann in der Position, in welcher die Kraft (siehe Gleichung (3.3)) aus dem zeitlich gemittelten Pseudopotential die Gewichtskraft kompensiert. Diese Position ist nicht ideal. Um die Gewichtskraft des Tropfens auszugleichen, kann ein äußeres elektrostatisches Feld genutzt werden. Es

sollte darauf ausgerichtet sein, den Tropfen entgegen der Gravitationskraft in das Zentrum der Falle zurückzuziehen.

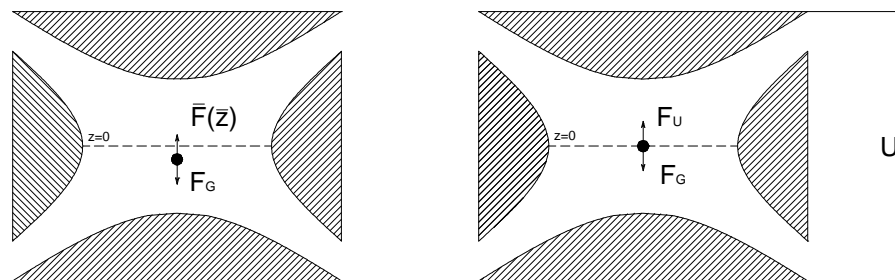


Abb. 3-5: Kompensation der Gewichtskraft durch das Wechselfeld der Paulfalle (linkes Teilbild) bzw. durch ein zusätzlich an Boden- und Deckelektrode anliegendes elektrostatisches Feld (rechtes Teilbild)

Ein solches elektrostatisches Feld kann durch das Anlegen einer Gleichspannung U zwischen Boden- und Deckelektrode erzeugt werden (siehe rechtes Teilbild in Abb. 3-5). Befindet sich der Tropfen in der Fallenmitte, so entspricht die Coulombkraft des elektrostatischen Feldes F_U der Gewichtskraft F_G und es gilt:

$$\begin{aligned}
 F_G &= F_U \\
 mg &= \frac{QU}{d} K_0 & (3.28) \\
 \frac{Q}{m} &= \frac{gd}{UK_0} .
 \end{aligned}$$

Dabei sind $g = 9.81\text{m/s}$ die Erdbeschleunigung und $d = 7.07\text{mm}$ der Elektrodenabstand. Da es sich bei einer Paulfalle nicht um einen unendlich ausgedehnten Plattenkondensator handelt, sondern Boden- und Deckelektrode eine hyperbolische Form aufweisen, muss ein Korrekturfaktor K_0 eingeführt werden. Für eine derart gestaltete Partikelfalle beträgt der Wert dieses Korrekturfaktors $K_0 = 0.789$ (Krämer, 1998).

Es ist also nicht nur möglich, durch das Anlegen einer Gleichspannung zwischen den beiden Kappenelektroden die Gewichtskraft des Tropfens zu kompensieren, sondern auch Kenntnis über die spezifische Ladung Q/m des gespeicherten Tropfens zu erhalten (siehe Gleichung (3.28)).

3.1.2 Elastische Lichtstreuung am Tropfen

Trifft die ebene monochromatische elektromagnetische Welle eines Lasers auf ein sphäroidisches, lichtdurchlässiges Hindernis, so wird ein Teil der Strahlung in jede Raumrichtung abgelenkt. Die winkelabhängige Intensitätsverteilung des Streulichtes wird durch den Durchmesser und den Brechungsindex des streuenden Objektes bestimmt. Dies kann genutzt werden, um die Größe (Richardson, 1989; Taflin, 1989) bzw. die Abweichung von der idealen kugelförmigen Gestalt (Duft, 1999) der Tropfen in einer Paulfalle zu detektieren. Grundlegend hierfür ist eine detaillierte Kenntnis der winkelabhängigen Intensitätsverteilung des Streulichtes.

Die umfangreiche theoretische Beschreibung der elastischen Lichtstreuung an sphärischen Objekten geht auf Gustav Mie (Mie, 1908) zurück und wird daher als Mie-Theorie bezeichnet. Auf eine Rekonstruktion seiner Theorie soll an dieser Stelle verzichtet werden. Diese findet sich in umfangreicher Form in den Werken von Mie, Kerker und van de Hulst (Hulst, 1981; Kerker, 1988). Stattdessen sollen die für diese Arbeit wichtigen Ergebnisse anhand einiger relevanter Beispiele verdeutlicht werden.

Die Verteilung des Lichtes, welches durch die Streuung an einem sphärischen Flüssigkeitstropfen entsteht, ist im Wesentlichen abhängig von der Tropfengröße r , dem Brechungsindex n der Flüssigkeit und des umgebenden Mediums sowie von der Wellenlänge λ des eingestrahnten monochromatischen Lichts. Das Verhältnis von Tropfengröße und Laserwellenlänge wird im so genannten Größenparameter x zusammengefasst. Es gilt:

$$x = \frac{2\pi r}{\lambda} \tag{3.29}$$

Bei Größenparametern von $x \ll 1$ zeigt sich die Abstrahlcharakteristik eines elektrischen Dipols und das Streuverhalten wird als Rayleighstreuung bezeichnet. In Abb. 3-6 (a) ist dies anhand eines sphärischen homogenen Wassertropfens mit dem Größenparameter $x \approx 0.05$ gezeigt. Dabei stimmen das Zentrum des Streuers und das des polaren Koordinatensystems überein und die Welle fällt aus der 180° -Richtung ein.

Mit zunehmendem Größenparameter verlagert sich der Schwerpunkt der Intensität der gestreuten Strahlung in Richtung 0° also in Vorwärtsrichtung (siehe Abb. 3-6 (b) $x \approx 0.5$).

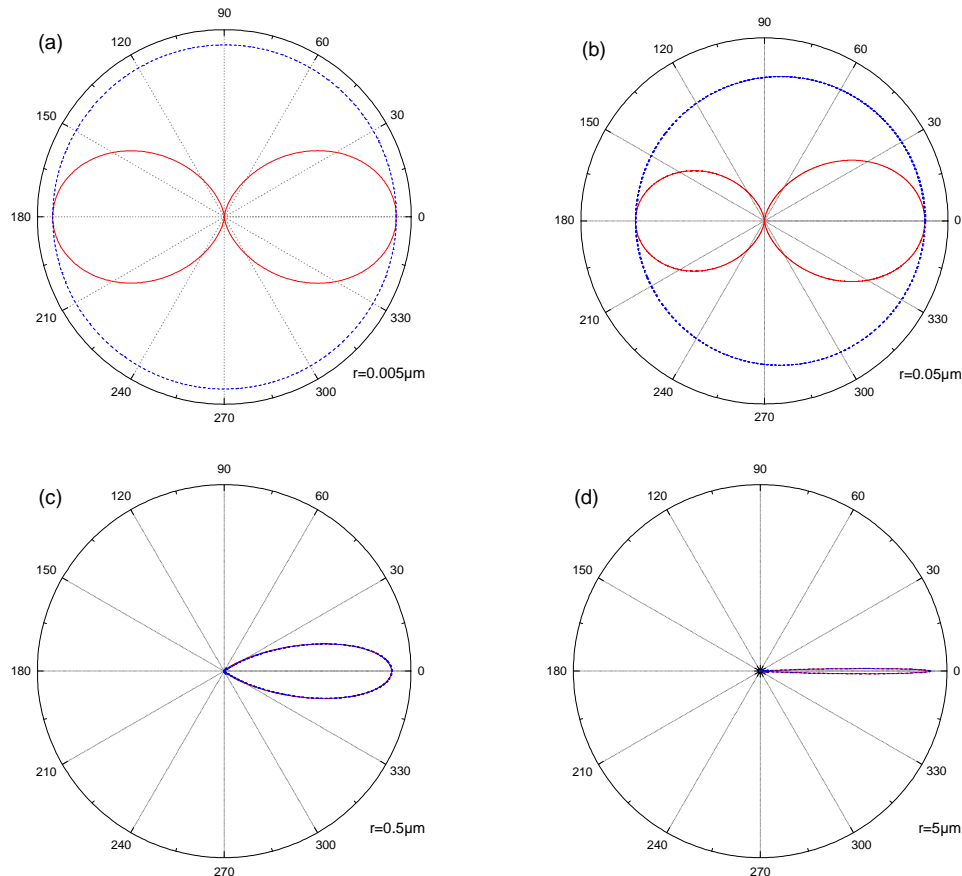


Abb. 3-6: Winkelverteilung der Intensität des Streulichtes bei der Streuung von monochromatischer Strahlung einer Wellenlänge von $\lambda = 632.8\text{nm}$ an sphärischen Wassertropfen ($n = 1.3331$) unterschiedlicher Größe. Die Intensität ist linear skaliert. Die roten durchgezogenen Kurven beschreiben parallel polarisierte, die blauen unterbrochenen Kurven senkrecht polarisierte Strahlung.

Beim Übergang zu höheren Größenparametern wird das Licht hauptsächlich in Vorwärtsrichtung gestreut, wie dies in Abb. 3-6 (c) $x \approx 5$ und (d) $x \approx 50$ beispielhaft gezeigt ist. Dieses Verhalten wird als *Miestreuung* bezeichnet.

Neben der, unter dem Namen *Mie-Effekt* bekannten Eigenschaft von Partikeln mit $x \gg 1$, das Licht vornehmlich in Einfallsrichtung zu streuen, weist die Intensitätsverteilung eine starke Feinstruktur auf. Dies wird sichtbar, wenn die Intensität der gestreuten Strahlung logarithmisch aufgetragen wird. In Abb. 3-7 ist dies anhand der beiden unteren Beispiele aus Abb. 3-6 dargestellt.

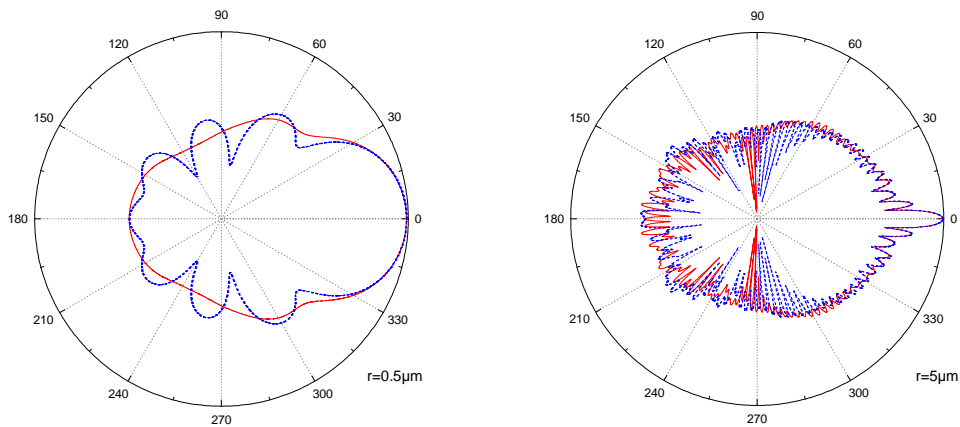


Abb. 3-7: Winkelverteilung des Streulichtes auf einer logarithmischen Intensitätsskala im Vergleich zu Abb. 3-6 (c) und (d). Die roten durchgezogenen Kurven beschreiben parallel polarisierte, die blauen unterbrochenen Kurven senkrecht polarisierte Strahlung.

Wie bereits erwähnt, ist die Mie-Theorie nur für die Beschreibung der Lichtstreuung an sphärischen Objekten geeignet. Die in einer elektrodynamischen Falle stabilisierten Flüssigkeitstropfen mit einer Fissilität von $X < 1$ erfüllen diese Maßgabe, wobei die Formänderungen durch die ihnen aufgezwungene Schwingung (siehe Abschnitt 3.1.1.3) einen vernachlässigbaren Fehler ergibt.

Kommt es zu einer starken Tropfendeformation, wie sie beispielsweise bei einer Coulombinstabilität zu erwarten ist (vgl. Abb. 2-25) oder zu einer Störung der Homogenität des Materials, beispielsweise durch das Gefrieren der Flüssigkeit (Stöckel, 2001), so ist die Mie-Theorie nicht länger mit der Praxis in Übereinstimmung.

3.2 Tropfenlevitation und Beobachtung

In Abb. 3-8 ist der experimentelle Aufbau zur Untersuchung der Coulombinstabilität von Mikrotropfen, welcher im Zuge dieser Arbeit errichtet wurde, dargestellt. Die einzelnen Elemente, welche zur Levitation (Abb. 3-8 a, g), Kühlung (Abb. 3-8 a, b, c, d) und Beobachtung (Abb. 3-8 e, f, g, h, i, j, k) der Tropfen dienen, sollen in den folgenden Abschnitten näher erläutert werden.

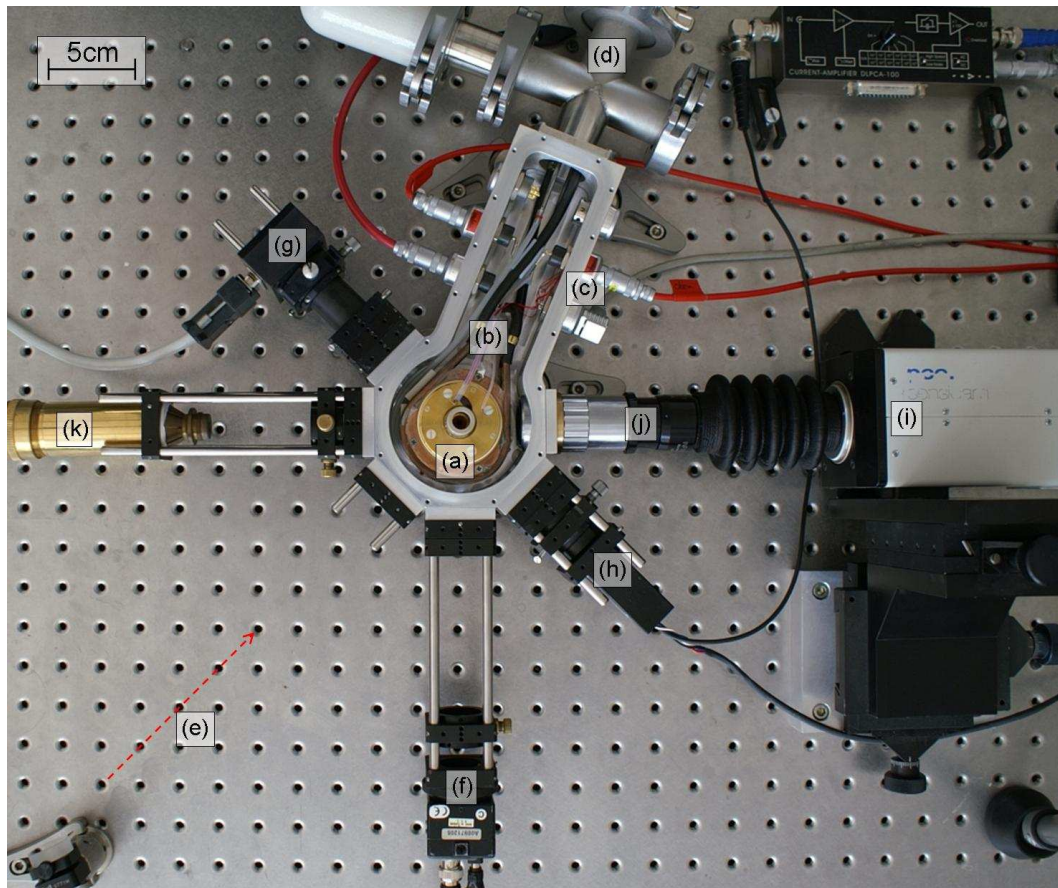


Abb. 3-8: Aufsicht auf den experimentellen Aufbau: (a) Paulfalle mit Temperierringen, (b) Zu- und Ableitung der Kühlflüssigkeit, (c) Klimakammer bei geöffnetem Deckel mit elektrischer Kontaktierung, (d) Flanschcross mit Anschluss für Turbomolekularpumpe und vakuumdichten Temperiermittel- und Gasleitungsdurchführungen, (e) Richtung des eingestrahlichten Lasers, (f) Beobachtungskamera, (g) CCD-Zeile, (h) Photomultiplier, (i) Sensicam, (j) Mikroskop, (k) Blitzlampe. Nicht dargestellt sind die Spannungsversorgung, der Umwälzthermostat, die Vakuumpumpe und der Messrechner.

3.2.1 Levitator

Um die zu untersuchenden einzelnen Flüssigkeitstropfen ohne Grenzflächenkontakt ortsfest zu stabilisieren, wurde im experimentellen Aufbau eine klassische elektrodynamische Teilchenfalle nach Wolfgang Paul verwendet. Diese besitzt einen symmetrischen achteckigen Grundkörper, welcher die Mittelelektrode bildet und im Zentrum die beschriebene rotationssymmetrische, hyperbolische Form aufweist. An ihm lassen sich, elektrisch isoliert, die ebenfalls hyperbolisch geformten Kappenelektroden anbringen. Alle Elektroden bestehen aus vergoldetem Kupfer. Dies garantiert sowohl eine hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit als auch Resistenz gegen die Korrosion durch chemische Substanzen. In Abb. 3-9 ist zum

einen ein Schnitt durch die zusammengesetzte Falle skizziert (linkes Teilbild) und zum anderen ein Foto der Elektroden ohne Isolierringe gezeigt.

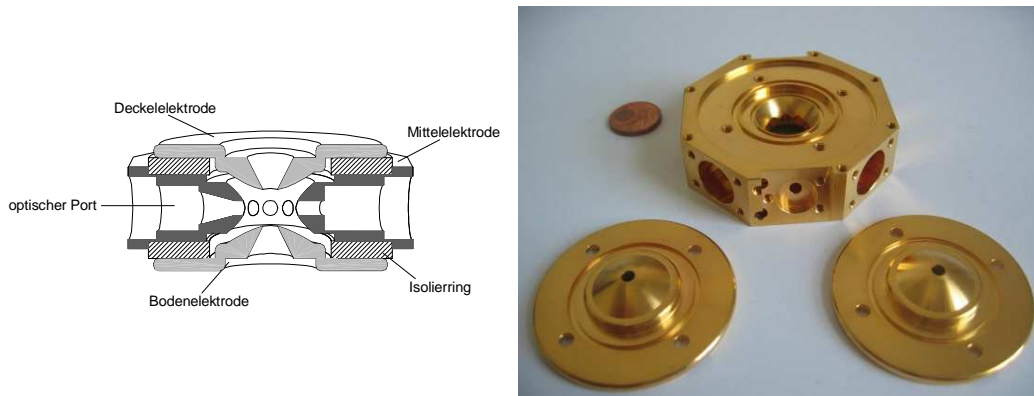


Abb. 3-9: Linkes Teilbild: Schematischer Schnitt durch die verwendete Teilchenfalle. Zu erkennen sind die hyperbolisch geformten Elektroden, welche durch einen Ring elektrisch isoliert sind. Rechtes Teilbild: Foto der vergoldeten Kupferelektroden ohne Isolierringe

Der Innenradius der Mittlelektrode beträgt $r_m = 5\text{mm}$, so ergibt sich im zusammengesetzten Zustand ein minimaler Abstand von $d = 7.07\text{mm}$ zwischen Boden- und Deckelektrode (vgl. Abb. 3-1 sowie Gleichung (3.11)). Der Außenkreis, welcher die achteckige Gestalt der Mittlelektrode umschließt, besitzt einen Radius von 30.3mm .

In die Elektroden sind so genannte optische Ports eingelassen. Die Kappenelektroden besitzen jeweils einen optischen Port und die Mittlelektrode insgesamt acht, wodurch sich ihre äußere Form erklärt. Diese Durchgänge erleichtern es, die zu untersuchenden Tropfen in das stabilisierende Feld der Paulfalle zu befördern und ermöglichen deren optische, berührungsfreie Untersuchung (siehe rechtes Teilbild in Abbildung Abb. 3-1). Dazu lassen sich die Zugänge in den Innenraum der Falle bei Bedarf durch optische Bauelemente wie Linsen oder Fenster verschließen. Durch zwei gegenüberliegende Ports kann das Licht eines Lasers das Zentrum der Falle durchqueren. Ist dabei ein Tropfen im Mittelpunkt der Anordnung stabilisiert, so kann das von ihm gestreute Laserlicht durch die verbleibenden optischen Ports nach außen gelangen und dort detektiert werden.

Neben den erwähnten Ports besitzt die Mittlelektrode zwei weitere Zugänge, welche als Gaskanäle dienen. Durch sie kann das Falleninnere über eine perforierte, ringförmige Barriere laminar durchströmt werden.

Um das in Abschnitt 3.1.1 vorgestellte Feld zu erzeugen, ist eine entsprechende Spannungsversorgung an die Paulfalle anzuschließen. Die Verschaltung der Elektrodenanordnung einer Partikelfalle mit der Wechselspannung zur Erzeugung des Pseudopotentials (siehe Abschnitt 3.1.1) kann auf zwei unterschiedliche Arten erfolgen: durch Anlegen der Wechselspannung an die Mittlelektrode oder

phasengleich an die beiden Kappenelektroden. Beide Verschaltungen bewirken einen identischen Feldverlauf im Falleninneren und sind daher gleichwertig.

Die Gleichspannung zur Gewichtskompensation des zu stabilisierenden Tropfens hingegen muss zwischen Boden- und Deckelektrode angelegt werden. Daher liegen bei einer Verschaltungsmöglichkeit Wechsel- und Gleichspannung an unterschiedlichen Elektroden an und bei einer anderen an den gleichen. Um eine unnötige Beeinflussung der beiden Spannungen untereinander zu vermeiden, wurde sich für die zuerst genannte Kontaktierung der Elektroden entschieden. Die beiden Kappenelektroden sind symmetrisch bipolar verschaltet. Somit wird das Potential, welches zur Kompensation der Gewichtskraft genutzt wird, durch das Anlegen einer Spannung desselben Betrages, aber unterschiedlicher Polarität an Boden und Deckel der Falle erzeugt. Dies ist schematisch in Abb. 3-10 dargestellt.

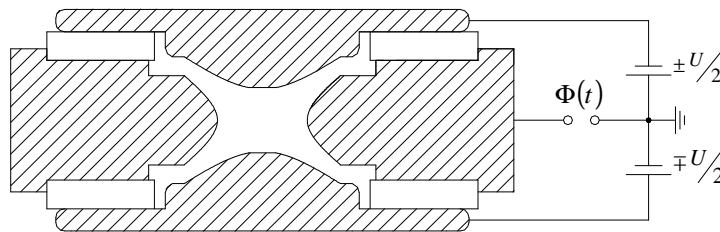


Abb. 3-10: Elektrische Versorgung der Partikelfalle durch Anlegen einer Wechselspannung an die Mittelelektrode und einer Gleichspannung an Boden- bzw. Deckelektrode

Die Wechselspannung zur Versorgung der Mittelelektrode wird von einem Hochspannungsgenerator zur Verfügung gestellt. Die Amplitude und die Frequenz der ausgegebenen Spannungen lassen sich dabei manuell durch ein Potentiometer zwischen ca. $0V$ bis $5kV$ und $180Hz$ bis $1050Hz$ stufenlos regeln. Über die Kombination einer Computerschnittstelle (Stanford Research Systems; SR245) mit der Wechselspannungsquelle kann die gewünschte Spannung durch den am Interface angeschlossenen Messcomputer eingestellt werden.

Die Gleichspannung an den Kappenelektroden wird vom Interface selbst ausgegeben. Dazu werden die Elektroden mit jeweils einem analogen Ausgangskanal der Schnittstelle elektrisch verbunden. Die Möglichkeit der manuellen Regelung ist daher nicht gegeben und die Gleichspannung wird über den Messcomputer eingestellt. Damit kann eine maximale Spannung von $\pm 10.24V$ mit einer Genauigkeit von 0.05% pro Kappenelektrode, also ein maximales Gleichspannungspotential von $20.48V$ erreicht werden. Mittels dieser Gleichspannung ist es möglich, die in Gleichung (3.28) angegebene Bedingung für die untersuchten Tropfen zu erfüllen.

3.2.2 Erzeugung elektrisch geladener Tropfen

Zur Erzeugung der Flüssigkeitstropfen wird ein piezoelektrischer Mikrodosierkopf (Gast, 2003) verwendet (Abb. 3-11). Dabei wird die Formänderung eines Piezokristalls beim Anlegen eines Spannungspulses ausgenutzt, um einen Flüssigkeitstropfen aus dem Reservoir des Dosierkopfes durch die Düsenöffnung zu drücken. Nach Beendigung des Dosiervorgangs kehrt der Kristall in seine Ausgangsform zurück und das Flüssigkeitsreservoir wird durch einen Einlass aufgefüllt.

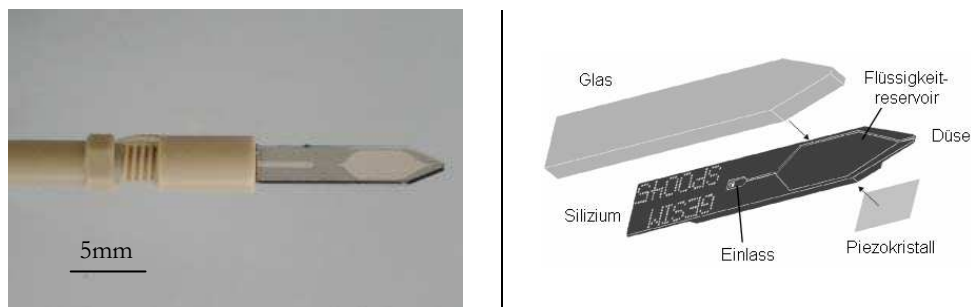


Abb. 3-11: Piezoelektrischer Dosierkopf zur Tropfenerzeugung (Gast, 2003)

Die Größe und Geschwindigkeit, der auf diese Weise entstehenden Tropfen, ist von der zeitlichen Länge und Amplitude des an den Piezokristall angelegten Spannungspulses abhängig. Damit lassen sich Tropfen mit Radien zwischen $50\mu\text{m}$ und $65\mu\text{m}$ erzeugen. Der Dosierkopf ist hierfür an eine Spannungsversorgung angeschlossen, welche in Höhe und Länge einstellbare Pulse ausgibt. Der Zeitpunkt der Tropfenauslösung kann manuell über einen Taster oder über die Computerschnittstelle geschehen.

Die entstehenden Tropfen werden mit Hilfe der Influenz mit einer Überschussladung versehen (siehe Abschnitt 2.6.2). Zu diesem Zweck befindet sich eine Ringelektrode axialsymmetrisch zum Tropfenaustritt vor der Düse der Dosiereinheit. Diese wird durch ein Gleichspannungsgerät mit Hochspannung (0 bis 3kV) beliebiger Polarität versorgt. Im elektrischen Feld dieser Elektrode findet eine Trennung der im Reservoir befindlichen Ladungsträger statt. Beim Abriss von der Düse verbleibt ein Überschuss an Ladungsträgern einer Polarität auf dem Tropfen. Die Nettoladung des Tropfens weist die entgegengesetzte Polarität der Ladungselektrode auf.

Im experimentellen Aufbau sind die Partikelfalle und der Injektor derart angeordnet, dass der geladene Tropfen vom Dosierkopf durch die Öffnung in der Deckelektrode in den Innenraum der Falle gelangen kann. Sind dabei die Parameter der an der Elektrodenanordnung anliegenden Spannungen geeignet gewählt, lässt sich der Tropfen stabil im Zentrum fangen. Dies ist nicht zuletzt davon abhängig, in welcher Phase der Wechselspannung der Tropfen eingeschossen wird. Um die

Reproduzierbarkeit der Tropfeninjektion zu gewährleisten, ist der Tropfeneinschuss zeitlich mit der Phasenlage der Fallenwechselspannung gekoppelt.

3.2.3 Vakuumkammer und Temperiersystem

Zur Temperierung der Partikelfalle und deren Innenraum dient ein Kälte-Umwälzthermostat FP50-MV von Julabo. Dieser pumpt Kühlflüssigkeit durch zwei an der Mittelelektrode angebrachte Kupferringe (Abb. 3-8 a). Somit lässt sich die Falle in einem Bereich von -45°C bis $+200^{\circ}\text{C}$ mit einer Genauigkeit von 0.01°C temperieren. Die gewünschte Temperatur ist sowohl manuell als auch über die RS232-Schnittstelle des Messrechners regelbar. Zur Temperaturerfassung meldet ein FP50-MV-interner Pt1000-Widerstand bei Bedarf die Badtemperatur an den Rechner. Die aktuelle Falltemperatur wird mit einem auf der Deckelektrode angebrachten Pt100-Widerstand und einem Temperaturmessgerät (LS330 Lakeshore) erfasst und über einen GBIP-Bus an den Messcomputer übertragen.

Um den Wärmeübertrag von der temperierten Mittelelektrode auf Boden- und Deckelektrode zu optimieren, dabei aber die elektrische Isolationswirkung beizubehalten, kommen Isolierringe (siehe Abb. 3-9) aus Aluminiumnitrid (Shapal-M[®]) zum Einsatz.

Die Temperatur des Kühlmittels ändert sich beim Transport vom Thermostat zur Falle aufgrund von Wärmeleitung und Wärmestrahlung. Diese beiden Mechanismen beeinflussen die Temperatur des Levitators. Ferner kann es bei genügend niedrigen Kühlmitteltemperaturen zur Kondensation bzw. Kristallisation von gasförmigem Wasser aus der Atmosphäre an den Kühlmittelleitungen und der Falle kommen (Abb. 3-8 a, b). Um dies zu vermeiden und eine effiziente thermische Isolierung zu gewährleisten, befindet sich die Partikelfalle im Inneren einer Klimakammer (Abb. 3-8 c (mit geöffnetem Deckel)), in welcher sich ein Isoliervakuum erzeugen lässt (Abb. 3-8 d).

Die Form der Klimakammer folgt am Kopf, in dessen Zentrum die Paulfalle auf Glaskugeln gelagert ist, der äußeren achteckigen Form der Fallenringelektrode. Bei der korrekten Positionierung der Falle weisen deren optische Ports auf die Seiten des Klimakammerkopfes. Diese sind mit Öffnungen versehen, so dass die Möglichkeit der optischen Untersuchung des Fallinneren von außerhalb bestehen bleibt. Boden und Deckel der Klimakammer sind ebenfalls, entsprechend den Ports in Boden- und Deckelektrode, mit Durchgängen versehen.

Der sechseckige Klimakammerkopf geht in eine Anschlussbox über, an welcher die Vakuumpumpe (Pfeiffer, Turbomolekularpumpe TMH 071) und die vakuumdichten Durchführungen der Temperiermittel- und Gasleitungen ihren Anschluss finden. An den Längsseiten sind jeweils drei vakuumdichte elektrische

Durchführungen (LEMO) eingelassen, über welche die Falle und der Temperaturfühler mit Spannung und Strom versorgt werden können.

Bei geschlossenem Klimakammerdeckel wird die Falle über weitere vier Glaskugeln und eine im Kammerdeckel befindliche Tellerfeder ortsfest bezüglich der Klimakammer positioniert.

Damit im Inneren des Gehäuses ein Isoliervakuum erzeugt werden kann, sind alle Durchgänge der Zu- und Ableitungen sowie Boden und Deckel des Rezipienten mit Viton- bzw. Silikondichtungen vakuumdicht abgeschlossen. Die Öffnungen an den Seiten des Kammerkopfes sind mit Quarzglas (Heraeus) verschlossen und ebenfalls mit Dichtungen versehen. Da im Inneren der Paulfalle kein Vakuum erzeugt werden soll, sind auch hier die in den optischen Ports der Mittelelektrode befindlichen Glasfenster oder Linsen mit O-Ringdichtungen versehen und mittels Rahmen fest an der Falle verschraubt. In die Bodenelektrode ist ein entsprechendes Glasfenster vakuumdicht mit einem Silikonkleber (NuSil R-1600 non-corrosive RTV Silicone Adhesive Sealant) eingeklebt. Auf die Deckelelektrode ist, axialsymmetrisch zu deren optischen Port und der z -Achse der Partikelfalle, ein Hohlzylinder angebracht. Bei geschlossenem Klimakammerdeckel ragt dieser Kamin durch den dort befindlichen Durchgang aus der Kammer heraus und wird gegen die Falle durch Silikonkleber und gegen den Kammerdeckel durch einen Silikon-O-Ring vakuumfest abgedichtet. Demnach wird das Vakuum in der Klimakammer nicht beeinträchtigt und es verbleibt ein Port zur Injektion der geladenen Tropfen von außerhalb des Rezipienten in die Falle. Der Injektor befindet sich dabei während eines Experimentes oberhalb des Deckelektrodenports im Kamin.

Der Temperaturbereich, in welchem Messungen an Tropfen aus reinem Wasser bzw. stark verdünnten wässrigen Lösungen unter atmosphärischen Normaldruck durchgeführt werden können, wird zu hohen Temperaturen hin durch die erhöhte Verdampfungsgeschwindigkeit und zu niedrigen Temperaturen hin durch die heterogene bzw. homogene Nukleation begrenzt (siehe Abschnitt 2.4). Die vom Dosiersystem erzeugten Tropfen mit einem Anfangsradius, d.h. einem Radius direkt nach der Erzeugung, von $r \approx 50\mu\text{m}$ lassen dabei ein Temperaturfenster von ca. $+15^\circ\text{C}$ bis -35°C für die Untersuchung zu. Da dieses im Allgemeinen unterhalb der Zimmertemperatur von 20°C bzw. 25°C liegt, muss der Falle für Messungen Wärme entzogen werden. Aus diesem Grund soll das Temperiersystem innerhalb dieser Arbeit auch als Kühlsystem bezeichnet werden. Mit dem beschriebenen System lässt sich die Temperatur der Falle im eben erwähnten Bereich mit einer Genauigkeit von 0.01°C regeln.

Die gekühlte Falle entzieht der Gasatmosphäre in ihrem Inneren Wärme und kühlt diese ab. Durch Verschließen der Gasleitung und durch Abdichten des Kamins wird der Gasaustausch mit der Atmosphäre außerhalb der Paulfalle minimiert. Es ist daher anzunehmen, dass bei einer konstanten Fallentemperatur der Innenraum der Falle ebenfalls diese Temperatur annehmen wird.

Ein Tropfen, welcher das Dosiersystem verlässt, weist vorerst die Injektortemperatur auf. Bei der Bewegung in das gekühlte Falleninnere setzt die Kühlung des Tropfens durch die Fallenatmosphäre ein. Es dauert einige Millisekunden bis der Tropfen auf die Temperatur des Systems abgekühlt ist (Stöckel, 2001).

Befindet sich der geladene Mikrotropfen in der Falle, so verdampft er, wenn der Sättigungsdampfdruck seiner Flüssigkeit im Falleninneren nicht gegeben ist. Der Sättigungsdampfdruck von Wasser und stark verdünnten wässrigen Natriumchlorid- und Schwefelsäurelösungen kann unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen für Temperaturen oberhalb des thermodynamischen Schmelzpunktes kaum erreicht werden, sodass die zu untersuchenden Tropfen stets verdampfen (siehe Abschnitt 2.7). In Temperaturbereichen unterhalb des thermodynamischen Schmelzpunktes von Wasser stellt sich aufgrund der Eisbildung an den Innenflächen des Fallenraumes der Sättigungsdampfdruck über Wassereis ein. Dieser ist niedriger als jener vom unterkühlten metastabilen Wasser (Pruppacher, 1997). Demnach ist auch bei Fallentemperaturen unterhalb von 0°C ein Verdampfen der gefangenen Flüssigkeit zu erwarten.

Einem Tropfen wird aufgrund des Verdampfungsprozesses Wärme entzogen und er kühlt sich ab. Sobald eine Temperaturdifferenz zwischen Umgebung und Tropfen herrscht, ist das thermodynamische Gleichgewicht zwischen diesen beiden nicht mehr gegeben und es setzt ein Wärmestrom von der Fallenatmosphäre zum Tropfen hin ein. Im stationären Zustand liegt die Tropfentemperatur dann unterhalb der Fallentemperatur. Bei vergleichsweise tiefen Fallentemperaturen von -30°C ist die Temperatur des in ihr verdampfenden Wassertropfens daher ca. $0,2^{\circ}\text{C}$ niedriger als die der Umgebung (Stöckel, 2001).

3.2.4 Optische Peripherie

Ein im Zentrum der Teilchenfalle stabilisierter Flüssigkeitstropfen kann nun hinsichtlich seines Verhaltens im frei schwebenden Zustand untersucht werden. Wie bei der Speicherung, so ist auch bei der Untersuchung der Tropfen darauf zu achten, dass Grenzflächenkontakte unterbunden werden. Daher wurden bei diesem experimentellen Aufbau zwei unterschiedliche berührungsfreie optische Methoden angewendet: die Detektion des am Tropfen gestreuten monochromatischen Lichts eines Helium-Neon-Lasers in bestimmten Winkelbereichen (Abb. 3-8 e-h) und die Mikroskopie des Tropfens (Abb. 3-8 i-k). Die Lichtquelle und das Objektiv des Mikroskops sowie die verschiedenen Detektoren für das Tropfenstreulicht sind an der Klimakammer angebracht und stehen damit in einem festen räumlichen Bezug zum Fallenmittelpunkt.

3.2.4.1 Detektion und Analyse des Laserstreulichts

Das Licht des He-Ne-Lasers mit einer Wellenlänge von $\lambda = 632.8\text{nm}$ gelangt von außen durch ein Fenster der Klimakammer und einem ebenfalls mit einem Fenster versehenen optischen Port in den Innenraum der Falle. Dort durchquert er das Fallenzentrum und verlässt den Levitator durch die dem Eintrittsport gegenüberliegende, optische Öffnung (vgl. Abb. 3-8). Trifft das Laserlicht im Mittelpunkt der Falle auf einen dort gespeicherten Tropfen, so wird ein Teil der Strahlung gestreut (siehe Abschnitt 3.1.2), gelangt durch die optischen Ports aus dem Fallenninneren und kann detektiert werden. Die Detektion erfolgt in drei unterschiedlichen Winkelbereichen, welche bezüglich der Ausbreitungsrichtung des Lasers gemessen werden. Um dies zu verdeutlichen, zeigt das linke Teilbild der Abb. 3-12 die Paulfalle im Versuchsaufbau. Ein in ihrem Zentrum stabilisierter Mikrotropfen ($r \approx 50\mu\text{m}$) wird von dem Licht des He-Ne-Lasers beleuchtet und damit für das bloße Auge sichtbar. Die gestreute Strahlung wird in bestimmten Winkelbereichen durch optische Bauelemente nach außen geleitet. Das rechte Teilbild der Abb. 3-12 zeigt einen schematischen horizontalen Schnitt durch die Partikelfalle mit dem in 0° -Richtung verlaufenden Laserstrahl und die für die Detektion des Streulichts relevanten Winkelbereiche.

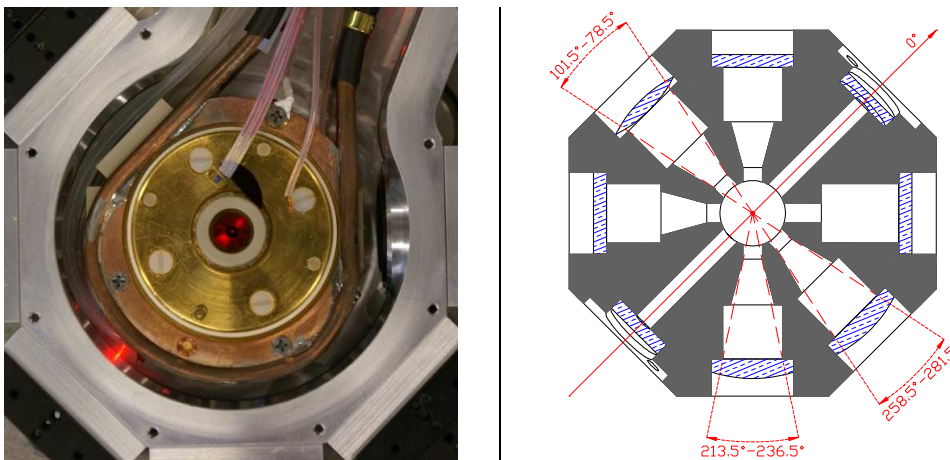


Abb. 3-12: Im linken Teilbild ist die Paulfalle mit Kühlringen, elektrischen Zuleitungen und Temperatursensor im Kopfbereich der geöffneten Klimakammer dargestellt. Ein im Zentrum stabilisierter Tropfen wird vom Laser beleuchtet. Das rechte Teilbild zeigt einen schematischen Schnitt entlang der mittleren horizontalen Fallenebene und die Winkelbereiche des Streulichts, welche detektiert werden. Die Ausrichtung und Größe der beiden Bilder entsprechen einander.

3.2.4.1.1 Tropfenstreulicht im Winkelbereich von 213.5° bis 236.5° und Beobachtungskamera

Der optische Port dieses Winkelbereichs ist mit einer achromatischen Linse versehen, deren Brennpunkt im Fallenzentrum liegt. Das Streulicht eines stabilisierten Tropfens, welches auf die Linse fällt, wird daher parallelisiert aus der Falle geleitet. Dort wird es von einem Charge-Coupled Device- Sensor einer Kamera, kurz CCD-Kamera (Abb. 3-8 f) detektiert, welche über verschiedene Komponenten des Mikrobanksystems der Firma Linos direkt an der entsprechenden Klimakammerseite befestigt ist. Ein im Strahlengang des Tropfenstreulichts befindliches verschiebbares Linsensystem zwischen Rezipient und Kamera ermöglicht es, das Streulicht auf das CCD-Array zu fokussieren. Das Bild der Kamera wird auf einem Monitor dargestellt.

Diese Anordnung dient der Überwachung des Tropfens in der Falle. Dazu gehören der Tropfeneinschuss, die Stabilisierung und Speicherung des Tropfens im Feld der Partikelfalle, seine vertikale Position, das Verdampfen des Tropfens sowie dessen Aggregatzustand.

3.2.4.1.2 Tropfenstreulicht im Winkelbereich von 78.5° bis 101.5° und Höhenregelung

In Abschnitt 3.1.1.3 wurde beschrieben, dass eine, an den Kappenelektroden anliegende Gleichspannung genutzt werden kann, um die Gewichtskraft der geladenen Tropfen zu kompensieren und gleichzeitig die spezifische Ladung Q/m der Tropfen zu detektieren. Dazu ist es nicht vorrangig wichtig, über die exakte Position der Tropfen entlang der z -Achse Kenntnis zu erlangen, sondern viel mehr, ob das Fallenzentrum, also der feldfreie Raum, und die mittlere Position des Tropfens übereinstimmen. Ist dies der Fall, kann aus der anliegenden Gleichspannung die spezifische Ladung über Gleichung (3.28) errechnet werden. Falls nicht, muss der Betrag der Gleichspannung geändert werden, damit der Tropfen in das Fallenzentrum gelangt.

Zur Erfassung der vertikalen Position des Tropfens in der Falle dient das Tropfenstreulicht im horizontalen Winkelbereich 78.5° bis 101.5° . Im entsprechenden optischen Port befindet sich eine Bikonvexlinse, deren Brennweite kleiner ist als der Abstand ihrer Hauptebene zum Fallenzentrum. Das Streulicht eines gespeicherten Tropfens wird durch diese Linse umgekehrt, vergrößert und reell außerhalb der Klimakammer auf eine vertikal ausgerichtete CCD-Zeile SONY ILX511 (Abb. 3-8 g) abgebildet. In Abb. 3-13 ist dies schematisch dargestellt. Bewegt sich der Tropfen entlang der z -Achse, so ändert sich auch die vertikale

Position seiner Abbildung. Das Signal der CCD-Zeile wird vom Messcomputer über eine Framgrabberkarte (DATATRANSLATION DT3152-LS) erfasst und in eine relative vertikale Position des Tropfens umgerechnet. Ein Regelprogramm vergleicht die Ist-Position des Tropfens mit einer einstellbaren Soll-Position. Stimmen diese nicht überein, so wird die Gleichspannung an den Kappenelektroden der Paulfalle automatisch verändert, bis die beiden Positionen einander entsprechen. Dieser Regelkreis soll weiterhin als Höhenregelung bezeichnet werden.

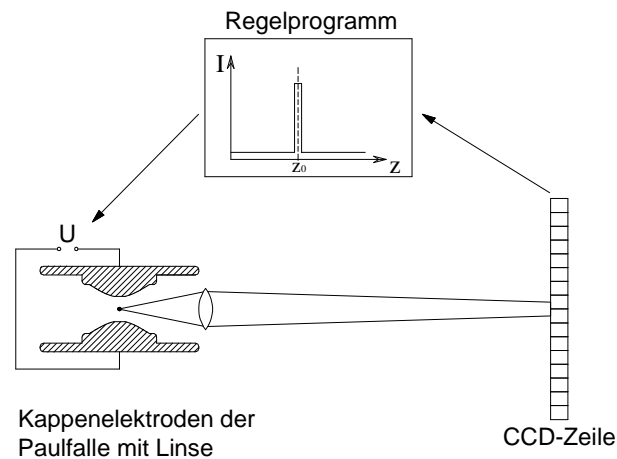


Abb. 3-13: Schema zur automatischen Höhenregelung der vertikalen Position des Tropfens in der Paulfalle

Die Soll-Position des Tropfens ist im Idealfall der Fallenmittelpunkt. Dieser wird unter Zuhilfenahme der Kraftwirkung des Pseudopotentials auf einen gespeicherten Tropfen bestimmt (siehe Abschnitt 3.1.1). Befindet sich dieser nicht im Zentrum der Falle, so bewirkt eine Änderung der Frequenz und/oder der Amplitude der Wechselspannung eine Verschiebung des Tropfens, da sich die mittlere Kraft auf ihn ändert. Ist der Tropfen im Fallenmittelpunkt positioniert, so entfällt die resultierende Kraft. Eine Änderung der Potentialparameter hat demnach für den Tropfen im Fallenmittelpunkt keine Auswirkung.

Im Experiment wird, zur Bestimmung des Fallenmittelpunktes, die Frequenz der Wechselspannung an der Mittelelektrode der Falle sprunghaft und periodisch (ca. 1Hz) zwischen zwei Werten geändert. Die Sollposition des Tropfens wird über den Messcomputer derart eingestellt, dass er der periodischen Änderung der Frequenz nicht mehr durch eine Positionsänderung Folge leistet. Dann befindet sich der Tropfen im Fallenzentrum und die Soll-Position ist bestimmt.

Durch die kontinuierliche Überwachung der Tropfenposition durch die Höhenregelung, ist es möglich einen geladenen Tropfen an einer bestimmten Position zu halten, auch wenn dieser Masse durch Verdampfung oder Nettoladung beispielsweise während einer Coulombinstabilität verliert. Die Höhe des Gleichspannungspotentials, welches zwischen den Kappenelektroden besteht um

den Tropfen auf der Soll-Position zu halten, wird vom Programm der Höhenregelung dokumentiert und steht daher für eine spätere Auswertung bereit.

Ist die Höhenkontrolle gezwungen die Fallgleichspannung zu ändern, damit der Tropfen die angestrebte Position beibehält, so ist dies ein Zeichen dafür, dass sich die spezifische Tropfenladung Q/m ändert (siehe Abschnitt 3.1.1.3). Damit ändert sich ebenfalls die mittlere Kraft, welche durch das Pseudopotential der Wechselfpannung auf den geladenen Tropfen wirkt. Das kann so weit führen, dass, bei konstanten Fallenwechselfpannungsparametern aber veränderlicher spezifischer Ladung des Tropfens, dieser nicht mehr stabil in der Falle gehalten werden kann (vgl. Abschnitt 3.1.1.2). Um dies zu vermeiden, ist es dem eben erwähnten Regelprogramm möglich, entsprechend der aus der notwendigen Fallgleichspannung resultierenden spezifischen Tropfenladung, die Frequenz oder Amplitude der an der Partikelfalle anliegenden Wechselfpannung zu verändern. Näheres hierzu findet sich im Abschnitt 4.2.

3.2.4.1.3 Tropfenstreulicht im Winkelbereich von 258.5° bis 281.5° und Photomultiplier

Das Tropfenstreulicht in diesem Winkelbereich wird durch eine achromatische Linse parallelisiert und gelangt über einen Raumfilter auf die Photokathode eines Photomultipliers (Abb. 3-8 h), welcher an der Klimakammer befestigt ist. Der Photomultiplier (Hamamatsu H5783-01) wandelt die Intensität des Lichts in ein elektrisches Signal um. Dieses wird verstärkt (FEMTO DLPCA-100) und an einen Eingangskanal eines schnellen Analog-Digital-Umsetzers (NATIONAL INSTRUMENTS NI 5102) im Messcomputer geleitet. Zusammen mit der entsprechenden Software auf dem Messrechner bildet der Digitalisierer ein digitales Speicheroszilloskop. Damit ist es möglich, einen, dem Streulicht des Tropfens äquivalenten Spannungswert zeitaufgelöst darzustellen und zu dokumentieren. Der zweite Eingangskanal des Digitalisierers empfängt einen, der Wechselfpannung der Falle entsprechenden Spannungswert, welche damit ebenfalls zeitaufgelöst neben dem Streulichtsignal aufgenommen werden kann.

Den Befehl zur Messwerterfassung kann das Speicheroszilloskop auf verschiedenen Wegen erhalten. Entweder durch einen externen digitalen Auslösebefehl, dem so genannten „externen Trigger“ oder intern durch einen „internen Trigger“. Dabei dient die Überschreitung des Spannungssignals an einem der beiden Eingänge über einen bestimmten Schwellwert als Auslöser. Bei der Messwerterfassung werden dann die Intensitäten der beiden Kanäle in einem bestimmten Zeitfenster dargestellt. Zeitgleich zum Trigger wird ein Spannungspuls ($5V$ Amplitude und $50\mu s$ Länge) an einem Ausgang des Digitalisierers ausgegeben.

Besonders der interne Trigger des Speicheroszilloskops ist bei der Untersuchung der Coulombinstabilität geladener Tropfen hilfreich. Hier erfolgt aufgrund der starken Tropfendeformation (siehe Abb. 2-25) ein merklicher Anstieg der Intensität seines Streulichts in dem zu detektierenden Bereich (Duft, 2002). Dies wird genutzt, um den Beginn einer Coulombinstabilität zu detektieren (Duft, 2003; Achtzehn, 2004; Achtzehn, 2005).

3.2.4.2 Kurzzeitmikroskopie

Die Tropfendeformation bei einer Coulombinstabilität ist ein hochdynamischer Vorgang, welcher wenige hundert Mikrosekunden andauert (siehe Abb. 2-25). Der Zeitraum, in welchem die Bildung der Jets und der Tochtertropfen erfolgt, ist um zwei Größenordnungen niedriger. Es ist dabei schwierig, den Zeitpunkt einer Coulombinstabilität genau zu bestimmen. Um den Tropfen in seiner instabilen Phase abbilden zu können, werden daher besondere Ansprüche an das bildgebende Verfahren gestellt.

Die Kurzzeitmikroskopie erfüllt genau diese Ansprüche, ohne die experimentellen Rahmenbedingungen zu sprengen. Dabei bedient sich dieses Verfahren kurzer intensiver Lichtblitze, um eine niedrige Belichtungsdauer des Objektes bei ausreichender Lichtintensität zu erreichen. Damit ist nicht die Aufnahmedauer des Detektors der begrenzende Faktor, sondern die Dauer des Blitzes. Hier sollen das Funktionsprinzip und die Einbindung des Kurzzeitmikroskops in den experimentellen Aufbau geschildert werden.

Um ein direktes Bild vom Tropfen zu erhalten und damit seine äußere Form während seiner stabilen und instabilen Phase beobachten zu können, lässt sich der Tropfen in der Falle über ein Mikroskop, eine CCD-Kamera und eine Blitzlampe darstellen. Dazu ist ein Mikroskopobjektiv (MITUTOYO M Plan Apo 2x, 5x, 10x bzw. Apo SL 20x) mit extra langem Arbeitsabstand direkt in einem Durchgang am Klimakammerkopf angebracht (Abb. 3-8 j), so dass dessen Brennpunkt im Fallenzentrum liegt. Das Objektiv ist achsensymmetrisch zu seinem optischen Port der Falle ausgerichtet. Ein zum Objektiv passender Mikroskopfototubus (Abb. 3-8 j) verbindet das Objektiv mit dem Detektor (Abb. 3-8 i). Die starre Verbindung zwischen der CCD-Kamera und dem Objektiv durch den Tubus wurde gelöst, indem dessen Mittelstück durch einen lichtundurchlässigen Faltenbalg ersetzt wurde. Der Empfänger ist auf einem in alle drei Raumrichtungen verschiebbaren Tisch positioniert. Durch diese Anordnung ist es möglich, Tropfen scharf auf dem CCD-Sensor abzubilden, indem der Abstand vom Objektiv zum Detektor manuell variiert wird.

Der Beginn der Tropfenverformung lässt sich mit dem Photomultiplier und dem digitalen Oszilloskop bestimmen (siehe Abschnitt 3.2.4.1.3 und 3.3). Da bei einer möglichen Auslösung die Tropfenverformung schon begonnen hat, sollte der CCD-Detektor am Mikroskop eine besonders niedrige Reaktionszeit besitzen. Als Detektor dient eine CCD-Kamera der Firma PCO, Modell SensiCam FastShutter, welches durch eine PCI-Steckkarte und ein Glasfaserkabel vom Messcomputer gesteuert und ausgelesen wird. Dabei kann die Kamera durch ein internes wie auch ein externes Signal ausgelöst werden. Die geringe Reaktionszeit von unter $2\mu s$ und eine einstellbare Belichtungszeit von $100ns$ bis $1ms$ zeichnen sie als geeigneten Detektor aus.

Um eine hohe zeitliche Auflösung der einzelnen Bilder zu gewährleisten, dient eine NANOLITE Nanosekunden-Blitzlampe als Lichtquelle (Abb. 3-8 k). Diese erzeugt aufgrund eines Funkenüberschlags zwischen zwei Elektroden einen ca. $10ns$ langen intensiven Lichtblitz, welcher durch den dem Objektiv gegenüberliegenden Port den Tropfen in der Paulfalle beleuchtet. Ist in diesem Moment die SensiCam aufnahmebereit, so wird das Licht der Blitzlampe über das Mikroskop abgebildet und ein Schattenriss des Tropfens wird sichtbar.

Es ist notwendig, die Auslösung der Kamera und des Blitzes zeitlich gegenüber dem Auslösesignal zu synchronisieren. Dies geschieht durch eine Delay-Computersteckkarte, welche sich in einem gesonderten Computer befindet und deren Triggereingang an den Triggerausgang des digitalen Speicheroszilloskops angeschlossen ist.

Überschreitet die Streulichtintensität des Tropfens einen gewissen Schwellwert, so wird ein Triggersignal an die Delay-Karte übergeben. Diese sendet zeitversetzt zum Signaleingang jeweils ein Auslösesignal an die Kamera und an das Betriebsgerät der Blitzlampe. Die Zeitverzögerung zwischen Triggersignal des Oszilloskops und dem Auslösen der Kamera und der Blitzlampe lassen sich voneinander unabhängig über den Messrechner einstellen. Durch die Kombination des Mikroskops, der CCD-Kamera, der Blitzlampe und der Verzögerungskarte ist es möglich, eine zu einem Auslösesignal zeitversetzte mikroskopische Aufnahme eines Tropfens, welcher in der Paulfalle schwebt, zu erhalten.

3.3 Messsubstanzen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Substanzen hinsichtlich ihres ladungsbedingten Zerfalls untersucht. Hauptaugenmerk lag dabei auf Wasser in seiner reinen flüssigen Form. Um die Kontaminationen der Messflüssigkeit mit Fremdsubstanzen möglichst gering zu halten, wurde hierzu hoch reines Wasser ($R = 18.2M\Omega\cdot cm$ bei $T = 25^\circ C$) aus einer Milli-Q[®] Filteranlage verwendet.

Die Konzentration freier Ladungsträger in einem Wasservolumen wird über den pH-Wert ausgedrückt und ist für ein festes Flüssigkeitsvolumen im Mittel eine konstante Größe. Allerdings lassen vorangegangene Experimente zur Coulombinstabilität (siehe Abschnitt 2.8) und zum Elektrospray (siehe Abschnitt 2.6.4) den Schluss zu, dass die Anzahl der Ladungsträger im untersuchten Flüssigkeitsvolumen Auswirkung auf dessen Coulombinstabilität hat. Um diesen Umstand zu verifizieren, wurden neben hochreinem Wasser auch Untersuchungen an wässrigen Lösungen von Natriumchlorid und Schwefelsäure durchgeführt. Um den Einfluss der Ladungsträgerkonzentration näher beschreiben zu können, wurden Stoffmengenkonzentrationen von NaCl und H_2SO_4 im Bereich von 10^{-7} mol/l bis 10^{-2} mol/l untersucht. Bei den geringsten Konzentrationen liegt damit die Anzahl der Ionen des Solutes im Bereich der Wasserionenanzahl, welche bei den höheren Lösungskonzentrationen um das bis zu 10000-fache überschritten wird.

3.4 Einzelexperiment

Um die Arbeitsweise des Versuchsaufbaus verständlich zu machen, soll an dieser Stelle der Ablauf eines typischen Einzelexperimentes zur Untersuchung der Coulombinstabilität geladener Mikrotropfen aus reinem Wasser folgen.

Die zentrale Verwaltungsstelle ist der Messcomputer. Von hier aus werden alle Einstellungen, welche das Experiment betreffen, vorgenommen. Dazu zählen:

- Steuerung der Falltemperatur durch Steuerung der Kühlertemperatur
- Einstellung der Wechsel- und Gleichspannung, welche an der Falle anliegen, über das Computerinterface SR245. Darunter zählt auch der Betrieb der Höhenregelung des Tropfens.
- Auslösen des Tropfeneinschusses in die Falle über das Computerinterface SR245
- Betrieb des digitalen Speicheroszilloskops, welches die Streulichtintensität des Tropfens in einem Winkelbereich von 258.5° bis 281.5° und zeitgleich die Wechselspannung darstellt
- Betrieb der PCI-Karte der CCD-Kamera SensiCam FastShutter
- Einstellung der zeitlichen Verzögerung zwischen Auslösepuls des Oszilloskops und der Auslösung der Kamera und der Blitzlampe.

Der Messcomputer übernimmt neben der Steuerung des Experimentes auch die Dokumentation und Speicherung der Messdaten. Dazu gehören:

- die Gleichspannung, welche die Gewichtskraft des Tropfens kompensiert
- die zeitaufgelöste Intensität des vom Tropfen gestreuten Laserlichts in einem Winkelbereich von 258.5° bis 281.5°

- die Amplitude und die Frequenz der an der Fallenmittelelektrode anliegenden Wechselspannung
- die von der CCD-Kamera SensiCam FastShutter aufgenommenen Bilder.

Um die an den Messcomputer angeschlossene Hardware (GBIP-Bus, RS232, PCI-Karte der CCD-Kamera SensiCam FastShutter, Framegrabber-Karte der CCD-Zeile) steuern zu können, stehen Computerprogramme zur Verfügung, welche mittels der graphischen Programmiersoftware LabVIEW speziell für diesen Versuchsaufbau erstellt wurden.

3.4.1 Einschuss und Speicherung des Tropfens

Zu Beginn des Versuchs wird durch die Turbomolekularpumpe innerhalb der Klimakammer ein Isoliervakuum (ca. 10^{-4} bis 10^{-5} mbar) erzeugt. Die gewünschte Falltemperatur wird durch ein Computerprogramm über den Kälte-Umwälzthermostat eingestellt und mittels Temperatursensor und Messgerät kontrolliert. Das Dosiersystem zur Tropfenerzeugung wird mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, auf Funktionalität getestet und zusammen mit der Ringelektrode zur Tropfenladung im entsprechenden Fallenport in der Deckelektrode positioniert.

Alle Geräte für die Spannungsversorgung der Falle sowie der optischen Untersuchung der Tropfen werden in Betrieb genommen. Die Amplitude und Frequenz der Fallenwechselspannung sowie die Gleichspannung werden über ein LabVIEW-Programm, welches die Computerschnittstelle SR245 verwaltet, eingestellt. Durch dieses Programm lässt sich auch der Einschuss der Tropfen in den Fallinnenraum auslösen. Die Bahn der Tropfen, wenn diese den Strahlengang des Lasers im Fallinneren kreuzen, kann über die Beobachtungskamera auf einem Monitor verfolgt werden. Die Parameter der Fallenspannungen, der Tropfenladespannung, der Tropfenerzeugung und deren Phasenlage zur Fallenwechselspannung werden derart eingestellt, dass sich die Tropfen reproduzierbar in der Falle fangen lassen.

Ist ein Tropfen in der Falle stabilisiert, so wird dies über die vertikale CCD-Zeile registriert und von der Höhenregelung die Gleichspannung automatisch geregelt bis die Ist-Position des Tropfens mit der Soll-Position der Höhenregelung übereinstimmt. Ist dies nicht das Fallenzentrum, so muss die Soll-Position neu bestimmt werden.

3.4.2 Verdampfung des Tropfens

Sobald der Tropfen die Düse des Dosiersystems verlässt, beginnt er gemäß der vorherrschenden Temperatur und der Sättigung der Luft mit Wasserdampf zu verdampfen. Dabei verliert er fortwährend Masse, während seine Ladung konstant bleibt. Daher muss durch die Höhenregelung des Messcomputers ständig die Gleichspannung zur Gewichtskompensation des Tropfens neu eingestellt werden, wenn dieser in der Falle gefangen ist. Zeitgleich werden die Werte der Fallgleichspannung dargestellt und vom Messcomputer in Form einer ASCII-Datei abgespeichert.

Um die Nettoladung des Tropfens in der späteren Auswertung bestimmen zu können, wird, nachdem er in der Falle stabilisiert ist, ein fotografisches Abbild mittels der SensiCam vom Tropfen aufgenommen. Diese wird zusammen mit dem Zeitpunkt der Aufnahme und den zur Speicherung notwendigen Fallenparametern vom Messcomputer gespeichert. Im linken Teilbild der Abb. 3-14 ist zur Verdeutlichung das Bild eines Tropfens ($r \approx 48\mu\text{m}$), welches mit dem Kurzzeitmikroskopie-System aufgenommen wurde, dargestellt. Im Experiment wurde dafür vornehmlich das Objektiv MITUTOYO M Plan Apo 10x verwendet.

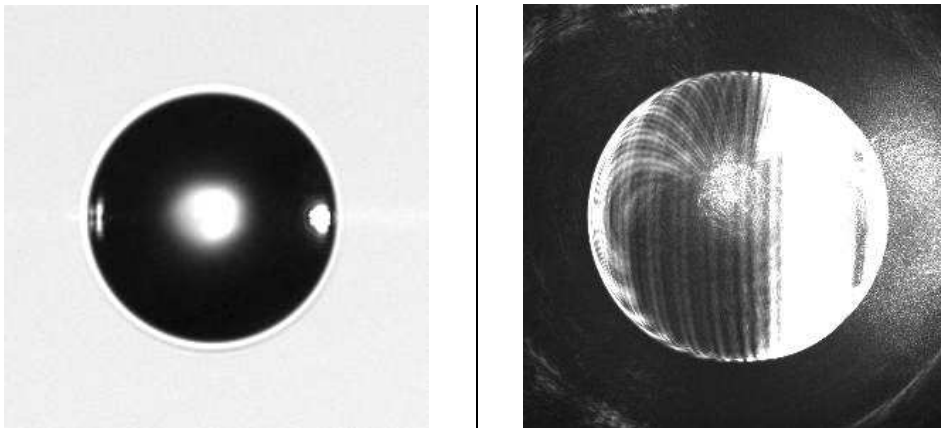


Abb. 3-14: Das linke Teilbild zeigt eine mikroskopische Aufnahme eines Wassertropfens mit $r \approx 48\mu\text{m}$ bei 0°C , welcher stabil im Fallenninneren gefangen ist. Das rechte Teilbild zeigt die Verteilung des vom Tropfen gestreuten Laserlichts, welches im Winkelbereich von 213.5° bis 236.5° von der Linse aufgenommen wird.

Durch das Verdampfen des Tropfens steigt ständig dessen spezifische Ladung Q/m . Das Regelprogramm korrigiert daher die Frequenz der Fallenwechselspannung zu höheren Werten hin, um die mittlere Kraftwirkung des Wechselfeldes auf den Tropfen annähernd konstant zu halten. Außerdem wird die Amplitude der Wechselspannung für die Dauer der Tropfenuntersuchung herabgesetzt.

Der Verdampfungsprozess des Tropfens kann mittels der Beobachtungskamera (Abschnitt 3.2.4.1.1) verfolgt werden. Diese bildet das gestreute Laserlicht in einem Winkelbereich von 213.5° bis 236.5° bezüglich der Einstrahlrichtung des Lasers ab.

Wird das Streulicht durch das vor der Kamera befindliche Linsensystem nicht auf den Detektor fokussiert, so zeigt sich für genügend große Tropfen ein ähnliches Bild wie das rechte Teilbild der Abb. 3-14. Die sichtbaren hellen und dunklen Bereiche entsprechen den von der Mie-Theorie beschriebenen Intensitätsminima und -maxima bei der Streuung einer monochromatischen ebenen Lichtwelle an einem sphärischen Objekt. Die Anzahl und Position der Minima und Maxima wird von der Brechzahl der Tropfenflüssigkeit und der Tropfengröße beeinflusst und ändern sich, wenn der Tropfen verdampft.

Der Photomultiplier, welcher in 270° - Richtung bezüglich des einfallenden Laserstrahls an der Klimakammer angebracht ist, detektiert das vom Tropfen in dieser Richtung gestreute Licht. Die registrierte Intensität wird in Abhängigkeit von der Zeit neben der Wechselspannung vom digitalen Speicheroszilloskop auf dem Messcomputer dargestellt. Die Messwerte beider Kanäle des Oszilloskops werden vom Rechner im ASCII-Format gespeichert.

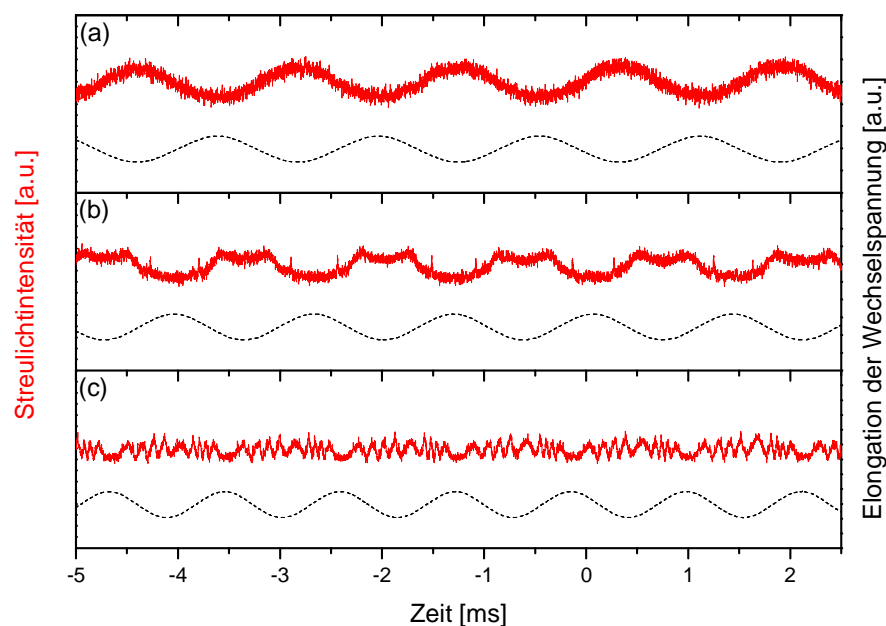


Abb. 3-15: Intensität des vom Photomultiplier detektierten Tropfenstreulichts (rote durchgezogene Kurve) bei unterschiedlich großen Wassertropfen ((a) $r \approx 48\mu\text{m}$; (b) $r \approx 40\mu\text{m}$; (c) $r \approx 32\mu\text{m}$). Die schwarze unterbrochene Kurve zeigt den Verlauf der Wechselspannung innerhalb dieser Zeitspanne.

Verändert sich die Tropfengröße durch Verdampfen, so ändert sich auch die Intensität des, in diesem Winkelbereich, zu detektierenden Tropfenstreulichts. Dies wird überlagert von einer periodischen Änderung der Intensität, welche sich aus der Radiusänderung aufgrund der getriebenen Tropfenschwingung ergibt. Um dies zu verdeutlichen, ist in Abb. 3-15 das Signal des Photomultipliers neben dem

Wechselspannungssignal gegenüber der Zeit bei unterschiedlichen Tropfengrößen aufgetragen. Der Nullpunkt der Zeitachse bezieht sich auf den Zeitpunkt, an welchem die Messung ausgelöst wurde. Eine Änderung der Intensität aufgrund der Tropfenverdampfung ist innerhalb dieses verhältnismäßig kurzen Zeitfensters einer Aufnahme kaum zu registrieren. Es zeigt sich aber eine Korrelation der gestreuten Intensität und der Periode der Wechselspannung (Abb. 3-15 (a) und (b)). Gelangt der Tropfen durch Verdampfen näher an seine Stabilitätsgrenze, so bleibt diese Korrelation bestehen, jedoch erhöht sich die Anzahl der lokalen Extrema, wie dies in Abb. 3-15 (c) zu sehen ist.

3.4.3 Coulombinstabilität des Tropfens

Durch das Verdampfen gerät der Tropfen an die Grenze seiner Stabilität. Bevor er diese erreicht, wird das Speicheroszilloskop in den Triggermodus versetzt und der Schwellwert oberhalb des Tropfenstreulichts festgelegt. Außerdem wird durch den Messcomputer die Verzögerungszeit der Kamera- und Blitzauslösung bezüglich des Zeitpunktes der Schwellwertüberschreitung festgelegt.

Vollzieht ein Tropfen eine Coulombinstabilität, so steigt das Tropfenstreulicht im Winkelbereich des Photomultipliers stark an, der Schwellwert wird überschritten und eine fotografische Aufnahme des Tropfens mit dem vorher bestimmten Zeitversatz ausgelöst (siehe Abb. 3-16). Sowohl die Daten des Speicheroszilloskops als auch das Bild des Tropfens werden vom Messcomputer gespeichert.

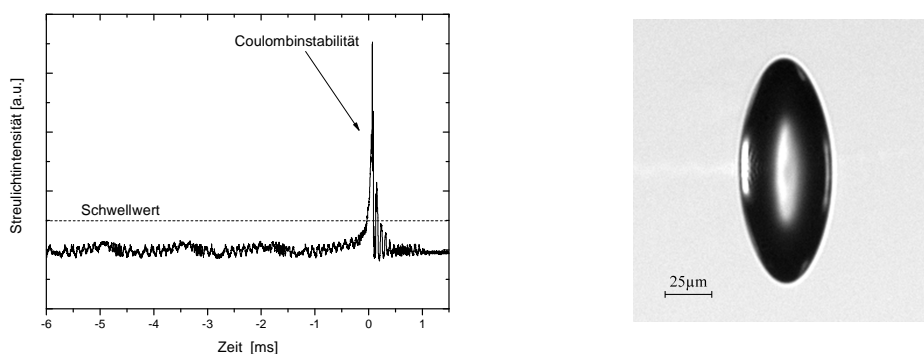


Abb. 3-16: Im linken Teilbild ist die Intensität des vom Tropfen gestreuten Laserlichts, welches vom Photomultiplier detektiert wird, vor, während und nach einer Coulombinstabilität dargestellt. Der starke Intensitätsanstieg nach Überschreiten des Schwellwertes kennzeichnet eine Coulombinstabilität. Zeitversetzt zu diesem Zeitpunkt kann ein mikroskopisches Abbild des Tropfens aufgenommen werden. Sind die Einstellungen entsprechend gewählt, kann der stark verformte Tropfen wie im rechten Teilbild sichtbar gemacht werden. Der Belichtungszeitpunkt, welcher zu dieser Aufnahme führte, lag ca. $45\mu\text{s}$ nach der Schwellwertüberschreitung.

Während einer Coulombinstabilität ändert der Tropfen seine spezifische Ladung zu kleineren Werten hin, indem er einen großen Teil seiner Nettoladung, jedoch nur einen geringen Teil seiner Masse an die Umgebung abgibt. Damit kehrt er in den stabilen Bereich, welcher sich durch eine Fissilität unterhalb von $X = 1$ auszeichnet, zurück. Dies hat zur Folge, dass der Tropfen nach dem Ladungs- und Masseausstoß sprunghaft in den unteren Teil der Falle gelangt. Dies wird von der Höhenregelung registriert und die Gleichspannung innerhalb weniger Millisekunden entsprechend der neuen spezifischen Tropfenladung angeglich. Damit ist gewährleistet, dass der Tropfen nach einer Coulombinstabilität weiterhin stabil in der Falle gespeichert wird.

Er verdampft, bis er abermals an die Grenzen seiner Stabilität gelangt und erneut instabil wird. Die Gleichspannung, welche während des gesamten Verdampfungsprozesses vom Messcomputer protokolliert wird, ergibt daher die in Abb. 3-17 angegebene Zeitabhängigkeit.

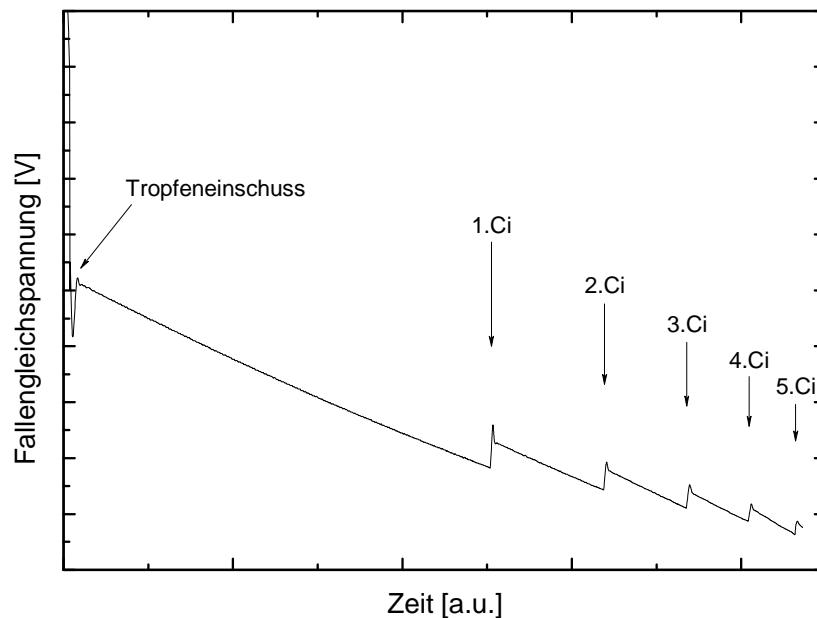


Abb. 3-17: Zeitliche Veränderung des Gleichspannungspotentials, welches zwischen den Kappenelektroden anliegt, um einen verdampfenden Tropfen stabil an einer bestimmten Position zu halten. Die Coulombinstabilitäten sind mit „Ci“ gekennzeichnet.

Folglich ist es also möglich, die Coulombinstabilitäten eines Tropfens bei unterschiedlichen Größen zu detektieren. Experimentell wird dies durch das Auflösungsvermögen der verwendeten Detektoren begrenzt. Mit fortschreitender Verdampfung des Tropfens in der Falle nimmt die Intensität des von ihm gestreuten Laserlichtes ab. Dies hat zur Folge, dass dieser unterhalb einer gewissen Größe ($r < 3\mu m$) durch die CCD-Zeile der Höhenregelung nicht mehr detektiert werden kann und die stabile ortsfeste Speicherung nicht mehr garantiert ist. Auch die

Qualität der durch den Photomultiplier aufgenommenen Streulichtintensität nimmt zu kleineren Tropfenradien hin stark ab, da sich das Signal/Rausch-Verhältnis verkleinert. Es gestaltet sich daher schwierig, bei Tropfenradien unterhalb von ca. $10\mu\text{m}$ den Einsatz einer Coulombinstabilität durch das digitale Speicheroszilloskop zu detektieren. Dies macht demnach auch die Mikroskopie der Tropfenverformung der Instabilität unmöglich.

Ist der Tropfen so stark eingedampft, dass die weitere Detektion seiner Instabilitäten nicht mehr akkurat durchgeführt werden kann, wird diesem, durch eine Veränderung der Fallenparameter, die Möglichkeit der stabilen Speicherung verwehrt. Er verlässt den Fallinnenraum und wird meist durch eine Elektrode aufgenommen. Die Dokumentation der Fallgleichspannung wird gestoppt und das Einzelexperiment ist beendet.

Die Parameter der Fallenspannung werden durch den Messcomputer anschließend auf diejenigen eingestellt, mit welchen ein weiterer Tropfen eingefangen werden kann. Somit steht der experimentelle Aufbau für ein weiteres Einzelexperiment bereit.

Durch die Steuerung des Experimentes über den Messcomputer wird eine hohe Reproduzierbarkeit der einstellbaren Parameter sowie eine sichere und schnelle Erfassung der Messdaten der verschiedenen Einzelexperimente gewährleistet. Damit kann bei unveränderten Parametern eine Vielzahl an nahezu gleichwertigen Mikrotropfen untersucht werden, so dass aus der Zusammenfassung der Einzelexperimente aussagekräftige Schlussfolgerungen gezogen werden können. Bei der Untersuchung wird dazu der Zeitversatz zwischen der Schwellwertüberschreitung des Tropfenstreulichts und des Belichtungszeitpunktes durch die Blitzlampe variiert. Damit kann der Tropfen in den verschiedenen Stadien der Verformung, welche aus einer Coulombinstabilität resultieren, abgebildet werden. Die hohe Reproduzierbarkeit sowohl bei der Erzeugung als auch bei der Aufladung der Tropfen ermöglicht es, die einzelnen Aufnahmen verschiedener Tropfen untereinander zu vergleichen.

4 Auswertung der Messdaten

Um das Verhalten von Tropfen während ihrer ladungsbedingten instabilen Phase interpretieren zu können, stehen experimentelle Messdaten aus drei verschiedenen Quellen zur Verfügung:

1. Mit Hilfe der Kurzzeitmikroskopie werden die Tropfen mikroskopisch abgebildet.
2. Mit Hilfe der Höhenregelung wird der zeitliche Verlauf der Fallgleichspannung, welche zur Kompensation der Gewichtskraft des geladenen Tropfens dient, aufgezeichnet.
3. Mit Hilfe des Photomultiplier und des digitalen Speicheroszilloskops wird die zeitaufgelöste Intensität des vom Tropfen gestreuten Laserlichts in einem Winkelbereich von 258.5° bis 281.5° detektiert

Bei der Auswertung und Interpretation der experimentell ermittelten Daten werden separat aus jeder dieser Quellen Information gezogen. Es ist jedoch möglich, die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungsmethoden miteinander sinnvoll zu kombinieren um das Ergebnis- und Interpretationsfeld zu erweitern. In diesem Abschnitt wird beschrieben, wie die Messdaten der einzelnen Untersuchungsmethoden auszuwerten sind, damit diese möglichst fehlerfrei interpretiert werden können.

4.1 Kurzzeitmikroskopie von Mikrotropfen

Mit Hilfe der Kurzzeitmikroskopie ist es möglich, mikroskopische Aufnahmen des Tropfens in der Partikelfalle mit einer Belichtungszeit von ca. 10ms aufzuzeichnen. Die Aufnahme erfolgt zeitlich verzögert zu einem Auslösesignal. Dieses kann durch ein Computerprogramm willkürlich erzeugt werden oder durch die Detektion einer Streulichtintensität oberhalb eines Schwellwerts ausgelöst werden. Damit ist es zum einen möglich, den Tropfen im stabilen Zustand während des Verdampfens abzubilden und zum anderen, sein Verhalten während einer Coulombinstabilität bildlich zu dokumentieren.

Es zeigt sich, dass der Tropfen im stabilen Zustand eine sphärische Gestalt annimmt, wie diese schon Abb. 3-14 dargestellt wurde. Erreicht dieser durch

Verdampfung die Grenze seiner Stabilität, so kommt es zu einer starken Verformung des Tropfens (siehe Abb. 3-16). Nach dem Ausstoß von Ladung und Masse ist der Tropfen bezüglich des Verhältnisses zwischen Coulombenergie und Oberflächenenergie stabil und er strebt wieder seine energetisch günstige sphärische Form an. Neben der Verformung des Muttertropfens können die Bilder Aufschluss über die Art des Ausstoßes von Ladung und Masse während einer Coulombinstabilität geben und damit gegebenenfalls die Höhe des Masseverlustes bestimmt werden.

Die Auswertung der Bilder beschäftigt sich mit der Bestimmung des Tropfenvolumens sowie dessen Deformation bezüglich seiner stabilen kugelförmigen Gestalt. Für Letzteres ist es notwendig, Parameter festzulegen, welche die Tropfenform beschreiben. Dies erfolgt durch das Anpassen der Variablen einer mathematischen Funktion, so dass ihre Kurve mit möglichst geringer Abweichung der äußerlichen Gestalt der abgebildeten Tropfen folgt.

Ein stabiler Tropfen stellt hier ein geringes Problem dar, da er sich auf einer Abbildung kreisförmig zeigt. Jedoch vollführt er eine stark dynamische Formänderung (siehe Abb. 2-24 und Abb. 2-25) aufgrund einer Coulombinstabilität, entsprechend vielfältig sind die Tropfengestalten, die sich auf den Abbildungen, welche während der instabilen Phase aufgenommen wurden, präsentieren. Um einen Eindruck von der Verformung der Tropfen zu vermitteln, sind in Abb. 4-1 Bilder dargestellt, welche diese in chronologischer Reihenfolge zeigen. Es ist zu sehen, dass neben runden, elliptischen und spindelförmigen Tropfengestalten (Abb. 4-1 (a) bis (d)) nach dem Ausstoß von Ladung und Masse weitaus kompliziertere Tropfenformen detektiert wurden (Abb. 4-1 (e) bis (g)). Der Tropfen ist dabei rotationssymmetrisch bezüglich seiner vertikalen Symmetrieachse.

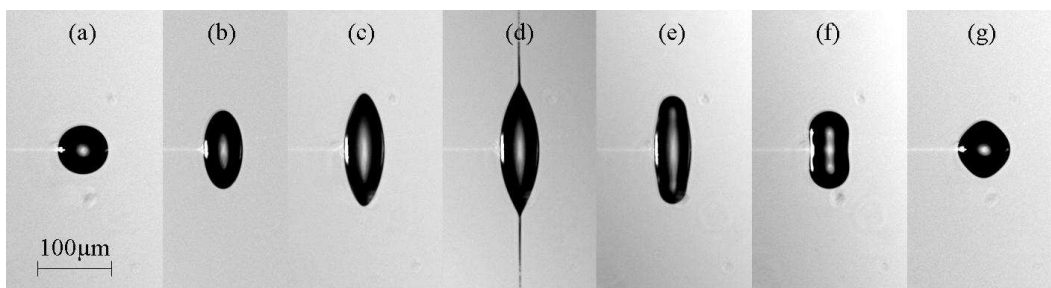


Abb. 4-1: Beispiele für die Deformation der Tropfen aufgrund einer Coulombinstabilität in chronologischer Reihenfolge

Um die Deformation zusammenhängend beschreiben zu können, ist es notwendig, eine Funktion zur Gestaltanpassung zu verwenden, welche durch Veränderung ihrer Parameter einen möglichst großen Bereich der detektierten Tropfenformen abdeckt. Des Weiteren sollte der veränderliche Parametersatz klein gehalten werden, um die Beschreibung der Deformation nicht zu verkomplizieren.

Eine mathematische Funktion, welche diesen Anforderungen im ausreichenden Maße gerecht wird, stellt die so genannte Superformel nach Johan Gielis (Gielis, 2003) dar. Unter Verwendung von Zylinderkoordinaten mit $x = r \cdot \cos \varphi$ und $y = r \cdot \sin \varphi$ lässt sie sich wie folgt beschreiben:

$$r(\varphi) = \sqrt[n_1]{\frac{1}{\left|\frac{1}{a} \cos\left(\varphi \frac{m}{4}\right)\right|^{n_2} + \left|\frac{1}{b} \sin\left(\varphi \frac{m}{4}\right)\right|^{n_3}}} \quad (a, b \in \mathfrak{R}_0^+; n_i, m \in \mathfrak{R}^+). \quad (4.1)$$

Dabei sind n_i und m frei wählbare Parameter, welche sich auf die Kurvenform der Superformel auswirken. Die Variablen a und b bestimmen die Ausdehnung in x - bzw. y -Richtung. Durch den Parameter m wird die Kurve in eine m -fache Anzahl gleicher Sektoren unterteilt. Daher sind in einem kartesischen Koordinatensystem auch unsymmetrische Formen bezüglich der x - und y -Achse denkbar. Im Weiteren stellen ein Kreis mit dem Parametersatz $n_i = 2$, $m = 4$ und $a = b$ und eine Ellipse mit $n_i = 2$, $m = 4$ Spezialfälle der Superformel dar. Durch die geeignet Wahl eines entsprechenden Parametersatzes lassen sich mit Hilfe der Superformel neben den eben erwähnten auch komplexere Tropfenformen mit minimalen Abweichungen nachbilden. Diese mathematische Funktion eignet sich daher außerordentlich gut, um das Tropfenvolumen mittels der kurzzeitmikroskopischen Aufnahmen zu bestimmen.

Um die Tropfendeformation während einer Coulombinstabilität geeignet beschreiben zu können, wurde weiterhin eine Spezialform der Superformel mit $n_i = n$ und $m = 4$ zur Anpassung verwendet. Durch die eben erwähnte Erniedrigung der Freiheitsgrade geht die Formel der Superformel in die der Superellipse (Bronstein, 2001) über:

$$r(\varphi) = \sqrt[n]{\frac{1}{\left|\frac{\cos(\varphi)^n}{a}\right| + \left|\frac{\sin(\varphi)^n}{b}\right|}} \quad (a, b \in \mathfrak{R}_0^+; n_i, m \in \mathfrak{R}^+). \quad (4.2)$$

Dabei repräsentieren a und b die Halbachsen der Superellipse. Für $n = 2$ sowie $a = b$ bzw. $a \neq b$ ergibt sich aus dieser Funktion ein Kreis bzw. eine Ellipse. Für $n > 2$ nähert sich die Form mit steigendem n immer mehr einem Rechteck an, dessen Seiten die Koordinatenachsen im rechten Winkel schneiden. Für $1 < n < 2$ bildet sich mit fallendem n zunehmend ein Rhombus, welcher sich bei $n = 1$ vollkommen darstellt. Für Werte von $n < 1$ nähert sich die Kurve dem Achsenkreuz an. Zur Verdeutlichung sind in den beiden Teilbildern der Abb. 4-2 die Kurven aufgetragen, welche sich für $a = b = 1$ (linkes Teilbild) und $2a = b = 2$ (rechtes Teilbild) bei einer

Veränderung von n ergeben. Dieses wird zwischen 0.5 (innere Kurve) und 3 (äußere Kurve) mit einer Schrittweite von 0.5 variiert.

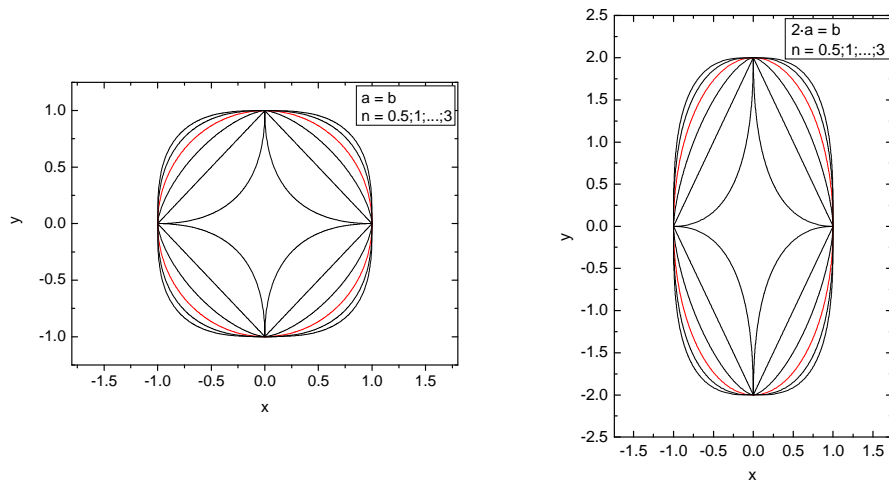


Abb. 4-2 Kurven, welche sich aus der superelliptischen Funktion für $a = b = 1$ (linkes Teilbild) und $a = 2 \cdot b = 2$ (rechtes Teilbild) ergeben, wenn n variiert wird. Zur Orientierung ist der Spezialfall mit $n = 2$ rot gezeichnet.

Mit der mathematischen Funktion der Superellipse ist es möglich, die Tropfenform vor und während einer Coulombinstabilität mit einem Satz von drei Parametern zu beschreiben (Giglio, 2008).

Der Tropfen ändert seine sphärische Form aufgrund einer Coulombinstabilität und nimmt vorerst die Gestalt eines Ellipsoiden an (Abb. 4-1 (b)). Die Abbildungen des Tropfens, welche in diesen Zeitabschnitt fallen, können demnach durch die Gleichung einer Ellipse beschrieben werden. In einem kartesischen zweidimensionalen Koordinatensystem lässt sich eine Ellipse darstellen durch:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1. \quad (4.3)$$

a und b sind die Halbachsen der Ellipse.

Nimmt der Tropfen eine spindelförmige Gestalt an (Abb. 4-1 (c) und (d)), so kann eine geschlossene Ellipse diese Form nicht mehr ausreichend genau beschreiben. Es ist möglich, hierzu einen Ellipsenabschnitt zu nutzen (Achtzehn, 2004). Im linken Teilbild der Abb. 4-3 ist die Methode skizziert. Dabei trennt eine parallel zur x-Achse verlaufende Sehne auf der Höhe μ einen Ellipsenbogen ab. Durch Spiegelung dessen an der Sehne, wird eine geschlossene spindelförmige Gestalt realisiert, mit welcher die Tropfen beschrieben werden können (Abb. 4-3, rechtes Teilbild)

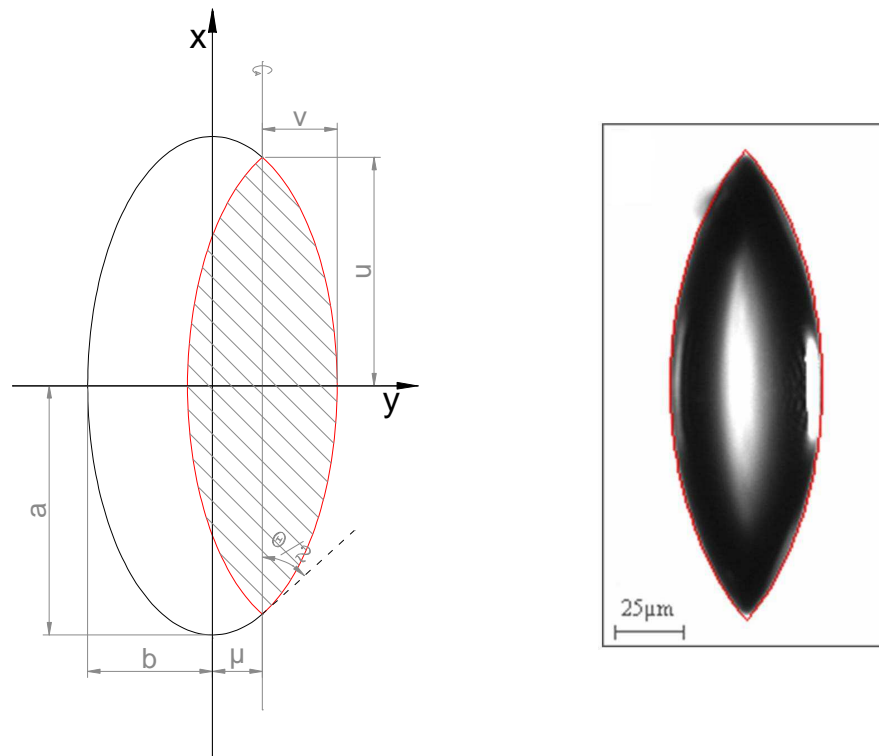


Abb. 4-3: Der Abschnitt einer Ellipse (linkes Teilbild) wird genutzt, um die äußere Gestalt von spindelförmig deformierten Tropfen zu beschreiben (rechtes Teilbild)

Damit ergibt sich einheitlich für stabile und deformierte Tropfen ein Aspektverhältnis u/v und ein Öffnungswinkel Θ der Tropfen:

$$\frac{u}{v} = \frac{a}{b} \sqrt{\frac{1+\mu}{1-\mu}} \quad (4.4)$$

$$\Theta = 2 \tan^{-1} \left(\frac{1-\mu}{u/v \cdot \mu} \right). \quad (4.5)$$

Mit der Funktion unter Gleichung (4.4) lässt sich die Tropfenverformung bis hin zum Ladungs- und Masseverlust mit einem geringen Fehler beschreiben. Danach (vgl. Abb. 4-1 (e) bis (g)) kann die Gestalt der Tropfen teilweise nur mit starken Abweichungen zu dessen tatsächlichem Abbild angegeben werden. Am besten eignet sich diese Funktion für die Darstellung des Spitzenwinkels eines spindelförmig deformierten Tropfens.

Für die Anpassungen der Ellipsen-Abschnitt-Gleichung, der Superellipse bzw. der Superformel an die Tropfen auf den mikroskopischen Aufnahmen, wurde ein Auswerteprogramm mit der Programmiersprache LabVIEW erstellt. Dieses verändert die Parameter der einzelnen Funktionen derart, dass sie mit einer möglichst

geringen Abweichung die äußerliche Gestalt der deformierten wie auch sphärischen Tropfen nachbilden. Ist dies geschehen, werden die so ermittelten Parameter gespeichert.

Die Abmessungen, wie zum Beispiel die Halbachsen der Tropfen, werden in der Maßeinheit „Bildpunkte“ also „Pixel“ [px] vom Computerprogramm ermittelt. Bei Kenntnis des Abbildungsmaßstabes A_M [m/px] des Mikroskops lassen sich sowohl die geometrischen Abmaße als auch das Volumen der Tropfen in SI-Einheiten angeben. Der Mikroskopabbildungsmaßstab wurde experimentell ermittelt und beträgt:

$$A_M = 0.65 (\pm 0.02) \cdot 10^{-6} \frac{m}{px} . \quad (4.6)$$

Dieser ist vom verwendeten Objektiv abhängig. Für die Untersuchungen wurde einheitlich das Objektiv MITUTOYO M Plan Apo 10x verwendet, für welches der Abbildungsmaßstab unter Gleichung (4.6) gilt.

Vor der Anpassung der verschiedenen Funktionen werden die Farbwerte, welche in der Umgebung des Tropfens auf der Abbildung aufgenommen wurden, entfernt. Damit werden eventuelle Störungen des Hintergrundes ausgeschlossen. Zum Vergleich sind in der Abb. 4-4 die Angleichungen der Kurven an einen runden Tropfen, bei welchem zum einen der Hintergrund abgezogen wurde (linkes Tropfenviertel) und zum anderen der Hintergrund in der Abbildung verbleibt (rechtes Tropfenviertel) dargestellt. Die Gestalt der Tropfen wurde mit einer Ellipsengleichung nachgebildet (rote Linie).

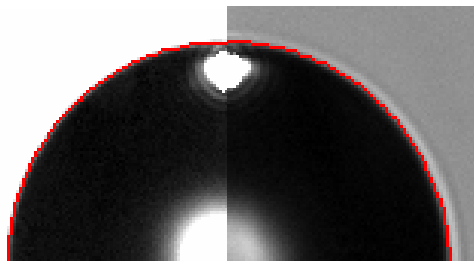


Abb. 4-4: Bestimmung des Tropfenrandes bei unterschiedlichen Farbwerten des Hintergrundes

Damit kann der Tropfenrand auf einen Pixel genau bestimmt werden. Es ergibt sich daher ein Fehler bei der Ermittlung des Radius sphärischer Tropfen bezüglich deren Bildhintergrund Δr_H , welcher sich angeben lässt mit:

$$\Delta r_H \approx \pm 0.7 \mu m . \quad (4.7)$$

Bei deformierten Tropfen erhöht sich der Fehler bei der Bestimmung der Tropfenabmessung, wenn die zur Anpassung verwendete Kurve nicht in der Lage ist, die Tropfengestalt genau nachzubilden. Es kann hierfür jedoch kein genereller Wert angegeben werden, da dieser sowohl vom Grad der jeweiligen Tropfendeformation als auch von der zur Anpassung verwendeten Funktion abhängt. Der geringste Fehler wird von der Superformel erzeugt, da diese aufgrund ihrer vergleichsweise hohen Zahl an Variablen in der Lage ist, jede detektierte Tropfenform nachzubilden.

Mittels der gefundenen Kurve, welche den entsprechenden Tropfen umschreibt, ist es möglich, dessen Volumen numerisch zu errechnen. Für die weitere Auswertung ist es von Vorteil, das Volumen der Tropfen über den Radius auszudrücken, welchen eine volumengleiche Kugel aufweist. Da von der Inkompressibilität von Flüssigkeiten ausgegangen wird, kann das ermittelte Tropfenvolumen ohne weitere Einschränkung in ein Kugelvolumen überführt werden. Der Fehler des so ermittelten Tropfenradius variiert gemäß dem Tropfenvolumen und kann mit

$$\Delta r = \pm 1 \mu m \quad (4.8)$$

für den Bereich der untersuchten Tropfengrößen angegeben werden.

4.2 Fallgleichspannung

Wie Abschnitt 3.1.1.3 gezeigt, kann über Gleichung (3.28) die spezifische Ladung Q/m berechnet werden. Ist sowohl das Volumen als auch die Dichte der Tropfenflüssigkeit bekannt, so kann die Masse m und damit die Nettoladung Q des stabilen Tropfens bestimmt werden. Es gilt mit den Gleichungen unter (3.28):

$$m = \rho V = \rho \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (4.9)$$

$$Q = \frac{gd}{UK_0} \rho \frac{4}{3} \pi r^3. \quad (4.10)$$

Unter der Annahme, dass neben den Konstanten g , d und K_0 auch die Dichte bekannt ist, verbleiben der Tropfenradius und die Gleichspannung als Messgrößen zur Bestimmung der Tropfenladung.

Der Radius des Tropfens kann, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, durch die Kurzzeitfotographie bestimmt werden. Bei Kenntnis der Gleichspannung, welche zum Zeitpunkt des Bildes an der Falle anlag, ist es möglich, die Nettoladung des Tropfens zu ermitteln. Es ist erstrebenswert, die Ladung zu jedem Zeitpunkt des

Tropfenaufenthaltes in der Falle zu kennen. Dazu wird sich der in Abschnitt 2.7 beschriebenen Tatsache bedient, dass der quadrierte Radius eines verdampfenden Tropfens mit der Zeit linear abnimmt. In Abb. 4-5 ist dies anhand eines Diagramms verdeutlicht. Es reicht daher aus, zu zwei unterschiedlichen bekannten Zeiten (t_1 und t_2) die Tropfengröße (r_1 und r_2) zu bestimmen um den Anstieg β und den y -Achsenabschnitt r_0^2 der Verdampfungskurve zu ermitteln.

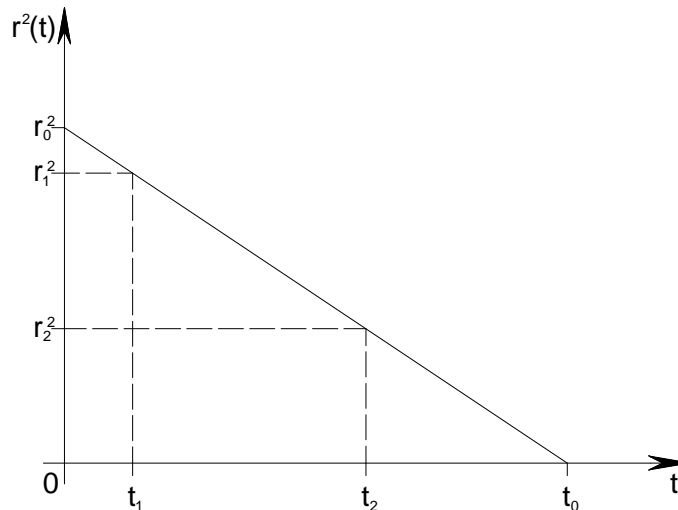


Abb. 4-5: Änderung des Tropfenradius über die Zeit beim Verdampfen eines Tropfens. Die gestrichelten Linien markieren Radien und die dazugehörigen Zeiten der Tropfen, welche durch Fotografien belegt werden können. r_1 und t_1 : Radius und Zeit kurz nach dem Tropfeneinschuss in die Falle; r_2 und t_2 : Bild eines Tropfens während einer Coulombinstabilität

Es gilt für die Verdampfungsgerade:

$$r^2(t) = -\beta t + r_0^2. \quad (4.11)$$

Somit lässt sich der Radius des Tropfens zu jedem Zeitpunkt t seiner Verdampfung bestimmen.

Mit den, aus den Einzelexperimenten hervorgehenden Spannungswerten, welche während der Verdampfung zur stabilen Speicherung der Tropfen an einem Punkt notwendig sind, kann die Ladung der Tropfen zu jedem Zeitpunkt und zu jeder Größe ermittelt werden. Anhand einer typischen Messkurve eines reinen Wassertropfens soll dies hier dargestellt werden. In Abb. 4-6 ist die aufgenommene Gleichspannung über dem Radius eines in der Falle gespeicherten Wassertropfens (Temperatur von 0°C) mit einem Überschuss an positiven Ladungsträgern aufgetragen. Die Radiuswerte wurden mit Gleichung (4.11) bestimmt. Für die Ermittlung des Anstiegs β und des y -Achsenabschnitts r_0^2 wurden zwei Bilder verwendet. Eines, welches den Tropfen ca. $t_1 = 2.5\text{s}$ nach der Tropfenerzeugung mit

einem Radius von $r_1 = 46.77\mu\text{m}$ zeigt, sowie ein weiteres, welches während der ersten Coulombinstabilität mit $t_2 = 49.7\text{s}$ und $r_2 = 34.55\mu\text{m}$ aufgenommen wurde.

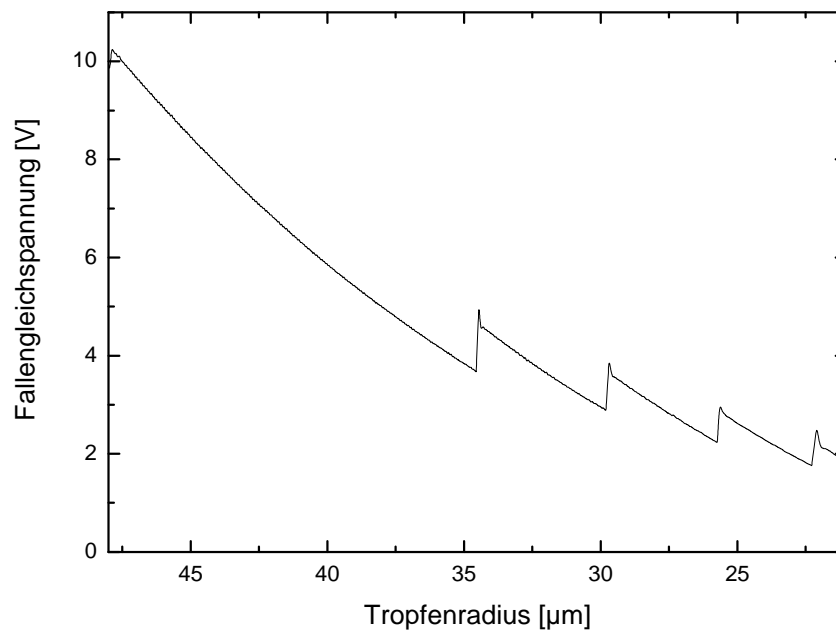


Abb. 4-6: Gleichspannung, welche zur Gewichtskraftkompensation nötig ist, in Abhängigkeit vom Tropfenradius eines verdampfenden Wassertropfens

Mittels der Wertepaare $U(r)$ aus diesem Diagramm und den Gleichungen (4.9) und (4.10) kann die Überschussladung der Tropfen in Abhängigkeit von der Tropfengröße dargestellt werden. In Abb. 4-7 ist dies für den vorliegenden Fall, d.h. für eine Dichte von $\rho = 999\text{kg}/\text{m}^3$, gezeigt. Es ist zu sehen, dass der Tropfen mit einer Überschussladung von $Q \approx 3.9 \cdot 10^{-12}\text{C}$ in die Falle gelangt und dort stabilisiert wird. Dieser verdampft, bis er einen Radius von $r = 34.55\mu\text{m}$ erreicht hat und vollzieht seine erste Coulombinstabilität, bei welcher er ca. 20% seiner Überschussladung abstößt. Danach kann er weiter in der Falle gehalten werden, verdampft weiterhin und durchläuft weitere Coulombinstabilitäten.

Es fällt auf, dass die Überschussladung des Tropfens zwischen den Coulombinstabilitäten nicht konstant zu sein scheint und die Ladung mit fallendem Tropfenradius zunehmend steigt. Dies widerspricht der in Abschnitt 2.7 getroffenen Aussage, dass die Tropfenladung während des Verdampfens bis zu einer gewissen Größe konstant bleibt, wenn von den Coulombinstabilitäten abgesehen wird. Es handelt sich um ein experimentelles Artefakt, welches die exakte Bestimmung der Tropfennettoladung erschwert. Ein Modell soll an dieser Stelle den Umstand erklären, welcher zur Abweichung der Ladungskurven führt und es wird darauf eingegangen, wie dieser Fehler minimiert werden kann.

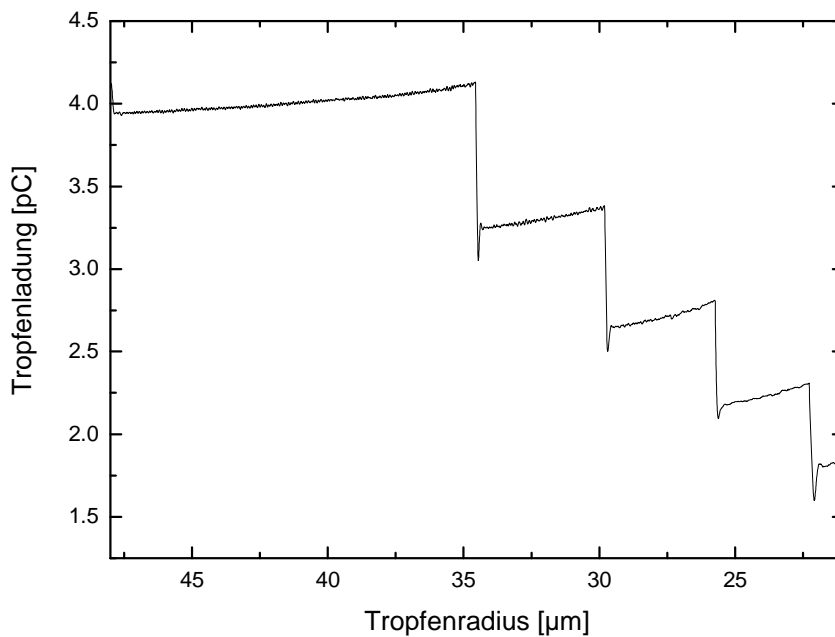


Abb. 4-7: Nettoladung des Wassertropfens in Abhängigkeit von der Tropfengröße, welche aus den Messwerten errechnet wurden

Da mit sinkendem Tropfenradius die Ladung größer zu werden scheint, deutet dies laut Gleichung (4.10) darauf hin, dass die Fallgleichspannung einen zu geringen Wert annimmt. Dennoch gelingt es, den Tropfen auf seinem, durch die Höhenregelung festgelegten, Platz zu halten. Dieses Phänomen kann damit erklärt werden, dass der Tropfen nicht absolut exakt in der Mitte der Partikelfalle gehalten wird.

Im Abschnitt 3.2.4.1.2 wurde erläutert, wie das Paulfallenzentrum ermittelt werden kann. Wird die Fallenmitte nicht exakt bestimmt, hat dies zur Folge, dass der Tropfen aufgrund der automatischen Höhenregelung während seiner Verdampfungsphase nicht genau im Fallenzentrum gehalten wird. Für diesen Fall ist die Gleichung (3.28) unvollständig, da neben der Gewichtskraft F_G und der elektrostatischen Kraft der Fallgleichspannung F_U auch eine Kraft F_W aufgrund der Fallenwechselfpannung auf den geladenen Tropfen wirkt. Ist dieser in der Falle stabilisiert, so gilt daher das Kräftegleichgewicht:

$$F_G = F_U + F_W. \quad (4.12)$$

Hier ist es ausreichend, das elektrische Feld der Wechselfpannung in z -Richtung der Falle zu betrachten. Es gilt Gleichung (3.15) für die hier verwendete Paulfalle mit dem Koordinatenursprung im Fallenzentrum. Aufgrund der Wechselfpannung folgt

daher aus Gleichung (3.3) eine mittlere Kraft entlang der z -Achse auf den gespeicherten Tropfen:

$$F_w(z) = -\frac{8Q^2 U_0^2}{m\omega^2 r_0^2} \cdot z. \quad (4.13)$$

Somit gilt für das Kräftegleichgewicht eines geladenen Tropfens in einer klassischen Partikelfalle entlang der z -Achse mit den Gleichungen (4.12) und (4.13):

$$mg = \frac{QU}{d} K_0 - \frac{8Q^2 U_0^2}{m\omega^2 r_0^2} \cdot z. \quad (4.14)$$

F_w repräsentiert demnach den Teil, um welchen die Kraft der elektrischen Gleichspannung korrigiert werden muss, falls der Tropfen mit seinem Mittelpunkt nicht im Fallenzentrum stabilisiert wird. z beschreibt dann den Abstand des Tropfenmittelpunktes vom Fallenzentrum.

Erfolgt eine Tropfenstabilisierung durch die automatische Höhenregelung oberhalb des Fallenzentrums ($z > 0$), so wirkt die Kraft, welche aus dem Wechselfeld resultiert, in Richtung der Gewichtskraft. Die elektrostatische Kraft der Gleichspannung muss daher größer ausfallen, als bei einer stabilen Speicherung im Fallenzentrum. Erfolgt eine Stabilisierung unterhalb des Fallenzentrums ($z < 0$), so wirkt die Wechselfeldkraft in Richtung der Kraft, welche aus der Gleichspannung resultiert. Letztere muss daher kleiner gewählt werden als bei einer Speicherung im Fallenzentrum.

Die Höhe der Gleichspannung U ist daher abhängig von der Tropfengröße r und dessen Nettoladung Q , von der Amplitude U_0 und der Frequenz f der angelegten Wechselfeldspannung sowie von der Auslenkung z des Tropfens:

$$U = \left(m \cdot g + \frac{8Q^2 U_0^2}{m\omega^2 r_0^4} \cdot z \right) \frac{d}{Q \cdot K_0}. \quad (4.15)$$

Die Gleichspannung muss gegenüber dem Idealfall, also der Speicherung im Fallenzentrum, wie folgt korrigiert werden, um den Einfluss des Wechselfeldes zu eliminieren und die Gleichung unter (3.3) zu erfüllen:

$$U - \left(\frac{8Qd}{m\omega^2 K_0} \frac{U_0^2}{r_0^4} \cdot z \right) = \frac{mgd}{QK_0}. \quad (4.16)$$

Somit lässt sich eine Korrekturspannung U_{Korr} mit $\omega = 2\pi f$ benennen:

$$U_{Korr} = -\frac{2d}{\pi^2 K_0 r_0^4} \frac{QzU_0^2}{mf^2}. \quad (4.17)$$

Der Korrekturterm der Gleichspannung ist neben den geometrischen Faktoren der Falle von mehreren Variablen abhängig. Darunter zählen die Ladung und die Masse des Tropfens, dessen Position bezüglich der Fallenmitte und die Parameter der an die Paulfalle angelegten Wechselspannung.

Die Position z des Tropfens ist aufgrund der Höhenregelung konstant. Die Ladung des untersuchten Tropfens ändert sich sprunghaft bei jeder Coulombinstabilität und bleibt sonst konstant. Seine Masse hingegen verkleinert sich aufgrund des Verdampfungsprozesses ständig. Im Experiment wurde während des Verdampfens des Tropfens die Amplitude der Wechselspannung konstant gehalten und deren Frequenz entsprechend der Verkleinerung des Tropfens vergrößert. Bei einer Messreihe kann also der, in der folgenden Formel in geschweiften Klammern stehende Term, als konstant angesehen werden:

$$U_{Korr} = \left\{ -\frac{3dzU_0^2}{2\rho\pi^3 K_0 r_0^4} \right\} \frac{Q}{r^3 f^2}. \quad (4.18)$$

Die Frequenz der Wechselspannung wurde während eines Einzelexperimentes wie folgt errechnet:

$$f = \frac{\sqrt{|U_{Einschuss}|} \cdot f_{Einschuss}}{\sqrt{|U|}}. \quad (4.19)$$

$U_{Einschuss}$ und $f_{Einschuss}$ bezeichnen die Werte der Fallgleichspannung und der Wechselspannungsfrequenz, welche zum reproduzierbaren Einfangen der Tropfen notwendig sind. Die Frequenz ist demnach abhängig von der angelegten Gleichspannung U und wird somit wiederum durch die Korrekturspannung beeinflusst.

Die Gleichung (4.18) gilt unter der Annahme, dass der Tropfen einen geladenen Massepunkt bildet. Wird dazu übergegangen, den Tropfen als ausgedehntes kugelförmiges Objekt zu betrachten, dessen Überschussladung gleichmäßig auf seiner Oberfläche verteilt ist, so ist es möglich, dass sich diese teilweise oberhalb und unterhalb der Fallenmittelebene befinden. Das ist der Fall, wenn der Abstand des Tropfenmittelpunktes vom Fallenzentrum kleiner ist als der Tropfenradius ($r > z$). In Abb. 4-8 ist dies an einem Beispiel skizziert. Die Abbildung zeigt die Situation, dass

der Tropfen mit seinem Mittelpunkt M um z_M unterhalb der Fallenmitte C stabilisiert ist. Dabei ragt der Tropfen mit einer Kugelkappe in den oberen Teil der Falle hinein. Somit wird ein Teil der Kraft, welche aus der Wechselfpannung resultiert und durch die Nettoladung des unteren Tropfenabschnitts wirkt, durch diejenige kompensiert, welche auf den oberen Teil des Tropfens erzeugt wird. Die resultierende Kraft F_W wirkt also nur durch einen Teil der Ladung, einer effektiven Ladung Q_{eff} auf den Tropfen der Masse m .

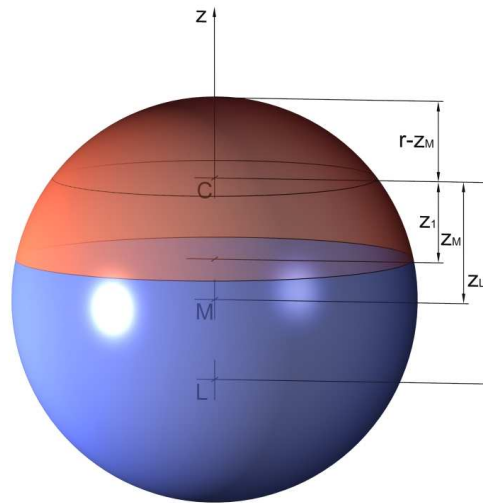


Abb. 4-8: Modell eines geladenen sphärischen Tropfens, welcher mit seinem Massemittelpunkt M um z_M unterhalb des Fallenmittelpunkts C angeordnet ist

Modellhaft kann angenommen werden, dass die Kraftwirkung der Wechselfpannung auf die Ladungsträger, welche sich auf der Kugelkappe der Höhe $(r - z_M)$ befinden, durch jene auf der Kugelzone der Höhe (z_1) kompensiert wird. Effektiv kann die Wechselfpannung daher nur durch die Ladungsträger auf der verbleibenden Kugeloberfläche, welche sich in der Abbildung blau darstellt, wirken. Unter der Annahme der Gleichverteilung der Ladung auf der Tropfenoberfläche, ist es möglich eine effektive Ladung Q_{eff} zu benennen:

$$Q_{eff} = \left(1 - \frac{2\pi r(r - z_M + z_1)}{4\pi r^2}\right)Q = \left(1 - \frac{r - z_M + z_1}{2r}\right)Q. \quad (4.20)$$

Der Ladungsmittelpunkt L der Effektivladung fällt hier nicht mit dem Massemittelpunkt zusammen und kann mit einer z -Koordinate von $z_L = (r + z_M - z_1)/2$ angegeben werden. Die Masse m des Tropfens bleibt für die Berechnung von F_W erhalten und es gilt:

$$F_W(z_L) = -\frac{8Q_{eff}^2}{m\omega^2} \frac{U_0^2}{r_0^2} \cdot z_L. \quad (4.21)$$

Beim Verdampfen des Tropfens in der Falle ändert sich ständig dessen Radius. Die Position seines Massemittelpunktes wird durch die Höhenregelung konstant um z_M unterhalb des Fallenmittelpunktes gehalten. Damit verkleinert sich durch die Tropfenverdampfung die Höhe der Kugelkappe, welche in den oberen Teil der Falle ragt. Die Beträge von z_U und z_L sinken dadurch. Dies hat zur Folge, dass Q_{eff} bei sinkender Tropfengröße steigt.

Dies setzt sich fort, bis eine Tropfengröße erreicht ist, für welche $r \leq z_M$ gilt. Hierbei befindet sich der Tropfen innerhalb der unteren Fallenhälfte. Ladungsmittelpunkt der effektiven Ladung und Tropfenmittelpunkt fallen dann zusammen und die effektive Ladung entspricht der gesamten Überschussladung des Tropfens. Er kann demnach wieder als geladener Massepunkt betrachtet werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die detektierte Fallgleichspannung für Tropfen, welche nicht mit ihrem Massezentrum im Fallenzentrum stabilisiert sind, durch einen Term U_{Korr} korrigiert werden muss:

$$U_{Korr} = \left\{ -\frac{3dU_0^2}{2\rho\pi^3 K_0 r_0^4} \right\} \frac{Qz}{r^3 f^2} \quad \left\{ \begin{array}{l} r > z_M : Q = Q_{eff}; |z| = z_L \\ r \leq z_M : Q = Q; |z| = z_M \end{array} \right\}. \quad (4.22)$$

Geschieht dies nicht, so zeigt sich der in Abb. 4-7 dargestellte Effekt, dass der Tropfen mit sinkendem Radius scheinbar Ladung aufnimmt. Jedoch ist dies mit einem Anstieg der Kraftwirkung der Wechselspannung zu erklären, welche durch die Effektivladung auf den Tropfen wirkt. Da diese mit sinkendem Radius ansteigt, vergrößert sich auch mit sinkendem Radius deren Einfluss auf den Tropfen.

Aufgrund der hohen Anzahl an Variablen in Gleichung (4.22) wird eine Auswertung der Gleichspannung U mittels der Korrekturspannung erschwert. Um den Einfluss der Tropfenposition bezüglich der Fallenmitte dennoch zu berücksichtigen, wurde eine Korrekturfunktion der Form

$$U_{Korr} = B \cdot r^k \quad (4.23)$$

gewählt. Durch die variablen Parameter B und k werden sowohl der Einfluss der Konstanten als auch der des Tropfenradius berücksichtigt. B und k werden für jede Messkurve der Fallgleichspannung U_{mess} derart gewählt, dass für die resultierende Spannung U näherungsweise gilt (vgl. Gleichung (4.10)):

$$U = U_{mess} + U_{Korr} \propto r^3. \quad (4.24)$$

Die Anpassung der Parameter B und k des Korrekturterms erfolgt durch ein LabVIEW- Computerprogramm so lange, bis die Abweichung von der vorgegebenen Bedingung der Gleichung (4.24) unterhalb eines vorgegeben Fehlerwertes fällt. In Abb. 4-9 ist eine derart korrigierte Gleichspannung als schwarze durchgezogene Kurve gezeigt. Zum Vergleich sind ebenfalls die Originalmesswerte (unterbrochene schwarze Kurve), wie sie in Abb. 4-6 zu sehen sind, und eine Kurvenschar mit $U \propto r^3$ (punktiert) dargestellt.

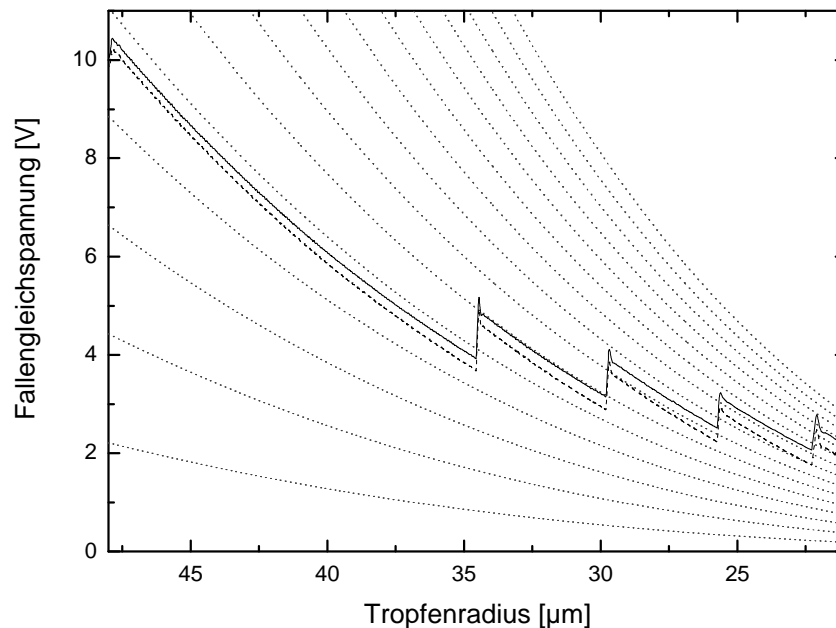


Abb. 4-9: Unkorrigierte (unterbrochene Kurve) und korrigierte (durchgezogene Kurve) Werte der Fallgleichspannung um den Fehler zu vermindern, welcher entsteht, wenn der Tropfen nicht im Fallenzentrum positioniert ist. Die punktierten Linien zeigen den Verlauf von $U \propto r^3$. An ihnen soll sich im Idealfall die Fallgleichspannung (siehe Gleichung (4.10)) orientieren.

Die so korrigierte Gleichspannungskurve liefert nahezu konstante Werte für die Tropfenladung vor bzw. nach einer Coulombinstabilität. Dies ist in Abb. 4-10 gezeigt. Diese Kurven, welche die Tropfenladung in Abhängigkeit von der Tropfengröße darstellen, stehen nun zur Interpretation bereit. Hierbei ist neben der Tropfenladung beim Eintritt des Tropfens in die Falle vor allem der Ladungsverlust während einer Coulombinstabilität von Interesse. Aus den Wertepaaren der Tropfenladung und der Tropfengröße ist es außerdem möglich, mittels Gleichung (2.21), die Fissilität des Tropfens in der Falle zu bestimmen.

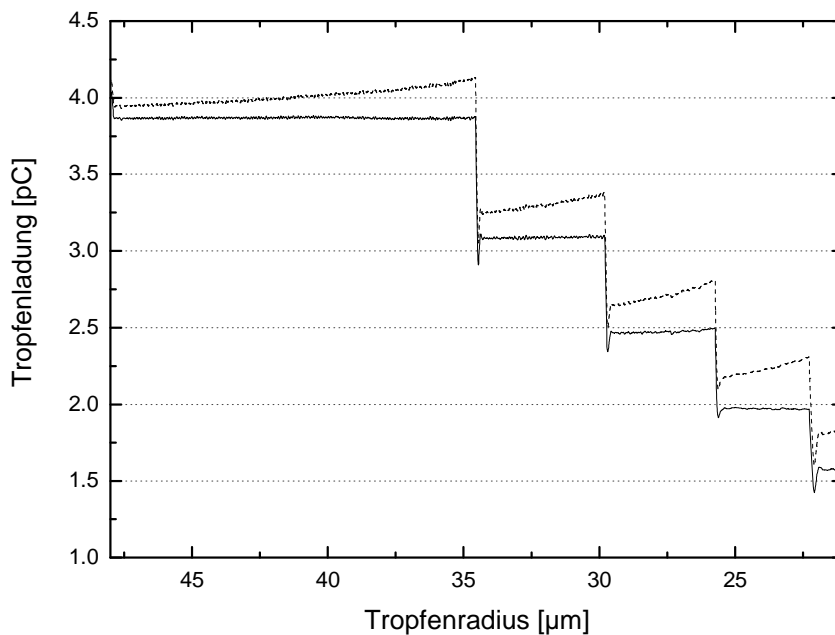


Abb. 4-10: *Unkorrigierte (unterbrochene Kurve) und korrigierte (durchgezogene Kurve) Werte der Tropfenladung, welche aus Fallgleichspannungswerten (siehe Abb. 4-9) über Gleichung (4.10) errechnet werden. Die Ladung sollte theoretisch zwischen den Coulombinstabilitäten konstant sein. Dies wird durch die beschriebene Korrektur nahezu erreicht.*

Der Fehler bei der Ermittlung der Tropfenladung stellt sich überwiegend als Folgefehler der Tropfengröße und der Fallgleichspannung dar (vgl. Gleichung (4.10)). Der Radiusfehler des Tropfens kann mit $\Delta r < |1\mu\text{m}|$ für die hier untersuchten Tropfengrößen angegeben werden. Dabei wird nur der Fehler der Radiusbestimmung aus den Tropfenbildern berücksichtigt. Eine fehlerhafte Bestimmung der Zeit t wird vernachlässigt, da die Zeitauflösung durch den Messcomputer im Millisekundenbereich keinen nennenswerten Einfluss zeigt. Weit mehr wird die Bestimmung der Tropfenladung durch den Einfluss der Wechsellspannung verfälscht, wenn das Tropfenzentrum nicht mit dem Fallzentrum übereinstimmt. Dies kann durch die Korrekturspannung behoben werden. Es ist somit möglich die Nettoladung des Tropfens mit einem Fehler von $\Delta Q = \pm 0.2 \cdot 10^{-12} \text{C}$ anzugeben.

Der Ladungsverlust hingegen errechnet sich aus dem Quotient der Überschussladung, welche der Tropfen nach und vor einer Coulombinstabilität trägt:

$$1 - \frac{Q_{\text{nach}}}{Q_{\text{vor}}} = 1 - \frac{m/U_{\text{nach}}}{m/U_{\text{vor}}} \quad (4.25)$$

Wird von einem Masseverlust während einer Coulombinstabilität abgesehen, so kann der Verlust an Überschussladung durch das Verhältnis der notwendigen Fallgleichspannung vor und nach der Tropfeninstabilität berechnet werden. Erfolgt keine Korrektur der Messdaten der Fallgleichspannung, so verfälscht die Kraft, welche aus der Fallenwechselspannung auf den Tropfen wirkt, das eben erwähnte Verhältnis. Dies ist ein direktes Resultat aus der Änderung der effektiv wirkenden Ladungsträger Q_{eff} (vgl. Gleichung (4.22)) während einer Coulombinstabilität. Die Korrektur der Fallgleichspannung über die unter Gleichung (4.23) erwähnte Funktion unterbindet dies. Damit liegt der Fehler bei der Bestimmung des Ladungsverlustes unterhalb von 5%.

Für die Ermittlung des Fehlers, welcher bei der Berechnung der Fissilität des Tropfens eintritt, muss sowohl der Ladungs- als auch der Größenfehler des Tropfens berücksichtigt werden. Daher kann ein Fehler angegeben werden, welcher Maximalwerte von ca. 10% des Fissilitätswertes annehmen kann.

4.3 Zeitaufgelöste Streulichtintensität

Das vom Tropfen in einem Winkelbereich von 258.5° bis 281.5° gestreute Laserlicht dient vorrangig zur Detektion des Einsatzes einer Coulombinstabilität. Zeitaufgelöst dargestellt kann es auch zur Interpretation des Verhaltens des Tropfens in der Falle herangezogen werden. Besonderes Interesse kommt dabei dem Zeitfenster zu, welches die Intensitäten des Streulichtes während der Tropfenverformung bei einer Coulombinstabilität zeigt. Ein solches Intensitätsdiagramm wurde bereits in Abb. 3-15 vorgestellt und soll nun näher beschrieben werden.

Das zeitaufgelöste Tropfenstreulicht in einem solchen Diagramm lässt sich in drei Bereiche unterteilen: das Streulicht vor, während und nach der Tropfenverformung aufgrund einer Coulombinstabilität. In Abb. 4-11 ist dies anhand eines zeitaufgelösten Streulichtdiagramms gezeigt. Da aus dem Zeitintervall der Streulichtintensitäten kurz nach einer ladungsbedingten Instabilität keine interpretierbaren Ergebnisse zu gewinnen sind, konzentriert sich die Auswertung auf die verbleibenden zwei Bereiche.

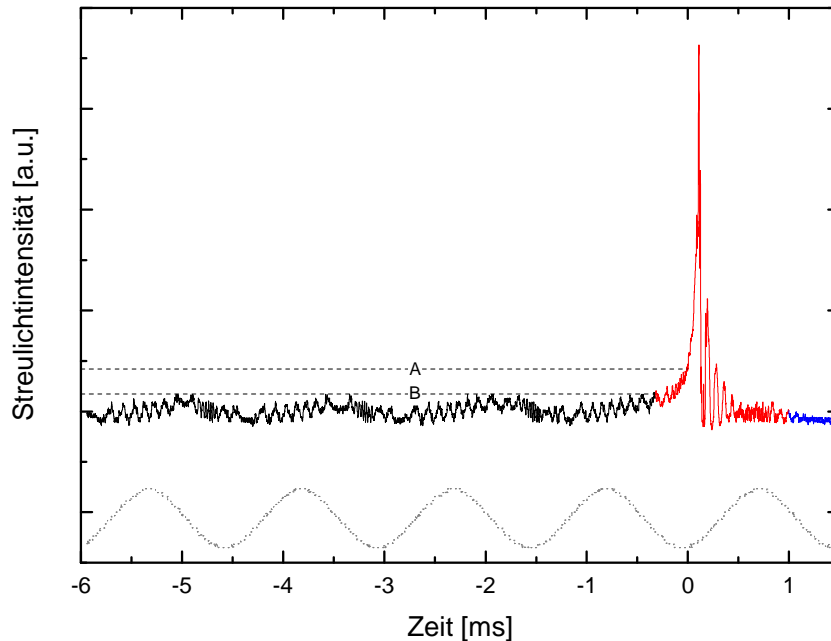


Abb. 4-11: Zeitaufgelöste Intensität des Streulichts eines positiv geladenen Wassertropfens bei einer Temperatur von 0°C . Der rote Kurvenabschnitt zeigt die Streulichtintensität des Tropfens während seiner Verformung bei einer Coulombinstabilität. Die schwarze bzw. blaue Kurve stellt die Intensität des vom Tropfen gestreuten Lichts vor bzw. nach einer ladungsbedingten Instabilität dar. Die unterbrochene graue Kurve zeigt den Verlauf der Fallenwechselspannung in diesem Zeitintervall. Die waagerechten Linien A und B zeigen die Schwellwerte aus Experiment und Auswertung.

Die Intensität des vom Tropfen gestreuten Laserlichts wenige Millisekunden vor einer Coulombinstabilität zeigt lokale Extrema. Diese werden von einer Schwingung überlagert, deren Frequenz mit der des an der Falle anliegenden Wechselfeldes konform ist. Zum Vergleich ist in Abb. 4-11 der Verlauf der Wechselfeldspannung in diesem Zeitfenster aufgezeigt. Die überlagerte Schwingung der Streulichtintensität ist der getriebenen Tropfenschwingung aufgrund des äußeren Fallenwechselfeldes zuzuschreiben. Die Phasenverschiebung $\Delta\phi$ zwischen der anregenden Schwingung des Wechselfeldes und der angeregten Quadrupolschwingung des Flüssigkeitstropfens kann zur Bestimmung der Tropfenfissilität herangezogen werden (Duft, 2002). Zur Detektion der Phasenverschiebung wird der zeitliche Abstand zwischen dem Maximum des Wechselfeldspannungssignals und der Tropfenschwingung bestimmt. In Abb. 4-12 ist dies für einen Wassertropfen mit positiver Nettoladung und einer Größe von $r \approx 33\mu\text{m}$ verdeutlicht. Die Größe der Phasenverschiebung gibt, wie in Abschnitt 3.1.1.3 gezeigt, Auskunft über die Fissilität des Tropfens.

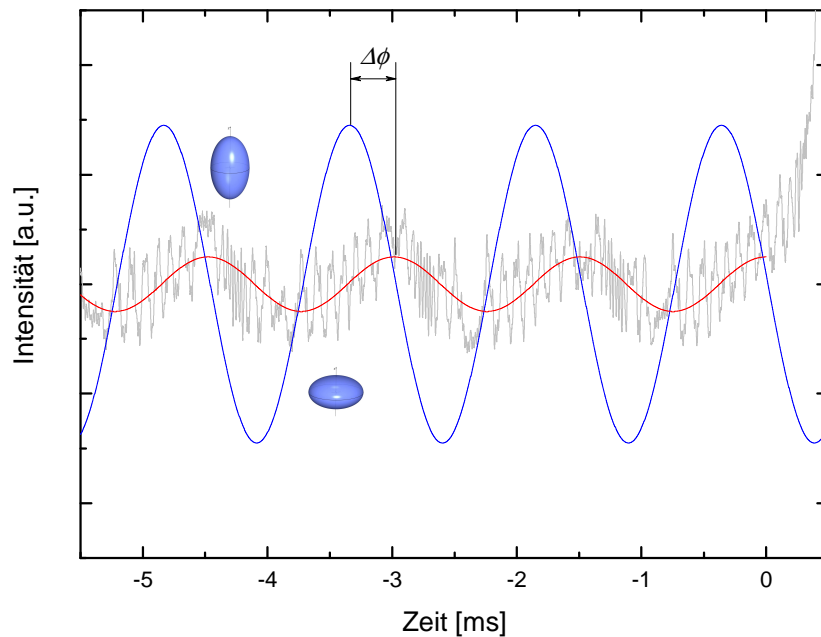


Abb. 4-12: Bestimmung der Phasenverschiebung zwischen der Fallenwechselspannung (blau) und der Tropfenschwingung (grau). Zur Verdeutlichung ist die aufgeprägte Quadrupolschwingung rot hervorgehoben, dabei kennzeichnet der obere Umkehrpunkt eine prolate und der untere eine oblate Tropfenform. Die Phasenverschiebung $\Delta\phi$ beider Schwingungen wird aus dem zeitlichen Abstand der Schwingungsmaxima bestimmt.

Zu einem bestimmten Zeitpunkt steigt die Streulichtintensität stark an. Dabei überschreitet diese die vorher erreichten Maximalwerte, welche durch die Quadrupolschwingung verursacht werden. Der Tropfen vollzieht eine Coulombinstabilität (roter Bereich in Abb. 4-11).

Den Schwellwert, welcher erreicht werden muss, damit eine Coulombinstabilität registriert wird, ist im Diagramm der Abb. 4-11 mit der waagerechten Linie *A* gekennzeichnet. Im Experiment wird der Zeitpunkt der Schwellwertüberschreitung als Einsatzpunkt der ladungsbedingten Instabilität betrachtet. Er dient als Bezugspunkt für die zeitaufgelöste Tropfenmikroskopie. Dieser Schwellwert wird während der Tropfenverdampfung festgelegt und ist daher von den experimentellen Rahmenbedingungen abhängig. Um dennoch die Streulichtdiagramme einheitlich auswerten zu können, wird der Einsatzpunkt der Coulombinstabilität erneut ermittelt. Dazu wird der Maximalwert der Streulichtintensität während der getriebenen Tropfenschwingung bestimmt. Dieser stellt sich im Intensitätsdiagramm in Abb. 4-11 als Waagerechte *B* dar. Überschreitet die Streulichtintensität diesen Wert für ein bestimmtes Zeitintervall, so ist dies der Einsatzpunkt der Tropfeninstabilität.

Wird nur die Intensität des vom Tropfen während einer Coulombinstabilität gestreuten Laserlichts betrachtet, so stellt sich das unter Abb. 4-13 gezeigte Diagramm dar.

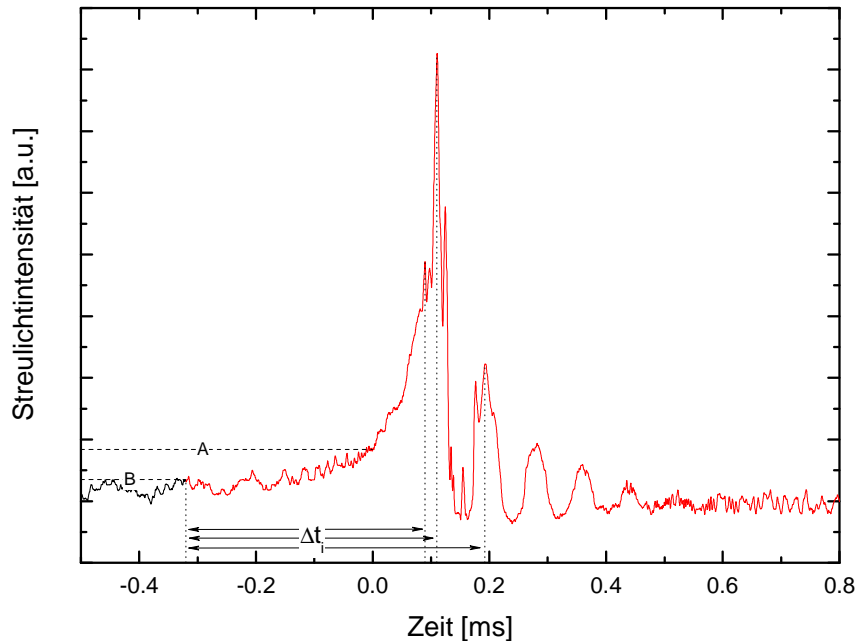


Abb. 4-13: Intensität des vom Tropfen gestreuten Laserlichtes während der Tropfenverformung bei einer Coulombinstabilität

Wie zu sehen ist, weist das zeitaufgelöste Tropfenstreulicht eine starke Strukturierung auf und es können neben einem globalen Intensitätsmaxima eine Vielzahl von lokalen Extremstellen detektiert werden. Nachdem das globale Maximum erreicht wurde, zeigt das Tropfenstreulicht in diesem Fall ca. 6 lokale Maxima, welche lokale Minima umschließen. Die Amplituden der Extrema nehmen ähnlich wie bei einer gedämpften Schwingung mit zunehmender Zeit ab, bis die Streulichtintensität einen nahezu konstanten Wert annimmt. An dieser Stelle ist die Tropfenverformung aufgrund einer Coulombinstabilität beendet.

Zur Auswertung der Intensitätsdiagramme wird das Zeitintervall zwischen dem Einsatzzeitpunkt der Coulombinstabilität und den verschiedenen markanten Punkten ermittelt. In Abb. 4-13 ist dies beispielhaft für drei verschiedene Punkte gezeigt und die detektierten Zeitintervalle mit Δt_i bezeichnet.

Bei den Einzelaufnahmen, welche in den vorherigen Diagrammen zu sehen sind, war das Mikroskopiesystem nicht aktiviert, so dass nur das Tropfenstreulicht vom Photomultiplier detektiert wurde. Wird durch das Überschreiten des Schwellwertes eine mikroskopische Aufnahme des Tropfens ausgelöst, so macht sich die Intensität der Blitzlampe im Streulichtdiagramm durch einen starken Anstieg bemerkbar. In Abb. 4-14 ist ein solches Streulichtdiagramm gezeigt. Die rote Kurve stellt den

zeitlichen Verlauf der detektierten Intensität, nachdem der Schwellwert überschritten wurde, dar. Ein Zeitintervall Δt_B später zeigt sich ein unnatürlich starker Anstieg des Tropfenstreulichtes. Dieser lässt sich durch die von der Blitzlampe eingestrahlte Lichtmenge erklären und markiert daher den Zeitpunkt der Aufnahme des Tropfenbildes.

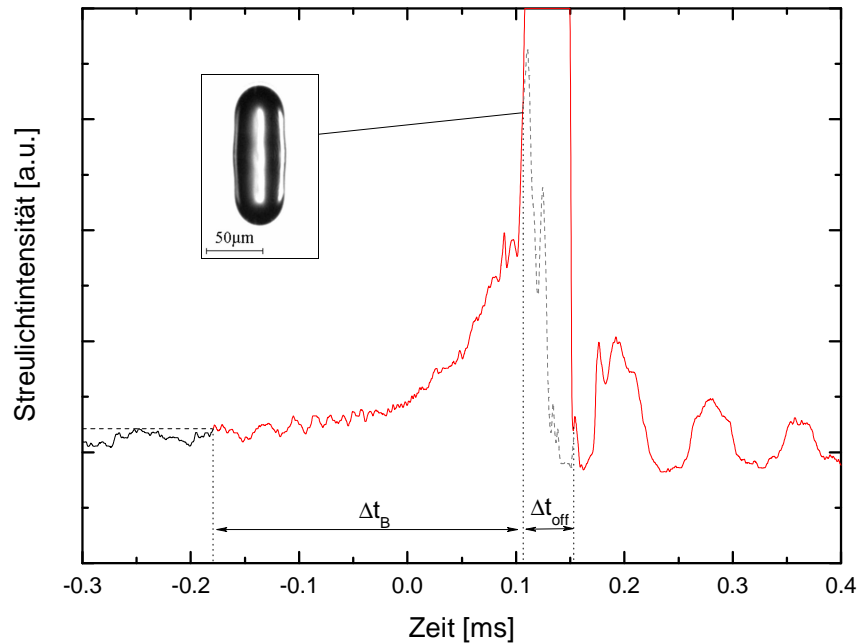


Abb. 4-14: Intensität des Tropfenstreulichts, welches teilweise durch den Lichtblitz des Mikroskopiesystems überlagert wird. Die graue Kurve zeigt den tatsächlichen Verlauf der Streulichtintensität, welche jedoch durch die Übersteuerung des Photomultipliers nicht zu detektieren ist.

Durch die große Helligkeit des zusätzlich eingestrahlten Lichts wird der Photomultiplier übersteuert. Daher kann für einen Zeitraum von $\Delta t_{off} \approx 50 \mu s$ der tatsächliche Verlauf des Tropfenstreulichts nicht dargestellt werden. Zum Vergleich ist in der Abbildung der tatsächliche Verlauf der Tropfenstreulichtintensität als unterbrochene graue Kurve dargestellt. Da die zeitliche Dauer des Blitzes der Bogenlampe lediglich $10 ns$ beträgt, wird der Zeitpunkt, an welchem der Anstieg des Tropfenstreulichts aufgrund der Blitzintensität beginnt, als Zeitpunkt der fotografischen Aufnahme des Tropfenbildes betrachtet. Das aufgenommene Bild zeigt daher die Tropfenverformung zu einem Zeitpunkt um Δt_B nach der Überschreitung des Schwellwertes. Gleichzeitig wird deutlich, wie sich die Stärke der Deformation auf das Streulicht auswirkt.

Die Auswertung der Messwerte zeigt, dass die gedämpfte Schwingung nach dem Erreichen des globalen Intensitätsmaximums (vgl. Abb. 4-14) durch eine gedämpfte Quadrupolschwingung des Tropfens hervorgerufen wird. Um diese geeignet beschreiben zu können, findet die in Abschnitt 2.3 erwähnte Kugelflächenfunktion Anwendung (Gleichungen (2.22) und (2.23)):

$$r_D(\theta, \varphi) = r \left(1 + \sum_l \beta_l Y_{l0}(\theta, \varphi) \right). \quad (4.26)$$

Da es sich um eine Quadrupolschwingung handelt, gilt: $l=2$. Aufgrund der Rotationssymmetrie entfällt die Abhängigkeit zum Azimutwinkel φ und es gilt:

$$Y_{20}(\theta) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2 \theta - 1) \quad (4.27)$$

und damit:

$$r_D(\theta) = r(1 + \beta_2 Y_{20}(\theta)). \quad (4.28)$$

Die Deformation des Tropfens während der gedämpften Schwingung wird demzufolge durch den Deformationsparameter β_2 beschrieben. Für das Verhältnis der Hauptachsen a/b des Ellipsoiden gilt mit Gleichung (4.26):

$$\frac{a}{b} = \frac{r(1 + \beta_2 Y_{20}(0^\circ))}{r(1 + \beta_2 Y_{20}(90^\circ))}. \quad (4.29)$$

Somit errechnet sich bei Kenntnis des Hauptachsenverhältnisses a/b des betrachteten Tropfens dessen Deformationsparameter β_2 :

$$\beta_2 = \sqrt{\frac{16\pi}{5}} \frac{\left(\frac{a}{b} - 1\right)}{\left(\frac{a}{b} + 2\right)} \quad (4.30)$$

Er ist ein Maß für die Auslenkung des Tropfens aus der kugelförmigen Gestalt, welche er im Gleichgewichtszustand anstrebt. Für eine gedämpfte Tropfenschwingung lautet daher, unter Berücksichtigung der Gleichungen (3.24) bis (3.26), die Bewegungsgleichung in allgemeiner Form:

$$M_l \ddot{\beta}_l + Z_l \dot{\beta}_l + C_l \beta_l = 0. \quad (4.31)$$

Diese folgt der Bewegungsgleichung eines gedämpften harmonischen Oszillators, mit exponentiell abnehmenden Schwingungsamplituden. Für die zeitliche Veränderung der Elongation der Tropfendeformation gilt somit:

$$\beta_l(t) = \beta_l^{\max} e^{-\delta t} \cos(\omega t). \quad (4.32)$$

Die Dämpfungskonstante δ und die Kreisfrequenz ω der Schwingung setzen sich wie folgt zusammen:

$$\delta = \frac{Z_l}{2M_l} \quad (4.33)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{C_l}{M_l} - \frac{Z_l^2}{4M_l^2}}. \quad (4.34)$$

Um die mittels zeitaufgelöstem Tropfenstreulichts detektierte Schwingung geeignet interpretieren zu können, wird der Streulichtintensität eine entsprechende Tropfendeformation zugeordnet. Dies geschieht durch Vergleich der Streulichtintensitäten, welche der Tropfen zum Zeitpunkt einer kurzzeitmikroskopischen Aufnahme zeigt, mit der entsprechenden Abbildung des Tropfens (siehe Abb. 4-14). Für eine geringe Tropfenverformung lässt sich daher ein Zusammenhang zwischen Streulichtintensität und Verhältnis der Tropfenhalbachsen a/b ziehen. Dieser stellt sich besonders deutlich für die prolate Tropfenverformung dar. Als geringe Auslenkung werden hier Tropfendeformationen bezeichnet, deren äußere Gestalt durch einen Ellipsoid genügend genau beschrieben werden kann. Unter Berücksichtigung von Gleichung (4.30) wird das vom Tropfen während der Schwingung gestreute Licht in eine zeitabhängige Deformation $\beta_2(t)$ umgerechnet. In Abb. 4-15 ist dies anhand der gedämpften Schwingung eines Wassertropfens bei $T = 0^\circ\text{C}$ gezeigt. Da die Umrechnung nur für die prolate Deformation gültig ist, entfällt die Information aus der oblaten Verformung. In der Abbildung ist diese daher grau dargestellt.

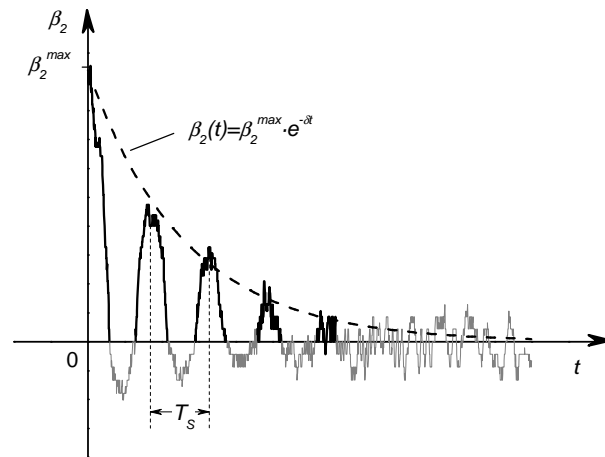


Abb. 4-15 Gedämpfte Quadrupolschwingung eines Tropfens nach dem Ausstoß von Ladung und Masse. Aus den exponentiell abfallenden Schwingungsamplituden lässt sich die Dämpfung bestimmen. Die Eigenfrequenz des geladenen Tropfens wird über die Schwingungsdauer T_s ermittelt.

Sind die Dämpfung δ und die Periodendauer T_s der Schwingung bekannt, kann unter Zuhilfenahme der Gleichungen (4.33) und (4.34) sowie (3.24) bis (3.26) die Viskosität η der Flüssigkeit und deren Oberflächenspannung σ bestimmt werden. Es gilt:

$$\eta = \frac{\delta \rho r^2}{5} \quad (4.35)$$

$$\sigma = \frac{\pi^2 \rho r^3}{2T_s} + \frac{25}{8} \frac{\eta}{\rho r} + \frac{Q^2}{64\pi^2 \epsilon_0 r^3}. \quad (4.36)$$

Der Tropfenradius r sowie die Tropfenladung Q wird durch die Abbildungen der Tropfen und durch die Fallgleichspannung vor und nach einer Coulombinstabilität bestimmt (siehe Abschnitt 4.1 und 4.2). Für die Tropfendichte ρ werden die Literaturwerte herangezogen (siehe Abschnitt 2.4).

5 Ergebnisse

Mit dem unter Abschnitt drei beschriebenen Versuchsaufbau wurden Untersuchungen an geladenen Tropfen aus hochreinem, entionisiertem Wasser durchgeführt. Von Interesse waren dabei die Auswirkungen verschiedener Tropfenparameter wie Größe, Temperatur und Ladungsträgerpolarität auf die Coulombinstabilität. Dazu wurden Wassertropfen mit Nettoladungen unterschiedlichen Vorzeichens in einem Temperaturbereich von $+15^{\circ}\text{C}$ bis -30°C untersucht. Es wurden bis zu vier Coulombinstabilitäten pro Tropfen detektiert, womit ein Größenbereich der Tropfen zwischen $r = 35\mu\text{m}$ und $r = 15\mu\text{m}$ untersucht werden konnte. Um den Einfluss der Leitfähigkeit der Flüssigkeit auf den Verlauf einer Coulombinstabilität zu prüfen, wurden Versuche mit stark verdünnter wässriger Schwefelsäure- und Natriumchloridlösung unterschiedlicher Konzentration im unterkühlten Zustand bei einer Temperatur von -10°C durchgeführt.

Mit der Kurzzeitmikroskopie der Tropfen werden deren Größe zu bestimmten Zeitpunkten und deren Gestalt in der Paulfalle detektiert. Dies gibt Aufschluss über ihre Verformung während einer Coulombinstabilität. Dazu werden von verschiedenen Tropfen, welche aufgrund hoher Reproduzierbarkeit nahezu die gleichen Parameter aufweisen, fotografische Aufnahmen mit unterschiedlichen Verzögerungszeiten erfasst und diese miteinander verglichen. Dadurch kann nicht nur die Verformung aufgrund einer Coulombinstabilität verfolgt werden, sondern auch der Ausstoß von Ladung und Masse vom Muttertropfen. Wird die Bildung eines Rayleighjets registriert, so ist es durch die Detektion der Größe und Menge der Tochtertropfen möglich, den Masseverlust während des ladungsbedingten Zerfalls zu bestimmen.

Durch die Fallgleichspannung wird das Ladungs-zu-Masse-Verhältnis Q/m der geladenen Tropfen und dessen Änderung während der Verdampfung bzw. einer Coulombinstabilität bestimmt. Durch die Analyse der Tropfenbilder lässt sich die Radiusänderung während des Verdampfungsprozesses ermitteln. Damit können die Tropfenmasse und die Nettoladung aus der Fallgleichspannung errechnet werden. Bei Kenntnis der Oberflächenspannung σ lässt sich die Fissilität des Tropfens ermitteln.

Das Tropfenstreulicht, welches vom Photomultiplier detektiert wird, dient der zeitlichen Auflösung der Verformung während der Tropfenschwingung und der Coulombinstabilität. In Verbindung mit den entsprechenden Bildern kann der zeitliche Ablauf eines ladungsbedingten Tropfenzerfalls detailliert beschrieben werden.

5.1 Coulombinstabilität von Wasser

Bei der Betrachtung der Coulombinstabilität von Flüssigkeitstropfen ist die Fissilität X , also das Verhältnis von Coulombenergie und doppelter Oberflächenenergie zum Zeitpunkt des Ausbruchs der Instabilität von besonderem Interesse. Eine Methode zur Bestimmung von X bedient sich der Phasenverschiebung zwischen anregender Wechselspannung der Paulfalle und getriebener Quadrupolschwingung des Tropfens (siehe Abschnitt 4.3). Die Auswertung der letzten drei Perioden der Tropfenschwingung vor einer Coulombinstabilität ergibt die in Abb. 5-1 dargestellte Phasenverschiebung in Abhängigkeit von der Tropfentemperatur mit einer Genauigkeit von $\Delta\phi = \pm 0.3$. Zur Ermittlung des Diagramms wurden Streulichtdiagramme von ca. 200 Coulombinstabilitäten herangezogen. Die Fehlerbalken im Diagramm kennzeichnen die Standardabweichung.

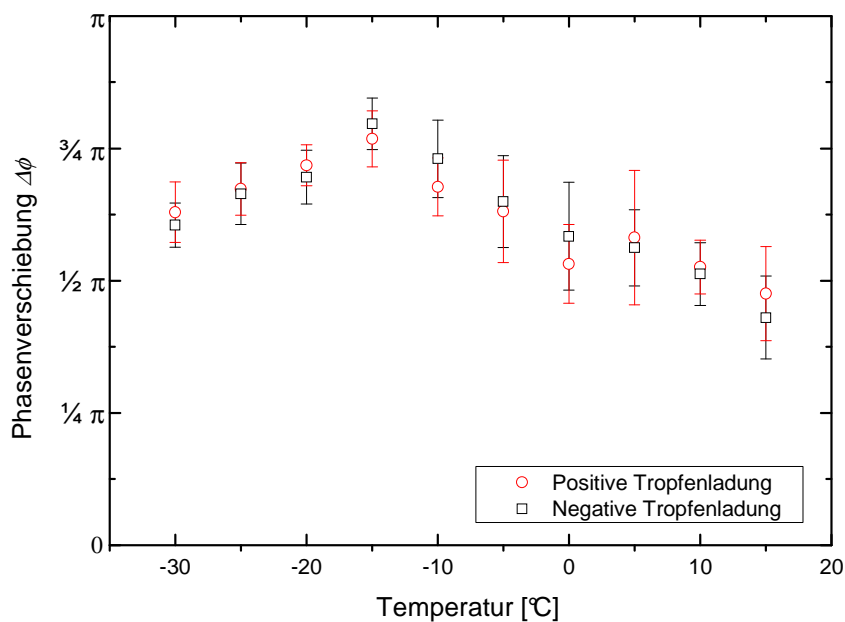


Abb. 5-1: Mittelwert der Phasenverschiebung zwischen Wechselspannung und Tropfenschwingung ($r = (32 \pm 2) \mu\text{m}$) aus den letzten drei Schwingungsperioden vor einer Coulombinstabilität in Abhängigkeit von der Tropfentemperatur

Es zeigt sich, dass die Phasenverschiebung der beiden Schwingungen im Mittel zwischen $\frac{1}{2}\pi$ und $\frac{3}{4}\pi$ liegt. Durch den Vergleich dieser Werte und den in Abschnitten 3.1.1.3 und 4.3 angestellten Überlegungen muss demzufolge die Fissilität der Tropfen zu Beginn der Coulombinstabilität im Bereich von $X = 1 \pm 0.05$ liegen.

Die Deformation eines Wassertropfens aufgrund einer Coulombinstabilität lässt sich durch die zeitaufgelöste Kurzzeitmikroskopie dokumentieren. In Abb. 5-2 ist dies am Beispiel positiv geladener Wassertropfen mit einer Temperatur von -5°C dargestellt. Die Abbildung zeigt die Gestalt eines Wassertropfens zu einem bestimmten Zeitpunkt nach der Schwellwertüberschreitung seines Streulichts. Der Zeitraum, welcher zwischen der Schwellwertüberschreitung und der Tropfenbelichtung liegt, ist oberhalb des jeweiligen Tropfenbildes aufgetragen. Der Bereich zwischen $95\mu\text{s}$ und $105\mu\text{s}$ weist dabei eine höhere zeitliche Auflösung auf. Die Tropfenbilder zeigen rotationssymmetrische Volumenkörper, deren Rotationsachse parallel zur vertikalen Bildachse liegt.

Es wird ersichtlich, dass der Tropfen im instabilen Zustand die sphärische Gestalt verlässt und einen prolates Rotationsellipsoid bildet, dessen Aspektverhältnis, also der Quotient seiner Halbachsen, mit zunehmender Zeit wächst (Abb. 5-2; $85\mu\text{s}$ bis $90\mu\text{s}$). Er geht dann in eine spindelförmige Gestalt über und bildet an seinen Polen kegelförmige Spitzen aus (Abb. 5-2; $95\mu\text{s}$). Es kommt nun zum Ausstoß von Masse (Abb. 5-2; $99\mu\text{s}$ bis $101\mu\text{s}$). Die Spitzen an den Polen werden abgerundet und der Tropfen kehrt in seine stabile runde Form zurück. Dazu nimmt er vorerst eine tonnenförmige Gestalt an. Deren äquatorialer Umfang verringert sich zunehmend, bis er nahezu einen Zylinder mit aufgesetzten Hemisphären bildet (Abb. 5-2; $102\mu\text{s}$ bis $120\mu\text{s}$). Die Einschnürung im äquatorialen Bereich ist damit nicht beendet und der Tropfen verjüngt sich in diesem Bereich weiter, bis er schließlich einer Doppelkugel ähnelt, welche durch einen Steg verbunden ist (Abb. 5-2; $125\mu\text{s}$ bis $130\mu\text{s}$). An dieser Stelle endet die Einschnürung und der Bereich wächst wieder an. Gleichzeitig nähern sich die Pole des Tropfens einander an und er bildet einen Doppelkegel (Abb. 5-2; $135\mu\text{s}$ bis $150\mu\text{s}$) aus. Der Äquator gewinnt an Umfang und die Pole streben weiter aufeinander zu, bis der Tropfen schließlich eine oblate Form annimmt (Abb. 5-2; $155\mu\text{s}$). Er ist demnach an seinem sphärischen Gleichgewichtszustand vorbeigeschnellt. Aus der oblaten Gestalt kehrt er dann in eine annähernd runde Form (Abb. 5-2; $160\mu\text{s}$ bis $170\mu\text{s}$) zurück. Er besitzt an dieser Stelle allerdings zuviel Bewegungsenergie, als dass er in diesem Zustand verharren könnte. Er bildet daher abermals einen prolates Ellipsoid (Abb. 5-2; $175\mu\text{s}$ bis $195\mu\text{s}$). Die Umwandlung von prolater zu oblater Form und zurück setzt sich weiter fort (Abb. 5-2; $>195\mu\text{s}$), während sich die erreichten maximalen Aspektverhältnisse verkleinern.

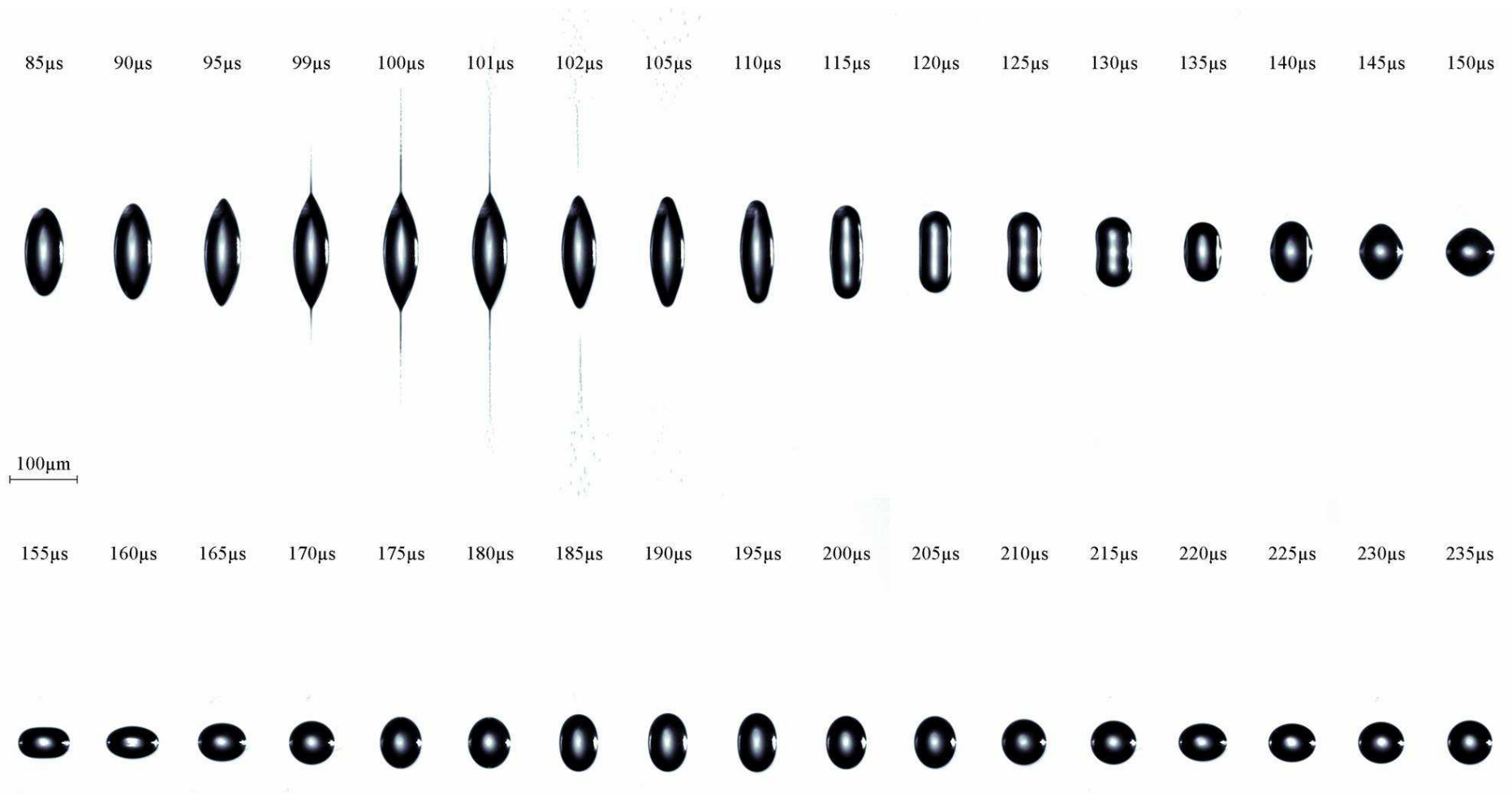


Abb. 5-2: Zeitlicher Verlauf der Coulombinstabilität von positiv geladenen Wassertropfen bei einer Temperatur von -5°C .

Der Tropfen vollführt demnach eine gedämpfte Quadrupolschwingung, welche in der stabilen sphärischen Tropfenform endet. In der Abb. 5-2 ist die Tropfendeformation bis einschließlich der ersten Periode der gedämpften Schwingung gezeigt.

Der Ablauf der Tropfendeformation aufgrund einer ladungsbedingten Instabilität ist in allen nachgewiesenen Fällen auf die eben beschriebene Art und Weise verlaufen. Das heißt, der Tropfen verformt sich aus der sphärischen Gestalt zu einem prolaten Ellipsoid und einer Spindel, es erfolgt der Ladungs- und Masseausstoß, anschließend wird er wieder kugelförmig. Dieser Ablauf wird weder von der Tropfengröße noch von der Temperatur oder der Polarität der Nettoladung beeinflusst. Letzteres ist in Abb. 5-3 wiedergegeben, in welcher das mit der Superformel ermittelte Aspektverhältnis während der Verformung aufgetragen ist. Unabhängig vom Vorzeichen der Überschussladung zeigen die Tropfen annähernd gleiche Deformationen.

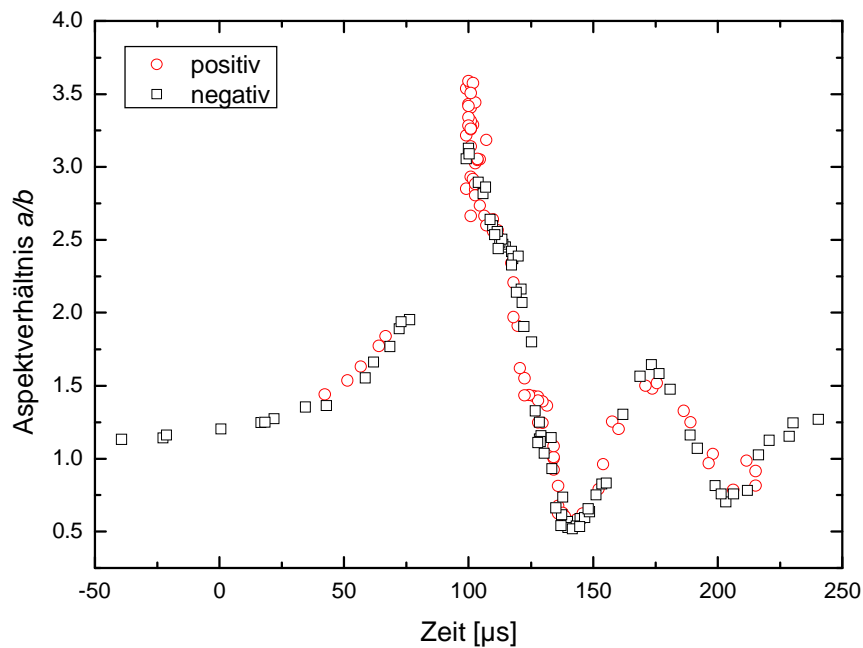


Abb. 5-3: Verhältnis der Halbachsen der Tropfen während der Verformung bei einer Coulombinstabilität für unterschiedliche Ladungspolaritäten bei einer Temperatur von -8°C . Die Zeitachse ist auf den Zeitpunkt des Ladungsausstoßes normiert. Die Größe der Tropfen mit positiver Nettoladung liegt bei $r = (34.5 \pm 0.6) \mu\text{m}$ und jener mit negativer Überschussladung bei $r = (33.7 \pm 1.5) \mu\text{m}$.

Eine zeitunabhängige Illustration der Tropfenverformung während einer ladungsbedingten Instabilität wird durch die Darstellung der Tropfengestalt mittels einer Superellipse (siehe Gleichung 4.2) erreicht (Giglio, 2008). Dabei ändern sich der Exponent n und das Aspektverhältnis a/b wie in Abb. 5-4 gezeigt. Ausgehend von

der sphärischen Tropfengestalt mit einem Exponent von $n = 2$ und einem Achsenverhältnis $a/b = 1$ (Abb. 5-4 (1)) bildet der instabile Tropfen einen Rotationsellipsoid mit $a/b > 1$ und $n = 2$. Er wird dann spindelförmig, das heißt, n sinkt unter einen Wert von zwei. Dies setzt sich fort, bis beim Ausstoß der Masse das Aspektverhältnis ein Maximum und der Superellipsenexponent ein Minimum einnimmt (Abb. 5-4 (2)).

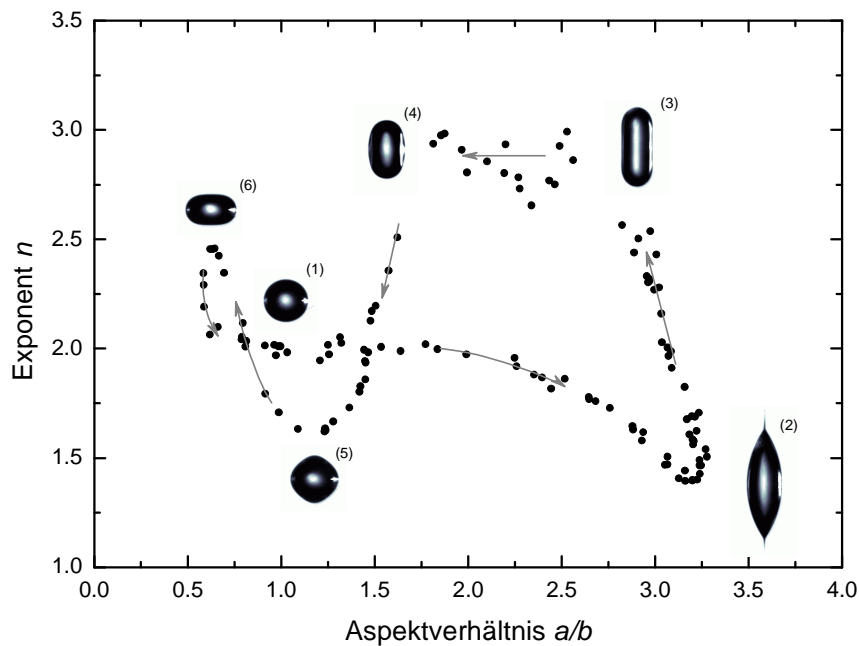


Abb. 5-4: Änderung des Exponenten und des Aspektverhältnisses bei der Beschreibung der Tropfenverformung während einer Coulombinstabilität durch die Kurve einer Superellipse. Die Bildnummern und die grauen Pfeile weisen den Ablauf der Deformation.

Nach dem Masseausstoß werden die Pole des Tropfens abgerundet, dies führt zu einem starken Anstieg des Exponenten der Superellipse (Abb. 5-4 (3)). Die in Abb. 5-4 unter (3) und (4) gezeigten Formen des Tropfens weisen eine ähnliche Form auf, unterscheiden sich jedoch im Aspektverhältnis. Die Tropfenformen, welche zwischen den eben erwähnten liegen (vgl. Abb. 5-2), können durch eine Superellipse nur bedingt wiedergegeben werden und sind daher in diesem Diagramm mit dem höchsten Fehler behaftet. Durch die weitere Absenkung des Aspektverhältnisses gelangt der Tropfen zu der Form eines Doppelkegels (Abb. 5-4 (5)). Er geht in die oblate Form über (Abb. 5-4 (6)) und vollführt die schon beschriebene gedämpfte Schwingung.

Werden die Coulombinstabilitäten der Wassertropfen mit einer höheren zeitlichen Auflösung betrachtet, so zeigt sich, dass die Tropfengröße, die

Ladungsträgerpolarität und die Tropfentemperatur auf die Coulombinstabilität Einfluss nehmen. Um diese Einflüsse zu beschreiben, wird zusätzlich zu den Tropfenbildern die Intensitätsverteilung des Tropfenstreulichts herangezogen. Durch die Gegenüberstellung der Bilder, welche den Tropfen während einer Coulombinstabilität zeigen und den dazugehörigen Streulichtdiagrammen, lassen sich den Streulichtintensitäten Tropfenformen zuordnen.

In Abb. 5-5 ist dies am Beispiel für die Coulombinstabilität von positiv geladenen Wassertropfen einer Größe von $r = 33\mu\text{m}$ bei einer Temperatur von $T = 0^\circ\text{C}$ zu sehen. Es zeigt sich, dass sich der Ausstoß eines Rayleighjets als ein lokales Maximum in der Streulichtverteilung darstellt. Der Intensitätsanstieg vor dem Ladungs- und Masseausstoß wird demzufolge durch die Verformung des Tropfens in einen prolaten Ellipsoid und in einen spindelförmigen Körper verursacht. Nachdem der Tropfen aus energetischer Sicht in den stabilen Zustand zurückgekehrt ist, verformt er sich zu einem Zylinder mit aufgesetzten Kugelkappen. In dieser Form ist die Streuung des Laserlichts durch den Tropfen am stärksten und im zeitaufgelösten Tropfenstreulicht erscheint ein globales Maximum. Die gedämpfte Quadrupolschwingung, welche der Tropfen nach der Abgabe von Ladung und Masse vollführt, lässt sich ebenfalls im Diagramm des Tropfenstreulichts nachweisen. Sie stellt sich in Form von lokalen Maxima und Minima dar, deren zeitlicher Abstand im Mittel unverändert bleibt. Die Differenz der Streulichtintensitäten der jeweiligen Extrema der Schwingung nimmt mit wachsender Zeit ab.

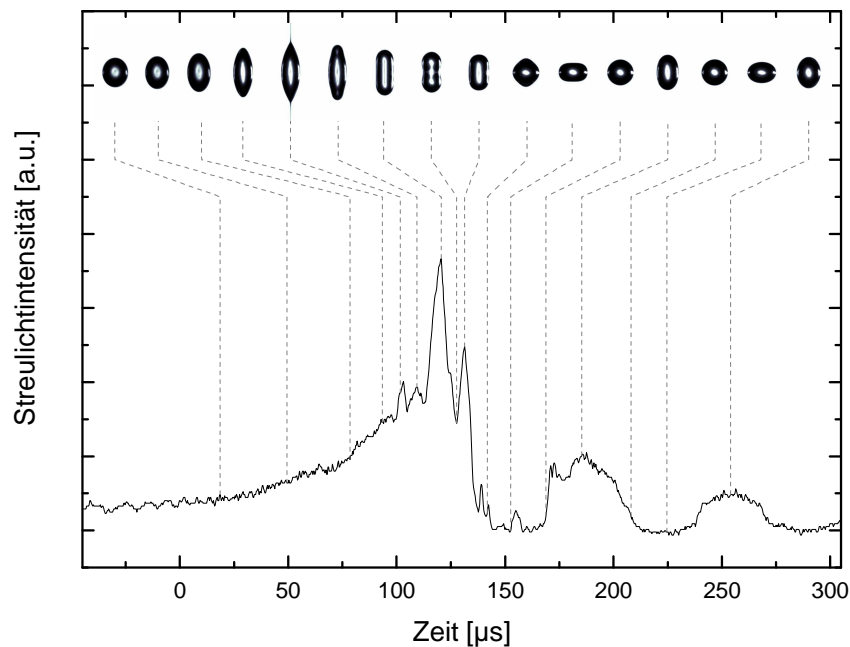


Abb. 5-5: Zuordnung der zeitlichen Verteilung des Tropfenstreulichts mittels der Tropfenbilder der instabilen Phase.

Da die Lichtstreuung äußerst sensibel auf eine Formänderung reagiert, lassen sich der Feinstruktur im Streulichtdiagramm die jeweiligen Tropfenformen zuordnen. Änderungen des Deformationsfortschritts der einzelnen Tropfen, beispielsweise aufgrund verschiedener Temperaturen, schlagen sich in einer veränderten Feinstruktur der Diagramme nieder.

Die Streulichtdiagramme der Coulombinstabilitäten bei unterschiedlichen Tropfengrößen und bei verschiedenen Temperaturen lassen damit die folgenden Schlussfolgerungen zu. Zum einen ist die Verformung aufgrund einer Instabilität nicht von der Tropfengröße abhängig (siehe Abb. 5-7 und Abb. 5-18). Zum anderen ändert sich die Tropfendeformation in Abhängigkeit von der Temperatur (siehe Abb. 5-8; Abb. 5-12; Abb. 5-14; Abb. 5-17). Hier zeigen die Streulichtdiagramme zwar grundsätzlich ähnliche Intensitätsverläufe, jedoch ändert sich die Feinstruktur in Abhängigkeit von der Temperatur. Dies ist ein Zeichen dafür, dass gewisse Formen bei entsprechend niedrigen Temperaturen nicht mehr vorkommen. Diese Beobachtung ist auf eine erhöhte Viskosität der Tropfenflüssigkeit mit sinkender Temperatur zurückzuführen. Die beiden eben getroffenen Aussagen werden durch eine direkte Beobachtung der Tropfenform über deren Abbildung gestützt.

Die Präsentation der Ergebnisse folgt dem zeitlichen Verlauf einer Coulombinstabilität. Diese lässt sich in drei Zeitbereiche unterteilen: vor, während und nach dem Ausstoß von Ladung und Masse. Dabei werden die aus den verschiedenen Auswertemethoden erhaltenen Resultate für verschiedene Temperaturen und Tropfengrößen nebeneinander vorgestellt.

5.1.1 Tropfendeformation bis zum Ausstoß von Ladung und Masse

Die Deformation eines Wassertropfens vor der Abgabe von Ladung und Masse erfolgte in allen beobachteten Fällen über die Bildung eines prolaten Rotationsellipsoids und eines spindelförmigen Rotationskörpers mit kegelförmigen Kappen. Die Auswertung der Tropfenformen mittels der Superellipsenformel spiegelt die Deformation, wie in Abb. 5-6 dargestellt, wider. Hier ist der Exponent n bezüglich des Aspektverhältnisses a/b der Superellipse, welche der jeweiligen Form des Tropfens am nächsten kommt, aufgetragen (vgl. Gleichung (4.1)). Die Datenpunkte stammen sowohl von Tropfen mit positiver als auch mit negativer Überschussladung. Es ist zu erkennen, dass die Deformation durch die Temperatur

beeinflusst wird, da zu höheren Temperaturen hin das Aspektverhältnis bei jeweils gleichem Exponenten geringer ausfällt.

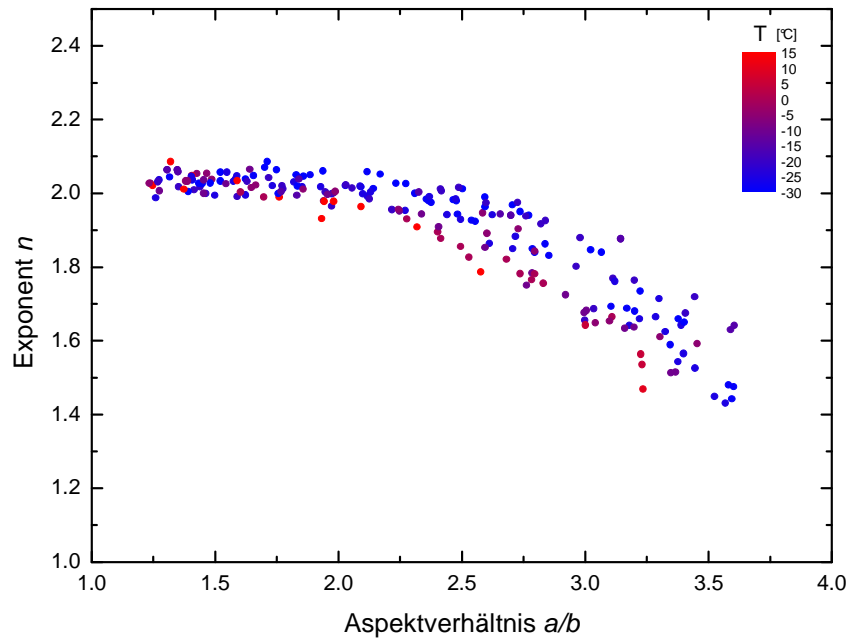


Abb. 5-6: Ergebnis des Superellipsenverfahrens zur Bestimmung der jeweiligen Tropfendehformation vor dem Ladungsausstoß einer Coulombinstabilität für verschiedene Temperaturen. Es ist zu erkennen, dass mit fallender Temperatur das Aspektverhältnis des spindelförmigen Tropfens zunimmt.

Das Zeitintervall Δt , welchen ein Tropfen für diese Deformation benötigt, wird stark von der Tropfengröße und von der Temperatur beeinflusst. Dies lässt sich besonders gut durch die Streulichtdiagramme verdeutlichen. Zum Vergleich sind in Abb. 5-7 und Abb. 5-8 die Streulichtintensitäten eines Tropfens bei verschiedenen Größen und Temperaturen gezeigt.

Die Intensität des gestreuten Lichtes nimmt mit sinkender Tropfengröße ab, wie dies schon in Abschnitt 3.1.2 beschrieben wurde. Von Interesse ist das Zeitintervall Δt , welches der Tropfen vom Überschreiten des Schwellwertes bis hin zum Ausstoß von Ladung und Masse benötigt. Wie in den Abbildungen gezeigt, nimmt dieses mit fallender Tropfengröße ab und mit sinkender Temperatur zu. Letzteres lässt darauf schließen, dass die Verformung durch die Viskosität η der Tropfenflüssigkeit (siehe 2.4) beeinflusst wird.

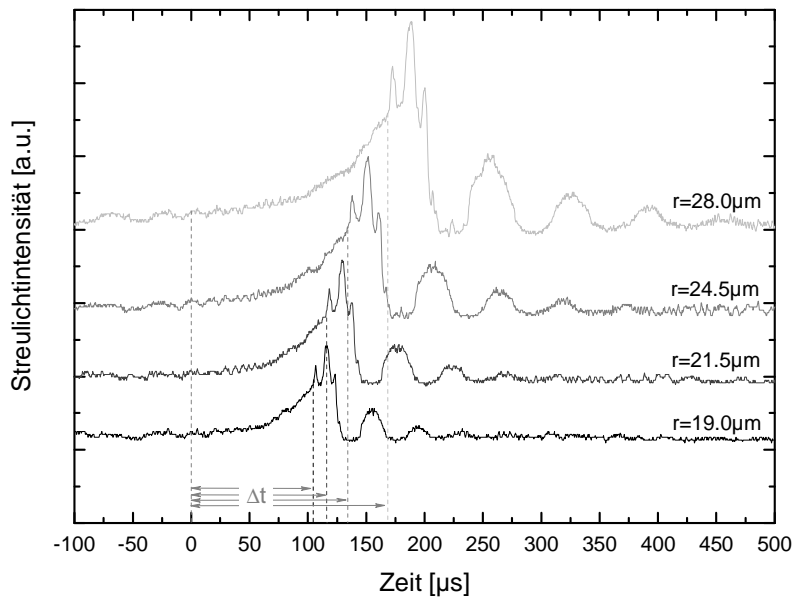


Abb. 5-7: Streulichtintensität während einer Coulombinstabilität bei verschiedenen Tropfengrößen (Temperatur: -5°C). Das Zeitintervall Δt , welches für die Tropfenverformung vom Überschreiten des Schwellwertes bis hin zum Ladungs- und Masseausstoß benötigt wird, ist durch die unterbrochenen Vertikalen eingegrenzt.

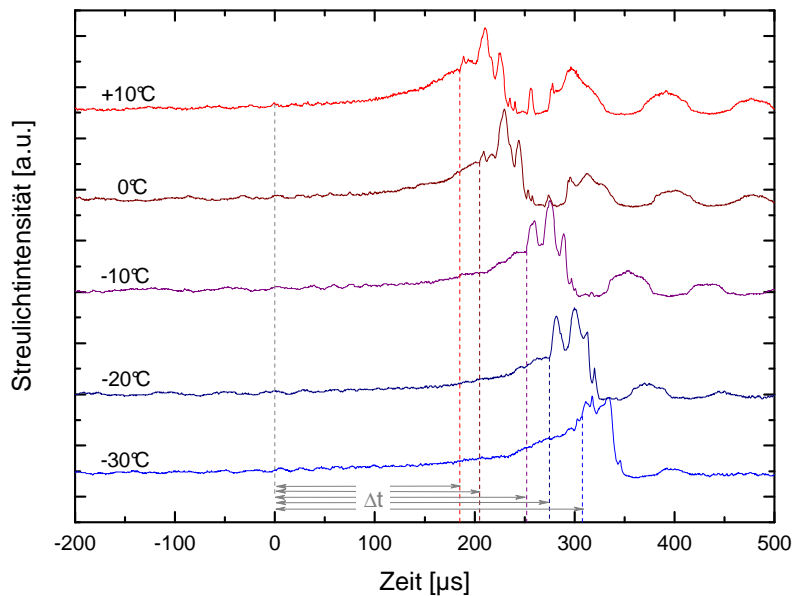


Abb. 5-8: Streulichtintensität eines Wassertropfens ($r \approx 34\mu\text{m}$) während einer Coulombinstabilität bei verschiedenen Temperaturen. Die Zeitachse ist auf den Beginn der Coulombinstabilität normiert. Das Zeitintervall Δt , welches für die Tropfenverformung vom Überschreiten des Schwellwertes bis hin zum Ladungs- und Masseausstoß benötigt wird, ist durch die unterbrochenen grauen Vertikalen eingegrenzt.

Aus den Streulichtdiagrammen lässt sich in Verbindung mit den Tropfenbildern aus der Kurzzeitmikroskopie und den Verdampfungskurven aus der Fallgleichspannung jeder beobachteten Instabilität eines Tropfens mit dem Radius r und der Temperatur T ein Zeitintervall Δt zuordnen, welches der Verformung bis hin zum Ausstoß von Ladung und Masse entspricht. Somit kann eine Gesetzmäßigkeit beschrieben werden, welche angibt, wie die Tropfengröße und die Viskosität die Tropfendeformation beeinflussen. Es wird von folgendem mathematischen Zusammenhang zwischen den eben erwähnten Größen ausgegangen (Achtzehn, 2005):

$$\Delta t = C_G \cdot r^\alpha \cdot \eta^\beta \quad (5.1)$$

C_G ist eine geräteabhängige Konstante.

Aus den experimentell ermittelten Daten lassen sich die Exponenten α und β sowie C_G der Gleichung bestimmen. Dabei setzt sich ein Datensatz aus der Tropfengröße, der Tropfenviskosität und dem Zeitintervall, welches der Tropfen für die Deformation von der Schellwertüberschreitung bis zum Ladungsausstoß benötigt, zusammen.

Für eine Anzahl an Datensätzen i ergibt sich durch Logarithmierung von Gleichung (5.1) ein $(i-3)$ -fach überbestimmtes lineares Ausgleichsproblem (Meyberg, 1999), welches sich als folgendes Gleichungssystem darstellt:

$$\begin{pmatrix} \ln \Delta t_1 \\ \ln \Delta t_2 \\ \vdots \\ \ln \Delta t_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \ln r_1 & \ln \eta_1 \\ 1 & \ln r_2 & \ln \eta_2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & \ln r_i & \ln \eta_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ln C_G \\ \alpha \\ \beta \end{pmatrix}. \quad (5.2)$$

Gleichung (5.2) kann wie folgt beschrieben werden:

$$\vec{y} = A\vec{x}. \quad (5.3)$$

\vec{y} und \vec{x} stellen die beiden Spaltenvektoren dar, währende A eine Matrix vom Typ $3 \times i$ bezeichnet. Durch die Gauß-Normalgleichung des linearen Ausgleichsproblems

$$A^T A\vec{x} = A^T \vec{y} \quad (5.4)$$

kann die Lösung für den Vektor \vec{x} gefunden werden.

Zur Bestimmung der Exponenten und der Gerätekonstanten wurden ca. 1500 Datensätze herangezogen, wobei das Zeitintervall in Mikrosekunden und der

Tropfenradius in Mikrometer angegeben wurden. Die somit ermittelten Exponenten der Gleichung (5.1) und deren Konstante C_G sind in Tabelle 5-1 mit ihren Fehlern aufgetragen.

Tabelle 5-1

Ladungspolarität	α	β	C_G
positiv; i~850	2.07 ± 0.2	0.29 ± 0.03	0.1
negativ; i~650	1.98 ± 0.2	0.32 ± 0.04	0.14
positiv und negativ; i~1500	2.0 ± 0.13	0.32 ± 0.03	0.13

Eine Änderung der Polarität wirkt sich nicht nennenswert auf den zeitlichen Verlauf der Verformung aus und es lässt sich zusammenfassend für die Gleichung (5.1) schreiben:

$$\Delta t = C_G \cdot r^2 \cdot \eta^{0.32}. \quad (5.5)$$

Mit dieser Gleichung lässt sich das Zeitintervall ermitteln, welches ein Tropfen mit einem bestimmten Radius und einer bestimmten Viskosität für die Verformung aus der sphärischen Gestalt bis zum Ausstoß von Ladung und Masse benötigt. Das Zeitintervall nimmt mit steigendem Tropfenradius und fallender Temperatur zu.

5.1.2 Ausstoß von Ladung und Masse

Hat sich der Tropfen bis zu einem gewissen Grad verformt, so beginnt er Ladung und Masse abzustößen. Wie bereits von Lord Rayleigh vermutet und später experimentell (Duft, 2003; Achtzehn, 2004; Österreicher, 2004; Achtzehn, 2005) an Tropfen aus Ethylenglykol und Glycerin bestätigt, findet die Abgabe von Ladung und Masse durch die Bildung von Rayleighjets statt, welche in Tochtertropfen zerfallen.

In dieser Arbeit wird gezeigt, dass das Vorzeichen der Nettoladung auf der Tropfenoberfläche den Ausstoß von Ladung und Masse maßgeblich beeinflusst. Es wurde beobachtet, dass für positiv geladene Wassertropfen bei jeder untersuchten Tropfentemperatur und Größe die Ausbildung von detektierbaren Rayleighjets, aus welchen sich Tochtertropfen bildeten, nachgewiesen werden konnte. Für negativ geladene Tropfen konnte hingegen keine eindeutige Ausbildung von Jets und Tochtertropfen beobachtet werden.

Mit der im Abschnitt 4.1 vorgestellten Form eines Ellipsenabschnittes lässt sich die Tropfenform und der Spitzenwinkel der kegelförmigen Tropfenpole während der Ausbildung eines Rayleighjets bestimmen. Dabei wird davon ausgegangen, dass vor dem Ausbruch des Rayleighjets und nach dem Ablösen des selbigen der Öffnungswinkel den Wert $\Theta = 180^\circ$ annimmt. Für einen positiv geladenen Tropfen bei einer Temperatur von $T = -5^\circ\text{C}$ und einer Größe von $r = (34 \pm 1) \mu\text{m}$ vollzieht sich der Ausstoß von Ladung und Masse wie in Abb. 5-9 dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass der spindelförmige Tropfen mit einem Aspektverhältnis von $a/b = 3.2$ an beiden Polen aufbricht um einen Rayleighjet zu formen. Die kegelförmigen Tropfenkappen bilden dabei einen Öffnungswinkel von $\Theta \approx 71^\circ$ (Abb. 5-9 [1]). Unter Vergrößerung des Aspektverhältnisses und Verkleinerung des Spitzenwinkels Θ bilden sich die Jets aus und zerfallen in Tochtertropfen (Abb. 5-9 [2] bis [4]). Dabei werden minimale Spitzenwinkel von $\Theta \approx 60^\circ$ erreicht. Nachdem das Halbachsenverhältnis des rotationssymmetrisch verformten Tropfens einen maximalen Wert von $a/b \approx 3.46$ angenommen hat (Abb. 5-9 [4]), verkleinert sich das Seitenverhältnis wieder und der Spitzenwinkel an den Tropfenpolen vergrößert sich, bis schließlich der Rayleighjet und damit der Ladungs- und Masseausstoß abbricht (Abb. 5-9 [5] bis [7]). Die Tropfenbilder der Abb. 5-9 lassen erkennen, dass die Tropfenverformung vor und nach dem Erreichen des maximalen Aspektverhältnisses unterschiedlich ausfällt. Gleicht die Form der Tropfen bis zum maximalen Aspektverhältnis einer Spindel, sorgt die, im Vergleich zur Änderung des Aspektverhältnisses, starke Vergrößerung des Spitzenwinkels für eine kuppelförmige Abrundung der Tropfenpole und lässt diesen tonnenförmig erscheinen (Abb. 5-9 [7]). Im Diagramm der Abb. 5-9 schlägt sich dies in Form zweier Äste nieder.

Die eben beschriebene und durch entsprechende Tropfenbilder belegte Verformung der Tropfen sowie die Ausbildung von Rayleighjets und Tochtertropfen sind für die erwähnten Tropfenparameter typisch, jedoch keinesfalls universell. Neben dem Einfluss der Ladungsträgerpolarität wirkt sich vor allem die Temperatur auf die Form der Mutter- und Tochtertropfen sowie der Jets während der Ladungsabgabe aus. Um einen Eindruck zu vermitteln, wie die Temperatur und die Ladungsträgerpolarität den Ausstoß von Ladung und Masse während einer Coulombinstabilität beeinflussen, sind in Tabelle 5-2 repräsentative Beispiele zusammengestellt. Während bei positiv (+) geladenen Tropfen bei jeder Temperatur die Ausbildung eines Rayleighjets und von Tochtertropfen deutlich nachgewiesen werden kann, finden sich bei negativ (-) geladenen Tropfen typischerweise keine sichtbaren Jets beziehungsweise Tochtertropfen.

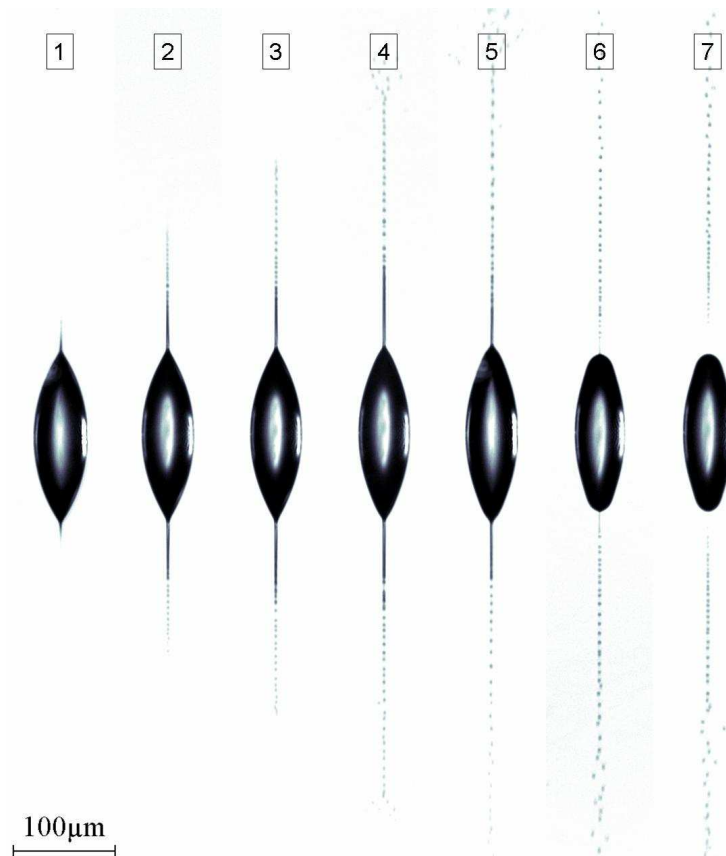
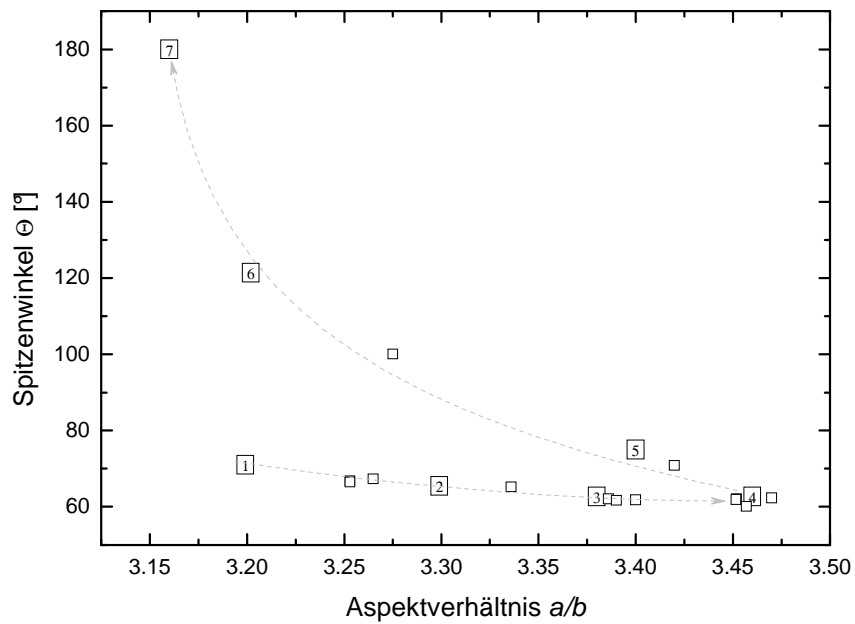


Abb. 5-9: Gestalt eines positiv geladenen Wassertropfens während des Ausstoßes von Ladung und Masse bei einer Coulombinstabilität ($r = (34 \pm 1) \mu\text{m}$; $T = -5^\circ\text{C}$). Im Diagramm ist der Spitzenwinkel der kegelförmigen Tropfenpole in Abhängigkeit vom Aspektverhältnis des verformten Tropfens dargestellt. Die Gestalt des Tropfens an den Positionen im Diagramm, welche durch Zahlen gekennzeichnet sind, findet sich in den unteren Tropfenbildern.

Zuerst wird der Ladungsausstoß von Wassertropfen mit positiven Überschussladungsträgern betrachtet, um danach den ladungsbedingten Zerfall von negativ geladenen Wassertropfen besser einordnen zu können.

Die Abbildungen der positiv geladenen Tropfen in Tabelle 5-2 lassen erkennen, dass der gezeigte und besprochene Verlauf des Austritts von Ladung und Masse im Wesentlichen bei allen Temperaturen verfolgt werden kann. Jedoch zeigen die Abbildungen auch eine Beeinflussung der Form des Muttertropfens, des Rayleighjets und der Tochtertropfen durch die Temperatur.

Tabelle 5-2: Ladungsbedingter Zerfall von Wassertropfen mit unterschiedlicher Ladungsträgerpolarität (+ bzw. -) und Temperatur. Die Bilder in den einzelnen Spalten sind chronologisch angeordnet. Dabei ist in der Zeile der Tropfenbilder negativ geladener Wassertropfen jeweils die Tropfenform vor und nach dem mutmaßlichen Ladungsausstoß dargestellt.

	0°C	-10°C	-20°C	-30°C
+				
-				

Es wird deutlich, dass mit fallender Temperatur die Gestalt des Muttertropfens für die Dauer des Rayleighjets variiert. Mit Hilfe der Ellipsenabschnittsgleichung lassen sich der Spitzenwinkel und das Aspektverhältnis des Muttertropfens während des Austritts von Ladung und Masse bestimmen (vgl. Abb. 5-9). In Abb. 5-10 sind die minimalen Spitzenwinkel sowie die maximalen Aspektverhältnisse der

deformierten Wassertropfen dargestellt. Es wird ersichtlich, dass mit fallender Temperatur der minimale Spitzenwinkel kleinere Werte annimmt, während das maximale Aspektverhältnis steigt. Dabei wurden Extremwerte von $\Theta \approx 65^\circ$ und $a/b \approx 3.3$ bei $T = +15^\circ\text{C}$ sowie $\Theta \approx 55^\circ$ und $a/b \approx 3.8$ bei $T \approx -30^\circ\text{C}$ detektiert.

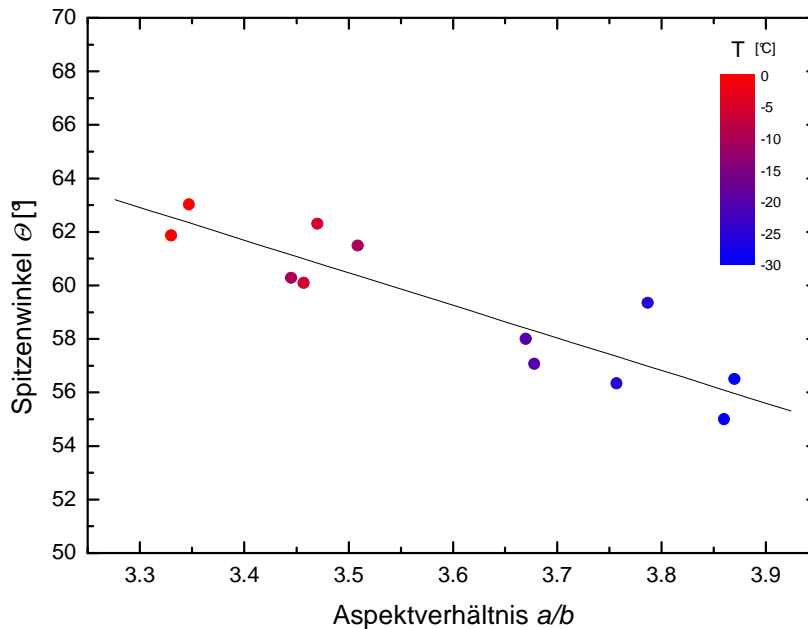


Abb. 5-10: Größe des Spitzenwinkels an den Polen des deformierten positiv geladenen Tropfens und dessen Aspektverhältnis für die Dauer des Rayleighjets bei verschiedenen Temperaturen

Weiterhin ist zu erkennen, dass der Abriss der Jets, also der Übergang des Spitzenwinkels zu $\Theta = 180^\circ$, mit fallender Temperatur bei niedrigeren Aspektverhältnissen stattfindet. Dieses Verhalten lässt sich besonders gut an den Abbildungen der positiven Tropfen in Tabelle 5-2 verfolgen und weist direkt darauf hin, dass der Jetausstoß bei niedrigeren Temperaturen einen längeren Zeitraum in Anspruch nimmt als bei hohen Temperaturen (siehe unten).

Gleichzeitig steigt mit fallender Temperatur der Durchmesser der Rayleighjets und der aus ihnen hervorgehenden Tochtertropfen an. In Abb. 5-11 ist dies anhand der roten Diagrammpunkte dargestellt. Die Kurve zeigt den Radius r_T der Tochtertropfen, gemessen am Radius r des Muttertropfens, für Wassertropfen mit Radien von $r = 20\mu\text{m}$ bis $r = 35\mu\text{m}$. Die radialen Abmessungen von Tochtertropfen und Rayleighjets liegen bei den jeweiligen Temperaturen im selben Bereich.

Die Tropfenbilder, welche in Tabelle 5-2 aufgeführt sind, zeigen ebenfalls, dass mit sinkender Temperatur die Anzahl der vom Muttertropfen produzierten Tochtertropfen fällt. In Abb. 5-11 ist dieser Umstand durch die schwarzen Messpunkte repräsentiert.

Somit kann der Masseverlust des Muttertropfens während einer Coulombinstabilität im untersuchten Tropfengrößen- und Temperaturbereich angegeben werden. Dieser ist in Abb. 5-11 durch die blauen Diagrammpunkte verdeutlicht. Demnach reicht der Masseverlust von Wassertropfen im Größenbereich von $r = 20\mu\text{m}$ bis $r = 35\mu\text{m}$ von $\Delta m \approx 0.5\%$ bei einer Temperatur von 15°C bis $\Delta m \approx 3\%$ bei $T = -30^\circ\text{C}$.

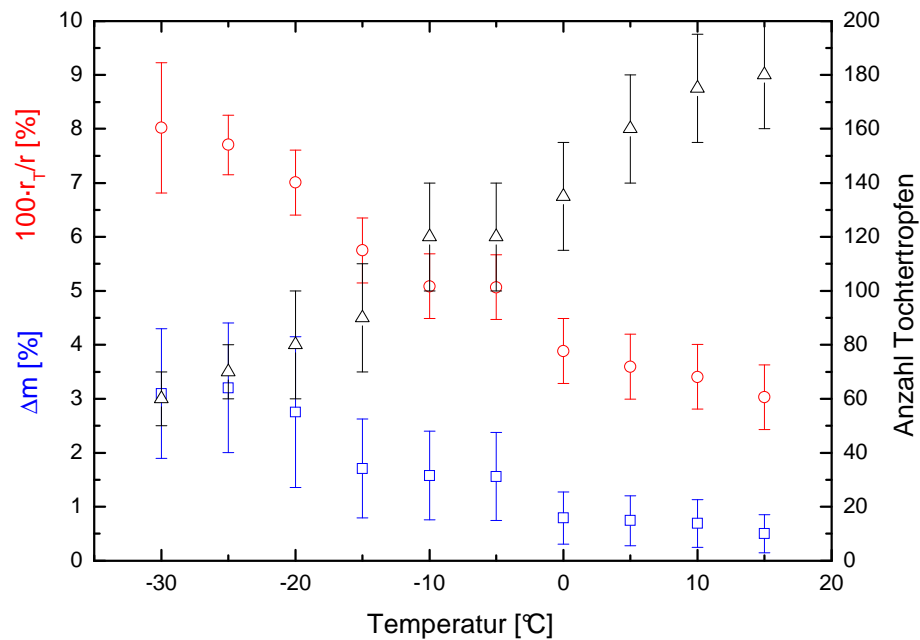


Abb. 5-11: Die roten kreisförmigen Datenpunkte zeigen das Verhältnis des Radius der Tochtertropfen r_T zum Radius des Muttertropfens r bei Tropfen im Größenbereich von $r = 20\mu\text{m}$ bis $r = 35\mu\text{m}$. Die jeweilige Anzahl der gebildeten Tochtertropfen ist durch schwarze Dreiecke dargestellt. Aus den beiden Datenreihen lässt sich der Masseverlust während einer Coulombinstabilität bestimmen (blaue Vierecke).

Neben den mikroskopischen Aufnahmen der instabilen Tropfen können auch die Diagramme des zeitaufgelösten Streulichts zum Nachweis für die Ausbildung der Rayleighjets und der Tochtertropfen herangezogen werden. Während diese direkt auf den Fotos zu erkennen sind, stellt sich der detektierbare Verlust von Ladung und Masse als ein lokales Maximum im Streulichtdiagramm dar. Dies ist andeutungsweise bereits in Abb. 5-5 gezeigt und in Abb. 5-12 verdeutlicht.

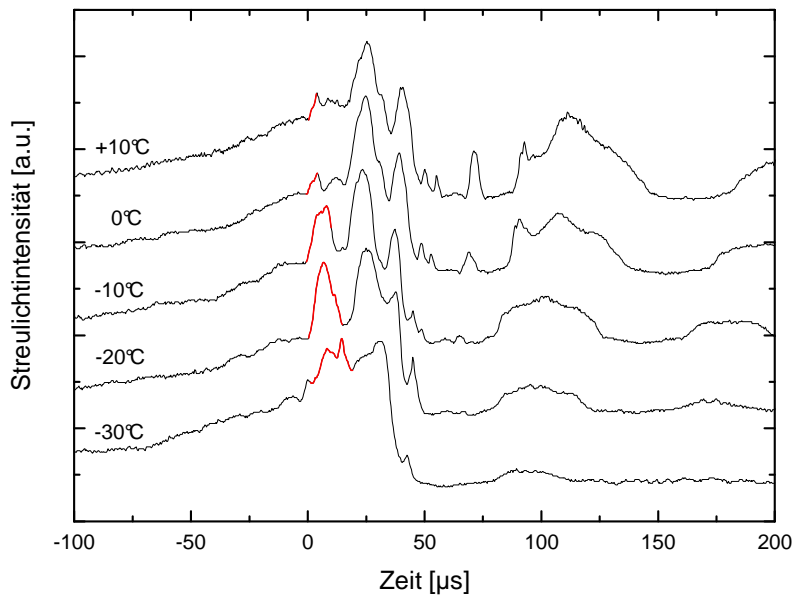


Abb. 5-12: Streulichtintensität von positiv geladenen Wassertropfen ($r \approx 33\mu\text{m}$) während einer Coulombinstabilität für verschiedene Temperaturen. Der Ausstoß von Ladung und Masse in Form eines Rayleighjets zeichnet sich durch ein lokales Maximum aus. Der Zeitbereich in welchem ein Jet detektiert werden kann, ist rot gekennzeichnet. Innerhalb dieser Zeitintervalle wurden Tropfenbilder aufgenommen, welche denen in Tabelle 5-2 gezeigten entsprechen.

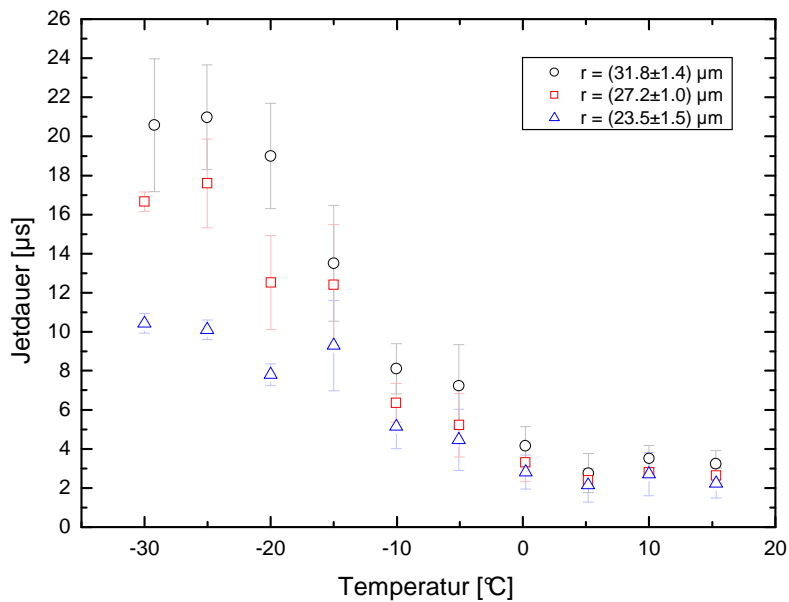


Abb. 5-13: Zeitintervall, in welchem der Ladungs- und Masseausstoß stattfindet, in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene Tropfengrößen

Damit kann der Zeitbereich angegeben werden, in welchem der Tropfen Rayleighjets ausbildet. Abb. 5-13 gibt eine Übersicht über das zeitliche Intervall, in welchem ein Rayleighjet an Tropfen verschiedener Größen und unterschiedlicher Temperatur detektiert werden kann. Die Dauer des Jetausstoßes wird daher maßgeblich von der Temperatur und der Tropfengröße beeinflusst. Sie liegt im Bereich von $2\mu\text{s}$ bis $4\mu\text{s}$ bei Temperaturen von 15°C und steigt entsprechend der Tropfengröße mit sinkender Temperatur auf Werte von bis zu $21\mu\text{s}$.

Die bisher aufgeführten Ergebnisse des detektierbaren Jetausstoßes betreffen ausschließlich Wassertropfen mit Überschussladung positiver Polarität. Der ladungsbedingte Zerfall von negativ geladenen Wassertropfen lässt sich hingegen nicht eindeutig durch das bildgebende Verfahren der Kurzzeitmikroskopie beziehungsweise durch die zeitaufgelösten Streulichtdiagramme nachweisen. Ein direkter Vergleich der Tropfengestalt beim Zerfall positiv und negativ geladener Tropfen ist in Tabelle 5-2 gezeigt. Diese Bilder lassen folgende Schlüsse zu: Zum einen folgt die Form der negativ geladenen Tropfen während des Ausstoßes von Ladung und Masse der eines spindelförmigen, rotationssymmetrischen Volumenkörpers. Dabei erscheinen die Pole der deformierten Tropfen nach dem Ladungsausstoß nicht symmetrisch. Zum anderen lässt sich der Ausstoß von Masse aus dem Muttertropfen nicht eindeutig durch eine reproduzierbare Visualisierung von Rayleighjets bzw. Tochtertropfen nachweisen. Dies bezieht sich ebenfalls auf die zeitaufgelöste Darstellung der Streulichtintensität der deformierten Tropfen. Hier konnten Rayleighjets bei positiv geladenen Tropfen durch die Detektion eines lokalen Maximums nachgewiesen werden. Im Streulichtdiagramm negativ geladener instabiler Tropfen, welches in Abb. 5-14 für verschiedene Temperaturen gezeigt ist, ist das eben erwähnte lokale Extremum hingegen nicht zu detektieren.

Bei tieferen Temperaturen ($T < -10^\circ\text{C}$) wurden vermehrt Tochtertropfen nachgewiesen, wie sie beispielhaft in der Abb. 5-15 dargestellt sind. Dabei konnte die eventuelle Ausbildung eines Jets bei negativ geladenen Wassertropfen nicht detektiert werden. Allerdings lässt das Auftreten von Tochtertropfen bei tiefen Temperaturen die Vermutung zu, dass auch bei negativ geladenen Wassertropfen der Masseausstoß über die Bildung von Rayleighjets abläuft. Die hier verwendete Apparatur ist jedoch nicht dafür geeignet, diese nachzuweisen. Die Grenzen der Detektierbarkeit sind durch die verwendeten Detektoren, also des Mikroskops und des Photomultipliers gegeben. Dabei können Objekte, deren Abmessungen weniger als $0.5\mu\text{m}$ betragen, nicht mehr vom Hintergrundrauschen unterschieden werden.

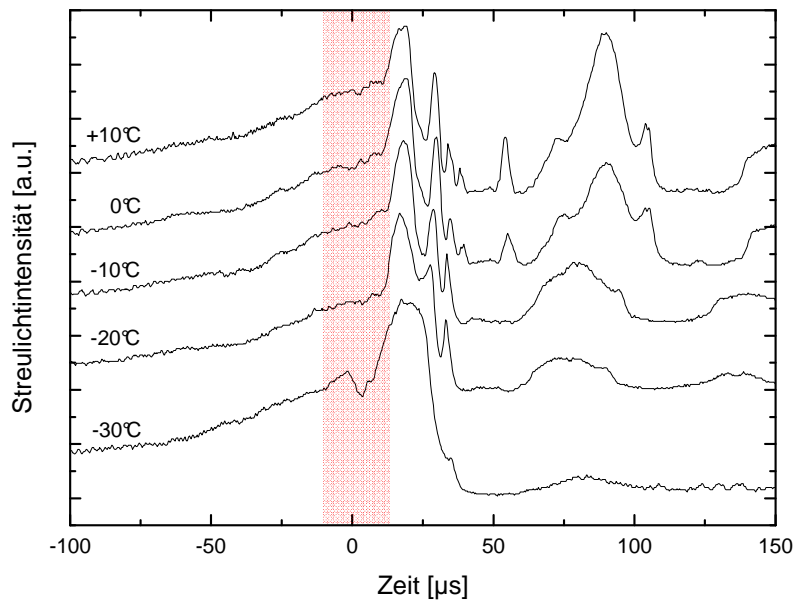


Abb. 5-14: Zeitaufgelöste Intensität des Streulichts von negativ geladenen Wassertropfen ($r \approx 34\mu\text{m}$) während einer Coulombinstabilität. Im Vergleich zu den Streulichtdiagrammen von positiv geladenen Mikrotropfen in Abb. 5-12 finden sich hier keine Maxima (zur Verdeutlichung ist das entsprechende Zeitintervall farblich gekennzeichnet), welche die Ausbildung von Rayleighjets markieren.

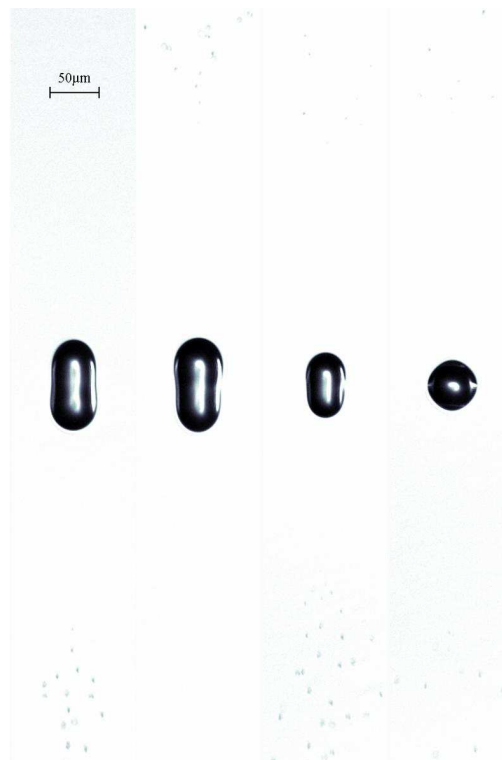


Abb. 5-15: Bei tieferen Temperaturen ($T < -10^\circ\text{C}$) konnten vermehrt Tochtertropfen von negativ geladenen Wassertropfen detektiert werden. Dies ist hier beispielhaft für eine Temperatur von $T = -20^\circ\text{C}$ dargestellt.

Die bisher dargestellten Ergebnisse beruhen auf den kurzzeitmikroskopischen Aufnahmen der Tropfen bei einer Coulombinstabilität sowie auf den zeitaufgelösten Streulichtdiagrammen. Mittels dieser beiden Methoden ist es möglich, die Tropfenverformung und die Ausbildung von Rayleighjets während einer Coulombinstabilität zeitlich und räumlich zu erfassen. Um Kenntnis über den Ladungsverlust während des ladungsbedingten Zerfalls zu erhalten, werden die Gleichspannungskurven der Paulfalle herangezogen (siehe Abschnitt 4.2).

Aus den Kurven der Fallgleichspannung und den Tropfenbildern lässt sich die Menge der Nettoladung auf der Tropfenoberfläche bestimmen. Es zeigt sich, dass die Ladung des Muttertropfens beim Verdampfen konstant bleibt, sich jedoch erwartungsgemäß während einer ladungsbedingten Instabilität ändert. Aus der Differenz der Nettoladung des Tropfens vor und nach einer Instabilität lässt sich die Menge der vom Muttertropfen abgegebenen Ladung ermitteln. Der Ladungsverlust während einer Coulombinstabilität ist für verschiedene Ladungsträgerpolaritäten und Temperaturen in Abb. 5-16 dargestellt.

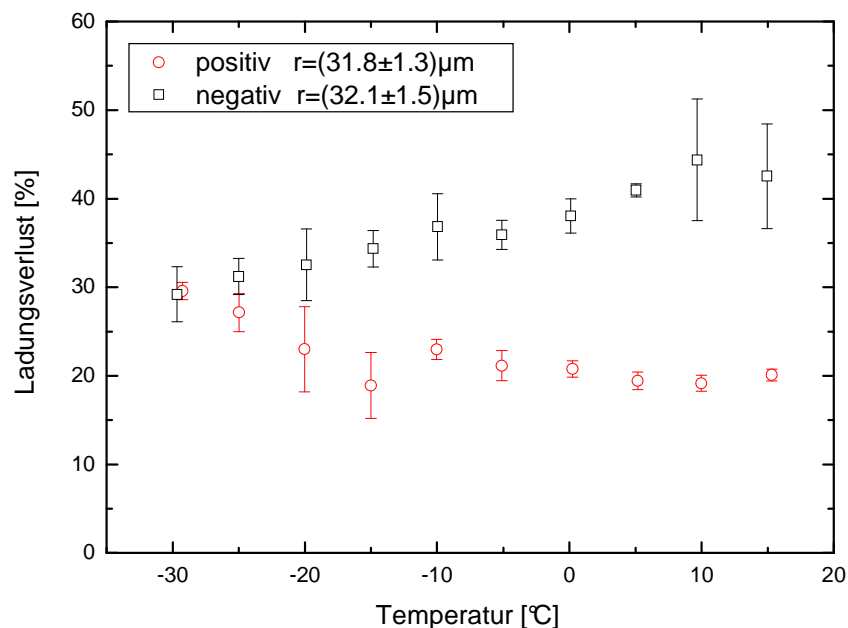


Abb. 5-16: Ladungsverlust während einer Coulombinstabilität von Wassertropfen mit negativer (\square) und positiver (\circ) Überschussladung

Es zeigt sich, dass, ähnlich wie bei dem Masseausstoß, zwischen Wassertropfen mit positiver bzw. negativer Überschussladung unterschieden werden muss. Während sich bei negativ geladene Tropfen (siehe Abb. 5-16) die abgegebene Menge an Ladung mit steigender Temperatur um ca. 15% erhöht, sinkt der Prozentsatz bei Wassertropfen mit positiver Nettoladung (siehe Abb. 5-16) um 10%. Ähnliche Beziehungen konnten für Muttertropfen mit Radien bis zu $r = 20\mu\text{m}$ nachgewiesen

werden. Hier ist jedoch anzumerken, dass der Fehler der Bestimmung des Ladungsverlusts mit sinkender Tropfengröße zunimmt.

5.1.3 Tropfendeformation nach dem Ausstoß von Ladung und Masse

Durch die Abgabe der vergleichsweise geringen Masse gegenüber dem hohen Ladungsverlust in Form von Tochtertropfen, kehrt der Muttertropfen unabhängig von der Polarität seiner Überschussladung in den energetisch stabilen Bereich zurück. Damit übersteigt die Oberflächenenergie der Tropfenflüssigkeit die Coulombenergie der Nettoladung. Der Muttertropfen ist daher bestrebt, die energetisch günstigste Form anzunehmen, welche seinen Gleichgewichtszustand auszeichnet: eine Kugelform.

Noch während der Rayleighjet andauert, beginnt der Tropfen mit der Rückbewegung, welche durch eine Abnahme seines Aspektverhältnisses gekennzeichnet ist (vgl. Abb. 5-3; Abb. 5-4; Abb. 5-9). Dazu werden die kegelförmigen Pole des spindelförmigen rotationssymmetrischen Tropfens abgerundet und er erlangt durch die Verkleinerung seines Aspektverhältnisses und den Übergang zu einer gedämpften Quadrupolschwingung die angestrebte kugelförmige Gestalt wieder (siehe Abb. 5-2; $t > 101\mu s$). Diese lässt sich, wie bereits in Abb. 5-2 gezeigt, durch die Kurzzeitmikroskopie dokumentieren. Ein genauerer Zusammenhang zwischen der Tropfenverformung und der Zeit findet sich in zeitaufgelösten Streulichtdiagrammen wieder. Während die Tropfenbilder die Verformung zu einem bestimmten Zeitpunkt darstellen, erlaubt die Detektion des Tropfenstreulichts einen ganzheitlichen Blick auf die gedämpfte Schwingung des Tropfens. In den folgenden zwei Abbildungen ist dies verdeutlicht. Abb. 5-17 zeigt die gedämpfte Schwingung von Tropfen mit einem Gleichgewichtsradius von $r \approx 34\mu m$ bei verschiedenen Temperaturen. In Abb. 5-18 ist die gedämpfte Schwingung, wie sie sich durch das Tropfenstreulicht zeigt, für verschiedene Tropfengrößen bei einer Temperatur von $-5^\circ C$ dargestellt. Die Zeitachse in beiden Darstellungen wurde normiert, so dass ihr Nullpunkt das erste Maximum der gedämpften Quadrupolschwingung markiert. Für beide Darstellungen wurden Streulichtintensitäten von Wassertropfen mit positiver Nettoladung verwendet. Für negativ geladene Tropfen zeigen sich ähnliche Zusammenhänge.

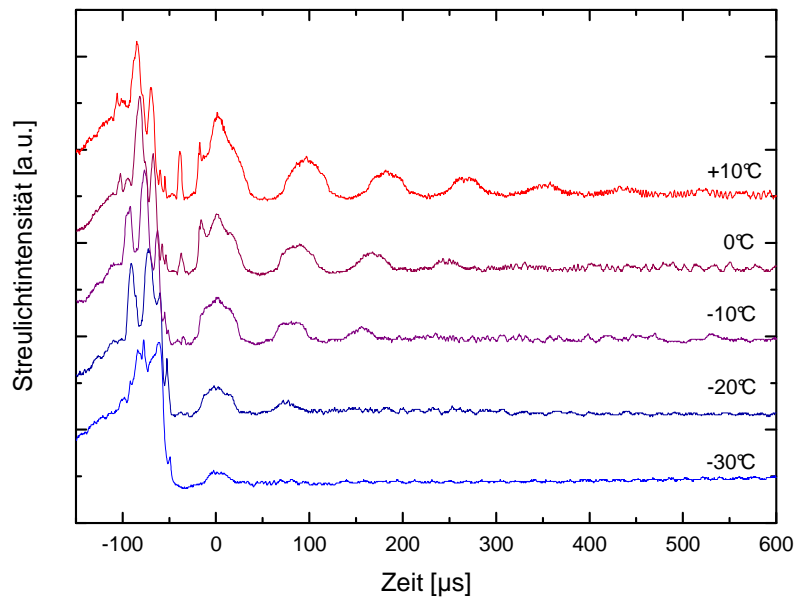


Abb. 5-17: Die Auswirkung der Tropfentemperatur auf die mittels Photomultiplier detektierten gedämpften Quadrupolschwingungen, welche die Wassertropfen ($r \approx 34\mu\text{m}$) aufgrund einer Coulombinstabilität vollführen

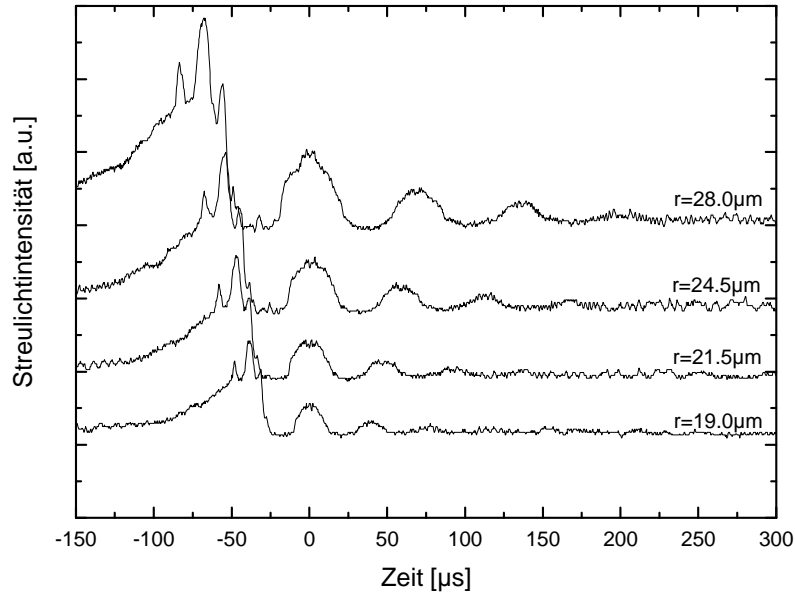


Abb. 5-18: Auswirkungen der Tropfengröße auf die mittels Photomultiplier detektierten gedämpften Quadrupolschwingungen, welche die Wassertropfen ($T \approx -5^\circ\text{C}$) aufgrund einer Coulombinstabilität vollführen.

Der Tropfen weist direkt nach dem Ladungsausstoß eine Fissilität von $X = 0.35$ bis $X = 0.65$ auf. Seine Eigenfrequenz liegt damit um eine Größenordnung über der

maximalen Frequenz der Fallenwechselspannung (siehe Abschnitt 2.3 und 3.1.1.3). Daher beeinflusst diese die Amplituden und die Frequenz der gedämpften Quadrupolschwingung in solch geringem Maß, dass sie hier außer Acht gelassen werden kann.

Die beiden Abbildungen (Abb. 5-17 und Abb. 5-18) verdeutlichen, dass sowohl die Tropfengröße als auch dessen Temperatur Einfluss auf die Amplitude und die Frequenz der gedämpften Quadrupolschwingung nehmen. Diese wurden entsprechend der in Abschnitt 4.3 dargestellten Form hinsichtlich der Viskosität und Oberflächenspannung ausgewertet. Somit ergibt sich für den untersuchten Größenbereich mit Radien von $r = 15\mu\text{m}$ bis $r = 35\mu\text{m}$ und beiden Ladungsträgerpolaritäten der in Abb. 5-19 dargestellte Zusammenhang zwischen der Tropfentemperatur und dessen Viskosität. Die mit den Buchstaben „A“ und „B“ bezeichneten Werte beschreiben dabei unterschiedliche Messreihen. Zum Vergleich sind die Literaturwerte von reinem Wasser mit einer ausgedehnten Oberfläche aufgetragen. Unabhängig von der Tropfengröße und dem Vorzeichen der Nettoladung zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten.

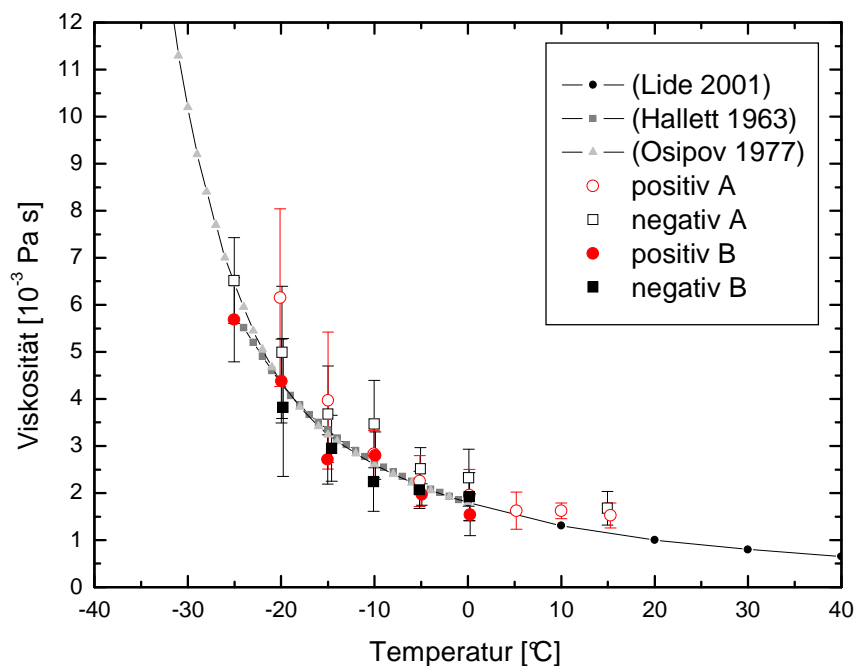


Abb. 5-19: Gegenüberstellung der experimentell ermittelten Viskosität der untersuchten Wassertropfen im Größenbereich von $r = 15\mu\text{m}$ bis $r = 35\mu\text{m}$ und der Literaturwerte (Abschnitt 2.4) für die Viskosität von reinem Wasser

Da zu tieferen Temperaturen hin die Anzahl der Maxima der gedämpften Quadrupolschwingung abnehmen, wie dies in Abb. 5-17 zu sehen ist, steigt die Streuung der experimentell bestimmten Viskositäten unterhalb einer Temperatur von -10°C stark an. Eine Aussage zur Viskosität der betrachteten Wassertropfen ist

unterhalb von -25°C nicht möglich, da nur noch ein Schwingungsmaximum detektiert werden konnte.

In Abb. 5-20 ist die experimentell ermittelte Oberflächenspannung der untersuchten Wassertropfen in Abhängigkeit von der Temperatur neben den Literaturwerten der Oberflächenspannung von Wasser mit einer ausgedehnten Oberfläche aufgetragen. Die in dieser Abbildung dargestellten Ergebnisse wurden ebenfalls mit Tropfen im Größenbereich von $15\mu\text{m} \leq r \leq 35\mu\text{m}$ ermittelt. Für die verschiedenen Ladungsträgerpolaritäten und Tropfengrößen stimmen die ermittelten Oberflächenspannungen für die verschiedenen Temperaturen nicht mit den Literaturwerten überein. Die Differenz ist nicht konstant, sondern variiert für die verschiedenen Messreihen A und B.

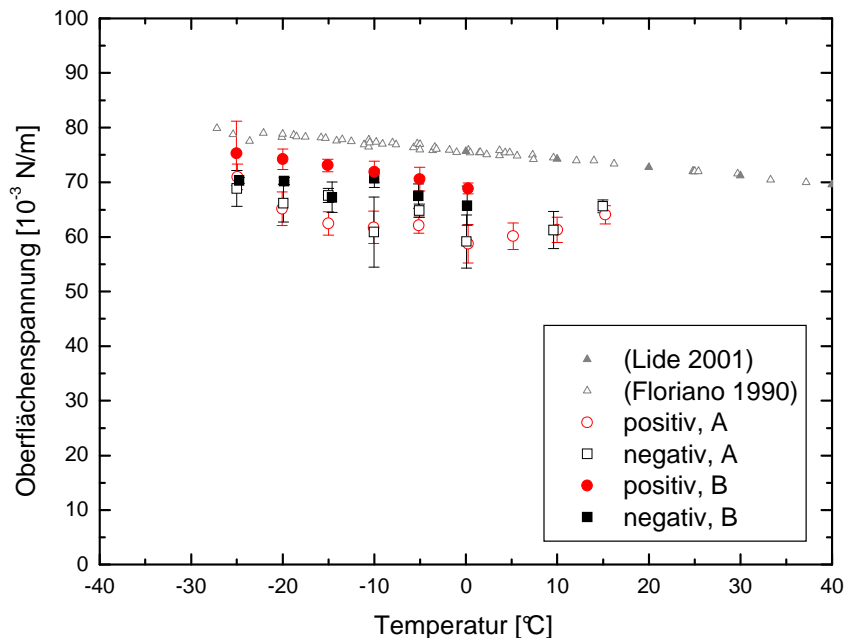


Abb. 5-20: Gegenüberstellung der experimentell ermittelten Oberflächenspannung der untersuchten Wassertropfen im Größenbereich von $r = 15\mu\text{m}$ bis $r = 35\mu\text{m}$ und der Literaturwerte (Abschnitt 2.4) für die Oberflächenspannung von reinem Wasser. „A“ und „B“ bezeichnen verschiedene Messreihen.

Ein direkter Zusammenhang zwischen der Tropfentemperatur oder der Polarität der Überschussladungsträger und der Differenz der experimentell ermittelten Oberflächenspannung der Wassertropfen zu den Literaturwerten ist nicht zu erkennen. Die maximale Abweichung der beiden Werte für die Oberflächenspannung liegt bei ca. 23% hinsichtlich des Literaturwertes. Allerdings ist zu erkennen, dass die Oberflächenspannung der Wassertropfen im Allgemeinen dem temperaturbedingten Trend folgt, welcher von den Literaturwerten vorgegeben wird.

Durch das Zusammenspiel der unterschiedlichen Untersuchungsmethoden, also der Kurzzeitmikroskopie, der Fallgleichspannung und der Detektion des Tropfenstreulichts ist der Tropfenradius r , die Tropfenladung Q und die Oberflächenspannung σ kurz nach einer Instabilität experimentell bestimmt. Damit wird die Tropfenfissilität X nach Gleichung (2.21):

$$X = \frac{Q^2}{64\pi^2 \varepsilon_0 \sigma r^3}$$

ermittelt. Die Fissilität der Wassertropfen ein infinitesimal kurzes Zeitintervall vor dem Einsetzen einer Coulombinstabilität ist von besonderem Interesse, da hier der Maximalwert erreicht wird. Aus den Werten der Oberflächenspannung, welche in Abb. 5-20 dargestellt sind, ergeben sich mit den dazugehörigen Tropfenradien und der Tropfenladung vor einer Instabilität Fissilitäten in Abhängigkeit von der Temperatur, wie sie in Abb. 5-21 dargestellt sind.

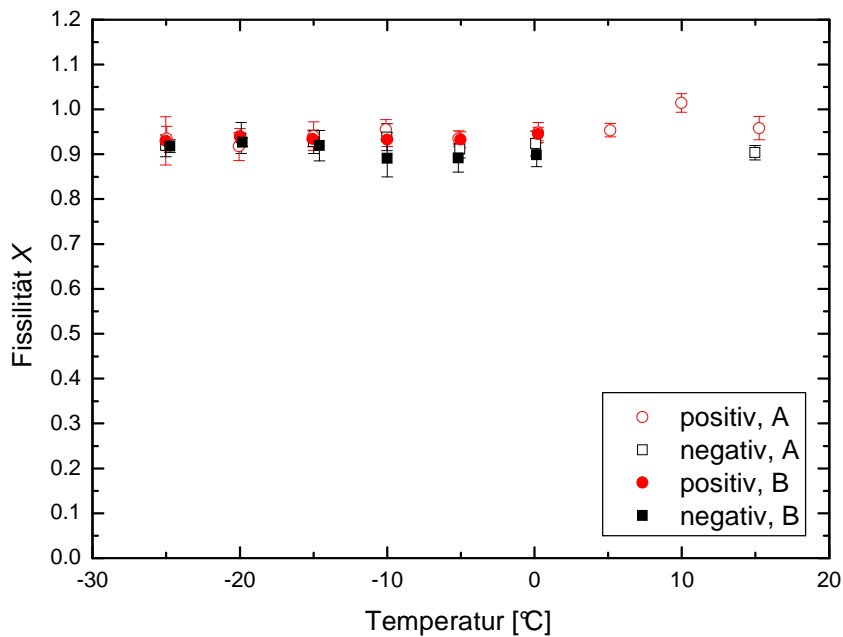


Abb. 5-21: Maximalwerte der Fissilität von positiv bzw. negativ geladenen Wassertropfen unterschiedlicher Temperatur. „A“ und „B“ bezeichnen die in Abb. 5-20 vorgestellten Messreihen.

Demzufolge geht aus der Rayleighschen Formel und den eben beschriebenen experimentell ermittelten Daten hervor, dass die Fissilität der Wassertropfen bei einer Coulombinstabilität im Bereich von $X = 0.95 \pm 0.06$ liegt. Dieser Wert gilt universell,

ist also nicht von der Temperatur, der Ladungsträgerpolarität oder der Tropfengröße abhängig.

Neben der Fissilität des Muttertropfens kann bei Kenntnis der Anzahl der gebildeten Tochtertröpfchen (Abb. 5-11) und seines Ladungsverlustes (Abb. 5-16) die Fissilität der Tochtertröpfchen nach ihrer Entstehung abgeschätzt werden. Für eine positive Nettoladung ergibt sich hierfür im Mittel eine Fissilität von $X = 0,03 \pm 0,01$ im untersuchten Temperatur- und Größenbereich.

Unter der Annahme, dass die Tochtertröpfchen, welche aus Coulombinstabilitäten von negativ geladenen Wassertropfen resultieren, eine ähnliche Fissilität aufweisen, lässt sich deren Anzahl abschätzen. Der maximale nicht detektierbare Radius der Tochtertröpfchen wird durch die räumliche Auflösung des Mikroskops bestimmt und liegt bei $r_T < 0,25 \mu\text{m}$. Mit den unter Abb. 5-16 angegebenen Ladungsverlusten für negativ geladene Tropfen mit Radien von $r \approx 32 \mu\text{m}$ ergibt sich eine Tochtertröpfchenanzahl von $n_r = 3800 \pm 400$ bei einer Temperatur von $T = 10^\circ\text{C}$ und $n_r = 2500 \pm 300$ bei $T = -30^\circ\text{C}$. Der Masseverlust des Muttertropfens beim Ausstoß einer derartigen Menge an Tochtertröpfchen erstreckt sich über einen Bereich von $\Delta m = 0,1\%$ bis $\Delta m = 0,2\%$.

5.2 Coulombinstabilität von wässrigen Lösungen

Die Messungen an wässrigen Lösungen von Natriumchlorid und Schwefelsäure mit Stoffmengen von 10^2 mol/l bis 10^7 mol/l wurden bei einer Temperatur von -10°C durchgeführt. In Abschnitt 3.3 sind die Gründe für die Wahl dieses Konzentrationsbereiches aufgeführt.

Bei der Auswertung der Daten wurde besonderes Augenmerk auf den Einfluss der Konzentration der Solute im Tropfen auf deren Coulombinstabilität gelegt. Auch hier dienten die kurzzeitfotografischen Aufnahmen, die Streulichtdiagramme und die Fallgleichspannung zum Informationsgewinn über die Coulombinstabilität.

Die Auswertung des gestreuten Laserlichts hinsichtlich der Tropfenfissilität wenige Millisekunden vor einer Coulombinstabilität (siehe Abschnitt 4.3) zeigt, ähnlich wie bei reinem Wasser (siehe Abschnitt 5.1), eine Phasenverschiebung zwischen der anregenden Schwingung des Fallenwechselfeldes und der Tropfenschwingung. Die Höhe dieser Phasenverschiebung lässt den Schluss zu, dass Tropfen aus wässrigen Lösungen von NaCl und H_2SO_4 im untersuchten Konzentrationsbereich bei einer Fissilität von $X = 1,00 \pm 0,05$ instabil werden. Die Tropfenfissilität bei einer Coulombinstabilität ist dabei unabhängig von der Tropfengröße, der Ladungsträgerpolarität und der Konzentration der Solute in der Lösung.

Die Bilder der Lösungstropfen wie auch deren Streulichtintensitäten zeigen, dass sich die Tropfen während einer Instabilität stark verformen. Auch hier konnte in allen beobachtbaren Fällen eine Deformation der sphärischen Tropfen in einen prolaten Ellipsoid nachgewiesen werden. Die Tropfendeformation folgt zeitlich im Allgemeinen der von reinem Wasser, wie sie bereits unter Abschnitt 5.1 und in Abb. 5-2 beschrieben wurde. Demnach ist der grundsätzliche Verlauf einer ladungsbedingten Instabilität von wässrigen Lösungen aus Natriumchlorid und Schwefelsäure ähnlich dem von reinem Wasser einer entsprechenden Temperatur und kann wie folgt beschrieben werden: Der Tropfen wird bei einer Fissilität nahe $X = 1$ instabil und der anfänglich kugelförmige Tropfen verformt sich während einer Coulombinstabilität zu einem prolaten Ellipsoid und einem spindelförmigen rotationssymmetrischen Körper. Es erfolgt der Ausstoß von Ladung und Masse aus den Polen der Spindel, woraufhin der Tropfen über eine gedämpfte Schwingung in eine kugelförmige Gestalt zurückkehrt.

Für das Zeitintervall Δt der Deformation der untersuchten Lösungstropfen während einer Coulombinstabilität von der kugelförmigen Gestalt bis hin zum Ausstoß von Masse gilt der im Abschnitt 5.1.1 unter Gleichung (5.5) gefundene Zusammenhang.

Durch das Hinzufügen von Natriumchlorid oder Schwefelsäure zu reinem Wasser wird die Anzahl der freien Ladungsträger im Tropfen entsprechend der Konzentration erhöht. Mittels der Kurzzeitmikroskopie konnte gezeigt werden, dass sich dies auf den Ladungs- und Masseausstoß während der Coulombinstabilität auswirkt. Basierend auf den mikroskopischen Aufnahmen der deformierten Lösungstropfen lassen sich zwei grundsätzliche Verhaltensmuster für den untersuchten Temperatur- und Konzentrationsbereich benennen. Zum einen konnte weder bei negativ geladenen Natriumchlorid- noch bei Schwefelsäurelösungstropfen im untersuchten Konzentrationsbereich die Ausbildung eines Rayleighjets beobachtet werden. Zum anderen bilden positiv geladene Lösungstropfen während einer Coulombinstabilität Rayleighjets und Tochtertropfen aus, deren Abmessungen mit steigender Solutkonzentration abnehmen, bis sie schließlich nicht mehr detektierbar sind. Dieser Umstand ist in Abb. 5-22 mit jeweils zwei Bildern von Tropfen einer Natriumchloridlösung unterschiedlicher Konzentration dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei Natriumchloridkonzentrationen im Bereich von 10^7 mol/l bis 10^6 mol/l Rayleighjets und Tochtertropfen ausgebildet werden, welche vergleichbare Parameter aufweisen wie jene von reinem Wasser bei einer Temperatur von $T = -10^\circ\text{C}$. Die entsprechenden Werte für die Anzahl und die Größe der Tochtertropfen lassen sich dem Diagramm unter Abb. 5-11 entnehmen.

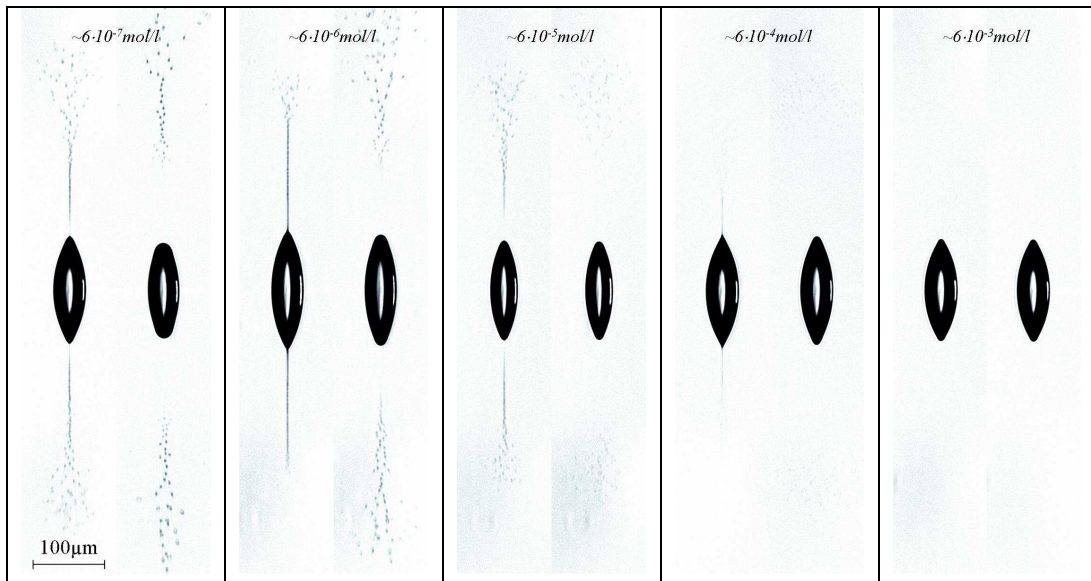


Abb. 5-22: Ausstoß von Masse bei der Coulombinstabilität positiv geladener Tropfen einer wässrigen Natriumchloridlösung bei einer Temperatur von -10°C . Die Konzentration der Natriumchloridlösung zum Zeitpunkt der Instabilität ist als Stoffmenge angegeben. Es ist zu erkennen, dass mit zunehmender Solutkonzentration die Abmessungen der Jets und der Tochtertropfen sinken.

Weiterhin ist der Abb. 5-22 zu entnehmen, dass mit steigender NaCl -Konzentration (10^5 mol/l bis 10^3 mol/l) sowohl die Stärke der Jets als auch die der Tochtertropfen abnimmt. Im Bereich von ca. 10^4 mol/l betragen deren Abmessungen lediglich noch ca. 3% der Muttertropfenradien. Die geringen räumlichen Ausdehnungen der Tochtertropfen erschweren eine genaue Bestimmung ihrer Anzahl. Diese verändert sich mit steigender Konzentration nicht wesentlich. Sie liegt für den oben genannten Konzentrationsbereich zwischen 100 und 150. Für Solutkonzentrationen oberhalb von 10^3 mol/l konnten keine Rayleighjets bzw. Tochtertropfen detektiert werden. In Abb. 5-22 ist dies anhand der NaCl -Konzentration von ca. $6 \cdot 10^3 \text{ mol/l}$ dargestellt.

Den Ladungsverlust verschiedener Lösungstropfen während einer Coulombinstabilität zeigt Abb. 5-23. Hier ist der Ladungsverlust der Muttertropfen über der Stoffmengenkonzentration der Natriumchlorid- bzw. Schwefelsäurelösung aufgetragen. Dabei werden die einzelnen Lösungen bezüglich der Polarität ihrer Überschussladung unterschieden.

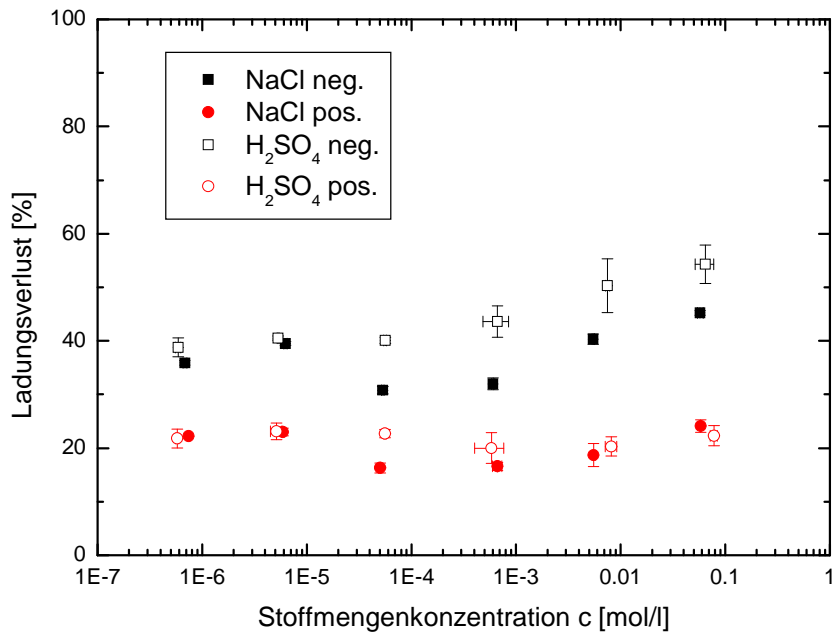


Abb. 5-23: Relativer Ladungsverlust von NaCl- bzw. H₂SO₄-Lösungstropfen mit verschiedenen Ladungspolaritäten in Abhängigkeit der Stoffmengenkonzentration

Es zeigt sich, dass bei niedriger Solutkonzentration der Ladungsverlust der positiv und negativ geladenen Tropfen Werte annimmt, welche mit denen von reinem Wasser vergleichbar sind (siehe Abb. 5-16). Mit steigender Konzentration ändert sich der Ladungsverlust für Lösungstropfen mit positiver Überschussladung nur wenig. Hingegen steigt die Menge der abgestoßenen Ladung bei vergleichsweise hohen Solutkonzentrationen für negativ geladene Tropfen. Im betrachteten Konzentrationsbereich werden über 50% bzw. 45% der Ladung vom Muttertropfen abgegeben.

6 Diskussion

In dieser Arbeit wurden ca. 5000 Tropfen von Wasser und wässrigen Lösungen hinsichtlich ihrer ladungsbedingten Stabilität bzw. Instabilität untersucht. Bei jedem dieser Flüssigkeitstropfen konnten zwischen 1 bis 4 Coulombinstabilitäten erfolgreich dokumentiert werden. Womit sich die Anzahl der beobachteten ladungsbedingten Zerfälle mit ca. 10000 beziffern lässt. In diesem Abschnitt sollen die daraus gewonnen Erkenntnisse zusammenfassend dargestellt und mit den Ergebnissen anderer Arbeiten verglichen werden. Dabei werden die Tropfenverformung und der Ausstoß von Ladung und Masse und die Tropfenfissilität gesondert betrachtet.

6.1 Tropfenverformung

Es lässt sich feststellen, dass die Verformung der untersuchten Tropfen aufgrund der ladungsbedingten Instabilität bis hin zum Ausstoß von Ladung und Masse in allen beobachteten Fällen über die Bildung eines prolaten Ellipsoiden und eines spindelförmigen Rotationskörpers verlief. Dieses Verhalten konnte bereits bei Ethylenglykoltropfen und Ethylenglykol-Glyzerin-Tropfen beobachtet werden (Duft, 2003; Achtzehn, 2004; Österreicher, 2004; Achtzehn, 2005). Die Formänderung der Tropfen gemäß der Quadrupolmode bestärkt die von Lord Rayleigh getroffene Aussage, dass es die Tropfenschwingung der Mode $l=2$ ist, welche als erste die Instabilitätskriterien erfüllt (vgl. Abschnitt 2.3). Weder die Tropfengröße, die Polarität der Nettoladung noch die temperaturabhängigen Größen wie Tropfendichte, Oberflächenspannung und Viskosität nehmen auf diese Entwicklung einen Einfluss (siehe Abb. 5-4).

Nach dem Ladungs- und Masseausstoß strebt der Tropfen seine ursprüngliche Gestalt an. Dieser, von der Oberflächenspannung getriebene Prozess hat die energetisch günstige sphärische Tropfenform als Ziel. Auch dies steht im Einklang mit den bisherigen Untersuchungen an Ethylenglykol- und Ethylenglykol-Glyzerin-Tropfen. Zum Vergleich ist der unter Abb. 5-2 dargestellten Deformation von Wassertropfen diejenige von Ethylenglykoltropfen in Abb. 6-1 gegenübergestellt. In beiden Fällen ist zu erkennen, dass nach dem Ladungs- bzw. Masseausstoß die Pole der einstigen Tropfenspinde abplatteten und kappenförmige Enden bilden. Die Rückbildung zur Kugel erfolgt über eine tonnenförmige Gestalt. Vergleichend und zeitunabhängig lässt sich die Formänderung der betrachteten Tropfen im Parameterdiagramm der Superellipse darstellen. In Abb. 6-2 findet sich ein

entsprechendes Diagramm (Giglio, 2008). Sowohl die Tropfen aus Ethylenglykol ($T = 85^\circ\text{C}$) als auch die Wassertropfen ($T = -5^\circ\text{C}$) beginnen ihre Deformation mit der Ausbildung eines Ellipsoiden ($a/b \uparrow$; $n \approx 2$) und eines spindelförmigen rotationssymmetrischen Körpers ($a/b \uparrow$; $n \downarrow$). Nach dem Ladungs- und Masseausstoß nehmen die Tropfen eine tonnenförmige Gestalt an ($a/b \downarrow$; $n \uparrow$). Aus dieser gehen die Tropfen aus Ethylenglykol direkt in die sphärische Form über ($a/b = 1$; $n = 2$). Die Wassertropfen hingegen bilden durchaus komplizierte Formen aus (z.B. die Form ein „Doppelkegels“ mit $a/b \approx 1.2$; $n \approx 1.6$) und kehren über eine gedämpfte Quadrupolschwingung in ihre Gleichgewichtslage zurück (vgl. Abb. 5-4).

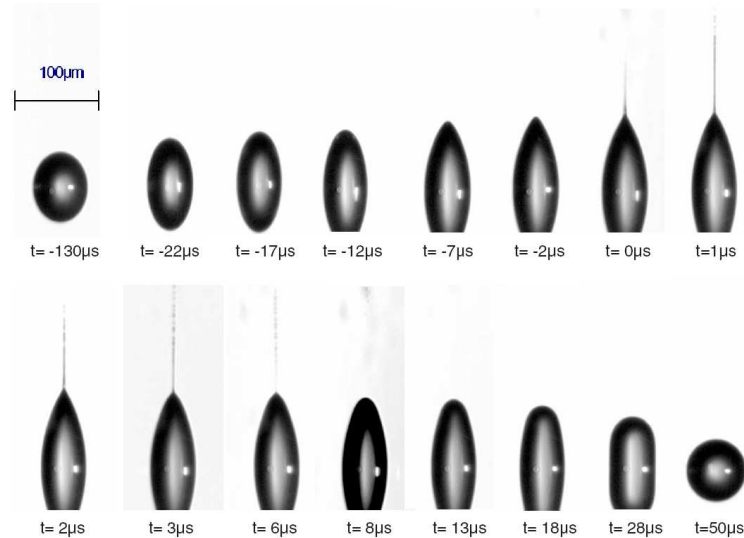


Abb. 6-1: Verformung und Ladungs- und Masseausstoß von Ethylenglykoltropfen aufgrund einer Coulombinstabilität (Achtzehn, 2004)

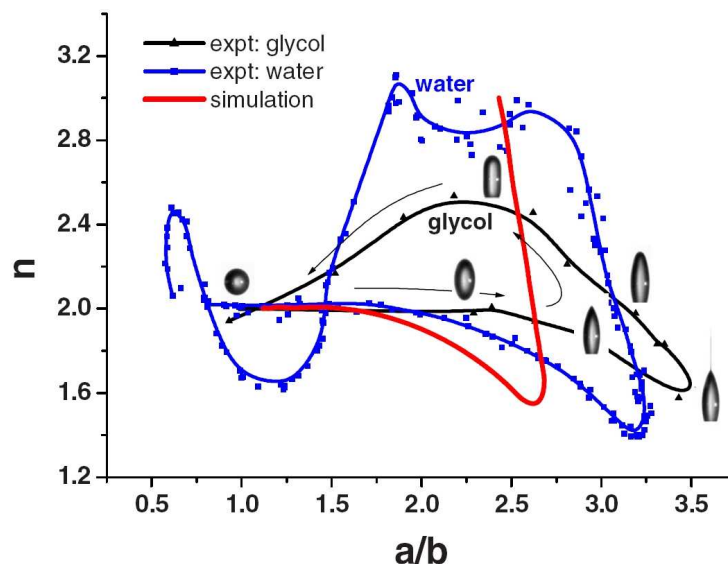


Abb. 6-2: Parameterdarstellung der Tropfendeformation von Ethylenglykol (glycol; schwarz) bei $T = 85^\circ\text{C}$ und unterkühltem Wasser bei $T \approx -5^\circ\text{C}$ (water; blau). Die blaue Kurve entspricht dem unter Abb. 5-4 gezeigten Datensatz. Dem gegenübergestellt sind theoretische Berechnungen für unendlich leitfähige, nichtviskose, inkompressible Flüssigkeiten (simulation; rot) (Achtzehn, 2004; Giglio, 2008).

Grundsätzlich ist die Kurve der Tropfenverformung im Parameterdiagramm für diese beiden Flüssigkeiten ähnlich und wird von der Tropfengröße im beobachteten Bereich nicht beeinflusst. Abweichungen der Kurven voneinander sind auf unterschiedliche intrinsische Eigenschaften der Tropfenflüssigkeit zurückzuführen.

Die Abbildungen der Wassertropfen zeigen, dass mit sinkender Temperatur die Dämpfung der Quadrupolschwingung zunimmt und gewisse Formen von den Tropfen nicht mehr angenommen werden. Dies weist deutlich auf den Einfluss der Viskosität der untersuchten Flüssigkeit auf die Verformung während einer Coulombinstabilität hin. Unterkühlte Wassertropfen mit einer Temperatur von unter $T = -30^\circ\text{C}$ weisen eine ähnliche Viskosität wie reines Ethylenglykol bei genannter Temperatur auf ($\eta_{\text{Glykol}} \approx 14\text{mPas}$ bei $T = 85^\circ\text{C}$, vgl. Abb. 5-19). Die Wassertropfenbilder zeigen in diesem Fall einen analogen Verformungsfortschritt wie die unter Abb. 6-1 gezeigten Ethylenglykoltropfen.

Die Aufnahmen der Tropfen während der instabilen Phase und die dazugehörigen Streulichtdiagramme zeigen einen deutlichen Einfluss der Tropfengröße und der Tropfenviskosität auf die Dauer der Verformung (vgl. Abb. 5-7; Abb. 5-8; Abb. 5-12; Abb. 5-14; Abb. 5-17; Abb. 5-18). Das Zeitintervall, welches der jeweilige Tropfen für die Verformung bis hin zum Ausstoß von Ladung und Masse benötigt, kann wie folgt berechnet werden (vgl. Abschnitt 5.1.1):

$$\Delta t = C_G \cdot r^2 \cdot \eta^{0.32}$$

Die ermittelten Exponenten α und β des Radius r und der Viskosität η unterscheiden sich zu denen der Tropfen aus Ethylenglykol-Glyzerin-Gemischen, welche mit $\alpha = \beta = 1.5$ angegeben werden (Achtzehn, 2004). Das ist unter anderem auf den Einfluss der Oberflächenspannung auf die Amplituden der getriebenen Quadrupolschwingung der Tropfen vor der Instabilität zurückzuführen. Hierdurch wird bei den Einsatzpunkten der Instabilität von unterschiedlichen Verformungsgraden ausgegangen. In (Giglio, 2008) findet sich die Definition einer charakteristischen Deformationszeit τ , welche in Verbindung mit dem Tropfenradius, dessen Dichte und Oberflächenspannung angegebenen wird:

$$\tau = \rho^{0.5} \cdot r^{1.5} \cdot \sigma^{-0.5} \quad (6.1)$$

Die Viskosität wird nicht berücksichtigt, da in der genannten Veröffentlichung von nichtviskosen Flüssigkeiten ausgegangen wird. Die Berechnungen hinsichtlich der Deformationsdauer $\Delta t \sim \tau$ ergeben niedrigere Zeitintervalle als sie im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurden. Diese Abweichungen lassen sich dem Einfluss der Viskosität zuschreiben.

Die theoretischen Untersuchungen von E. Giglio (Giglio, 2008), welche sich auf die im Verlauf dieser Arbeit durchgeführten Experimente und auf jene an Ethylenglykol-Glyzerin-Tropfen (Achtzehn, 2005) beziehen, zeigen die in Abb. 6-3 dargestellte Verformung für einen unendlich leitfähigen, nichtviskosen, inkompressiblen Flüssigkeitstropfen während einer Coulombinstabilität.

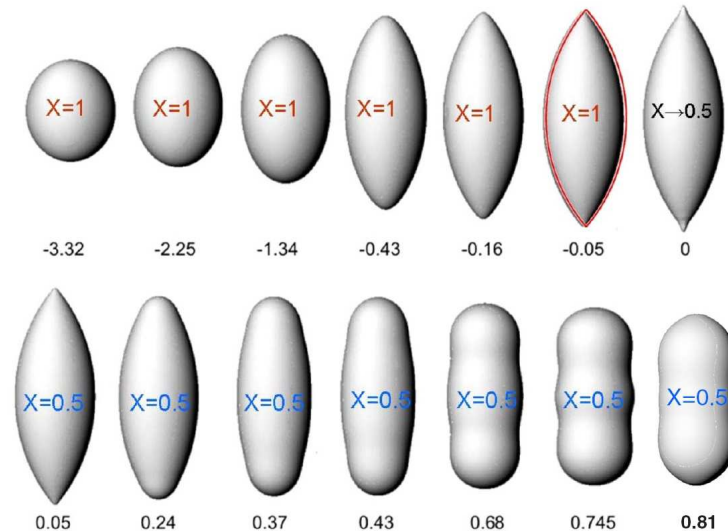


Abb. 6-3: Simulation der Tropfenverformung aufgrund einer Coulombinstabilität. Die Zahlenwerte unterhalb der Tropfen entsprechen einer dimensionslosen Deformationszeit t . (Giglio, 2008).

Die Simulation zeigt ebenfalls eine Verformung der instabilen Tropfen mit $X = 1$ in einen prolaten Ellipsoiden und einen spindelförmigen Volumenkörper ($t < 0$). Es erfolgt ein Ladungsausstoß von 30% der Tropfennettoladung bei $t = 0$ und damit der Übergang zu einer Fissilität von $X = 0.5$. Die Rückdeformation ($t > 0$) der simulierten Verformung geschieht über die Bildung von tonnenförmigen Tropfengestalten. Dabei zeigen sich Feinheiten in der Tropfenform, welche in den experimentellen Daten dieser Arbeit ihre Bestätigung finden (vgl. Abb. 6-3: $t = 0.05 - 0.43$ und Abb. 5-2: $t = 102\mu s - 115\mu s$). Die simulierte Tropfenverformung erzeugt die in Abb. 6-2 rot gekennzeichnete Kurve im Parameterdiagramm.

Zur Kennzeichnung der Verformung der Tropfen dienen das maximale Aspektverhältnis und der minimale Spitzenwinkel. Bei den, in dieser Arbeit untersuchten Wassertropfen wurden mit sinkender Temperatur zunehmende Aspektverhältnisse detektiert (vgl. Abb. 5-6). Das Aspektverhältnis steigt von $a/b \approx 3.2$ bei $T = 15^\circ C$ auf $a/b \approx 3.7$ bei $T = -30^\circ C$ an. Diese Werte liegen im Bereich des theoretisch ermittelten maximalen Aspektverhältnis von $a/b \approx 3.5$ für viskose Flüssigkeiten (vgl. Abb. 2-26) (Betelú, 2006). Die Verschiebung des maximalen Aspektverhältnis der simulierten Daten in Abb. 6-2 zu kleineren Werten von $a/b \approx 2.6$ kann durch die Nichtberücksichtigung der Viskosität erklärt werden (Giglio, 2008).

Durch die Verwendung der Ellipsenabschnittsgleichung konnten minimale Spitzenwinkel der deformierten Wassertropfen zwischen $\Theta \approx 65^\circ$ bei $T = +15^\circ\text{C}$ und $\Theta \approx 55^\circ$ bei $T \approx -30^\circ\text{C}$ bestimmt werden. Diese weisen somit ähnliche Werte wie die minimalen Spitzenwinkel von Tropfen aus Ethylenglykol $\Theta_{\text{Glykol}} = 60^\circ$ (Achtzehn, 2005) auf. Sie liegen im Bereich der theoretisch berechneten Werte für viskose Flüssigkeiten von $\Theta_{\text{Betelú}} = 50^\circ$ (Betelú, 2006) und nichtviskose Flüssigkeiten $\Theta_{\text{Giglio}} = 78^\circ$ (Giglio, 2008) (vgl. Abb. 2-26 und Abb. 6-3). Für Tropfen aus Wasser konnte in dieser Arbeit erstmals gezeigt werden, dass die Tropfenpole bei der Bildung von Rayleighjets spitzer sind als ein Taylor cone mit $\Theta_{\text{Taylor cone}} = 98.6^\circ$ (Taylor, 1964).

6.2 Ladungs- und Masseausstoß

Der Ausstoß von Ladung und Masse erfolgt bei der Coulombinstabilität von positiv geladenen Wassertropfen über die Ausbildung von Rayleighjets, welche in Tochtertropfen zerfallen (vgl. Abb. 5-2 und Abb. 5-9). Diese konnten über den gesamten untersuchten Temperaturbereich detektiert werden (vgl. Tabelle 5-2). Die räumliche und zeitliche Ausdehnung der Rayleighjets von Wassertropfen mit positiver Überschussladung variiert mit der Temperatur so, dass bei niedrigen Temperaturen stärkere Jets zu erwarten sind, welche zeitlich länger andauern. Die Jets zerfallen aufgrund ihrer Oberflächenspannung und bilden ihrerseits Tropfen aus, deren räumliche Ausdehnung der Jetdicke entspricht (vgl. Abb. 5-11; Abb. 5-12; Abb. 5-13). Die Anzahl der gebildeten Tochtertropfen und deren Geschwindigkeiten ändern sich ebenfalls mit der Temperatur. Dies weist darauf hin, dass die Eigenschaften der Rayleighjets und der aus ihnen gebildeten Tochtertropfen von denen des Muttertropfens beeinflusst werden. Darunter zählen Größe, Viskosität, Oberflächenspannung und Dichte.

Der Einfluss bestimmter Solute im Muttertropfen auf die Jeteigenschaften konnte durch Untersuchungen an NaCl - und H_2SO_4 -Lösungstropfen unterschiedlicher Konzentration ($T = -10^\circ\text{C}$) nachgewiesen werden. Hier zeigte sich für positiv geladene Tropfen eine Verkleinerung der zeitlichen und räumlichen Ausdehnung der Jets mit steigender Solutkonzentration. Damit verkleinerten sich die Abmessungen der entstehenden Tochtertropfen (vgl. Abb. 5-22). Dies führte soweit, dass oberhalb bestimmter Konzentrationswerte weder Jets noch Tochtertropfen detektiert werden konnten. Die Anzahl der gebildeten Tropfen änderte sich im betrachteten Konzentrationsbereich nur unwesentlich.

Da die Leitfähigkeit mit steigender Konzentration der Solute im Lösungstropfen anwächst (siehe Abschnitt 2.4.1), kann davon ausgegangen werden, dass mit der

Erhöhung der Leitfähigkeit für positive Überschussladung die Größe der Tochtertröpfen, welche aufgrund einer Coulombinstabilität entstehen, abnimmt. Der in dieser Arbeit experimentell bestimmte Einfluss der intrinsischen Stoffeigenschaften und der elektrischen Leitfähigkeit auf die Ausbildung von Jets und Tochtertröpfen steht in Übereinstimmung mit den experimentellen und theoretischen Beobachtungen beim Elektrosprayverfahren (vgl. Abschnitt 2.6.4 und Abschnitt 2.8). In Abb. 6-4 sind der zu erwartende Tochtertröpfenradius und die Gestalt der Übergangszone zwischen Taylor cone und Jets in Abhängigkeit von der Ladungsträgerrekombinationszeit α aufgetragen (Collins, 2008). Diese ist reziprok proportional zur elektrischen Leitfähigkeit λ der beobachteten Flüssigkeit: $\alpha \sim \epsilon_r/\lambda$. Es zeigt sich eine Verminderung der Radien von Jet und Tochtertröpfen mit zunehmender Leitfähigkeit der Flüssigkeit. Dies steht im Einklang mit den in dieser Arbeit dargestellten Ergebnissen.

Mit einer Abnahme der Jetradien ändert sich auch die Form des Übergangsbereiches zwischen Taylor cone und Jet. Hier sind kleinere Scheitelwinkel mit abnehmender Leitfähigkeit zu verzeichnen (siehe rechtes Teilbild Abb. 2-1). Theoretisch ergibt sich unter Berücksichtigung von Gleichung (2.44) folgender Zusammenhang für den Tochtertröpfenradius r_η viskoser elektrisch leitfähiger Flüssigkeiten (de la Mora, 1994; Lister, 1998; Collins, 2008):

$$r_\eta \sim \sqrt[3]{\frac{\eta^3 \epsilon_r}{\rho^2 \sigma \lambda}}$$

σ ist Oberflächenspannung, η die Viskosität, ρ die Dichte, λ die Leitfähigkeit und ϵ_r die dielektrische Konstante.

Der starke Einfluss der Viskosität und der Dichte der Flüssigkeit auf die Größe der Tochtertröpfen werden durch die Ergebnisse dieser Arbeit gestützt. Die Vergrößerung der beobachteten Tochtertröpfen mit sinkender Temperatur (vgl. Abb. 5-11 und Tabelle 5-2) ist demnach der Erhöhung der Viskosität (vgl. Abb. 2-10), der Erniedrigung der Dichte (vgl. Abb. 2-8; für Temperaturen unterhalb von 4°C) und der Erniedrigung der elektrischen Leitfähigkeit (vgl. Abb. 2-6) zuzuschreiben. Mit der Vergrößerung der Jetdurchmesser, wie sie bei der Coulombinstabilität von positiv geladenen Wassertropfen beobachtet werden konnte, ist eine Veränderung der Übergangszonen zwischen den Tropfenpolen und den Rayleighjets zu erwarten, ähnlich wie es sich für Taylor cones im rechten Teilbild der Abb. 6-4 darstellt. Dies wird durch die experimentell ermittelten Daten dieser Arbeit bestätigt, da sich Veränderungen der Jetdurchmesser in Abhängigkeit von der Temperatur sowohl auf das maximale Aspektverhältnis des spindelförmigen Tropfens als auch auf dessen minimalen Spitzenwinkel auswirken (vgl. Abb. 5-10 und Tabelle 5-2).

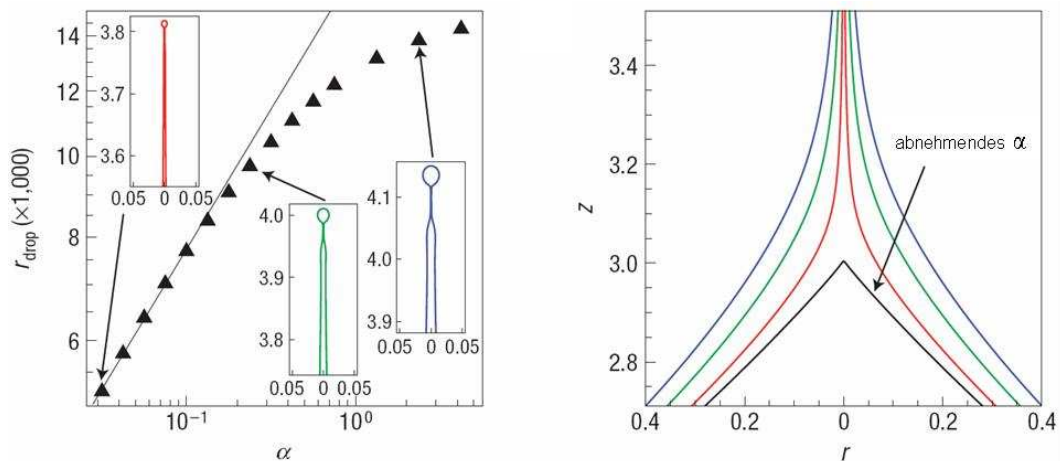


Abb. 6-4: Linkes Diagramm: Theoretische Untersuchungen zum Einfluss der dimensionslosen Ladungsträgerrekombinationszeit α auf den Radius des Jets und der Tochtertropfen bei einem Taylor cone im „cone jet mode“. Rechtes Diagramm: Auswirkung einer Veränderung von α auf die Gestalt der Übergangszone zwischen dem eigentlichen Taylor cone und dem Jet. Die farbigen Kurven des rechten Teilbildes entsprechen den jeweiligen Jetformen des linken Teilbildes. Die theoretische Grenze für die Ausbildung eines Jets bilden Flüssigkeiten mit $\alpha \rightarrow 0$, d.h., dass eine unendlich hohe elektrische Leitfähigkeit angenommen werden kann (schwarze Kurve im rechten Teilbild) (Collins, 2008).

Weder für Tropfen aus reinem Wasser noch für Lösungstropfen konnte bei negativer Überschussladung gezeigt werden, dass der Ladungsausstoß über die Ausbildung von Rayleighjets und Tochtertropfen geschieht. Allerdings lässt die Detektion von Tochtertropfen bei tieferen Temperaturen die Vermutung zu, dass auch bei negativer Überschussladung Rayleighjets und Tochtertropfen gebildet werden, welche allerdings mit dem hier verwendeten Versuchsaufbau nicht detektiert werden konnten.

Es wurde gezeigt, dass auch der Ladungsverlust des Muttertropfens während einer Coulombinstabilität von verschiedenen Faktoren beeinflusst wird. Die Messungen an Wasser und wässrigen Lösungen haben ergeben, dass die Polarität der Überschussladung den größten Einfluss auf den Ladungsverlust nimmt. Für Wassertropfen im Temperaturbereich von $T = -25^\circ\text{C}$ bis $T = 15^\circ\text{C}$ und Lösungstropfen im untersuchten Konzentrationsbereich zeigten sich für negativ geladene Tropfen höhere Ladungsverluste im Gegensatz zu positiv geladenen (vgl. Abb. 5-16 und Abb. 5-23).

Einen Unterschied beim Ausstoß von Masse zwischen Tropfen mit positiver bzw. negativer Überschussladung bestätigen die Messungen an Ethylenglykol (Österreicher, 2004). Bei dieser Flüssigkeit konnten keine Unterschiede beim Ladungsverlust festgestellt werden (vgl. Abschnitt 2.8). Im Gegensatz dazu stehen Messungen an Methanol, welche keinen nennenswerten Unterschied beim Ladungs- und Masseverlust zwischen geladenen Tropfen unterschiedlicher Polarität bestimmen konnten (Smith, 2002).

Ausgehend von einer Ladungsabgabe von ca. 30% für positiv und negativ geladene Wassertropfen bei einer Temperatur von $T = -30^{\circ}\text{C}$ zeigte sich ein Anstieg des Ladungsverlustes bei negativer Polarität mit steigender Temperatur auf bis zu 43%. Dem entgegen steht der Ladungsverlust von Wassertropfen mit positiver Überschussladung, welche mit steigender Temperatur im untersuchten Bereich um ca. 10% auf ein Fünftel der Muttertropfenladung sank. Für Tropfen aus wässrigen Lösungen von Natriumchlorid und Schwefelsäure blieb der Ladungsverlust von Muttertropfen mit positiver Polarität über den untersuchten Konzentrationsbereich annähernd konstant bei ca. 20%. Bei Tropfen mit entgegengesetzter Polarität zeigte sich ein Anstieg der Ladungsabgabe auf ca. 45% bzw. über 50% bei vergleichsweise hohen NaCl - bzw. H_2SO_4 -Konzentrationen. Die Werte des Ladungs- und Masseverlustes, wie sie in dieser Arbeit für negativ geladene Schwefelsäuretropfen mit hohen Konzentrationen gemessen wurden, finden ihre Bestätigung in (Richardson, 1989). Hier wurde bei Schwefelsäuretropfen ein Ladungsverlust von ca. 50% bei einem Masseverlust von $<0.1\%$ detektiert (vgl. Tabelle 2-1). In der genannten Veröffentlichung wird die Vermutung geäußert, dass die Abgabe der Überschussladung von Schwefelsäurelösungstropfen über die Emission von Ionen geschieht. Da für positiv geladene Lösungstropfen gezeigt werden konnte, dass mit steigender Solutkonzentration die Tochtertropfengröße abnimmt, ist es möglich, dass der Grenzwert der Tochtertropfengröße für stark konzentrierte Tropfen im Bereich einzelner Ionen liegt.

Um den Unterschied zwischen den positiv und negativ geladenen Wasser- bzw. Lösungstropfen bezüglich des Ladungs- und Masseausstoßes zu erklären, werden die folgenden Überlegungen angestellt. Wassertropfen mit einer vergleichsweise geringen Leitfähigkeit bringen Tochtertropfen hervor, welche größere Abmessungen aufweisen als bei Lösungstropfen gleicher Temperatur. Dies konnte anhand der Experimente für positiv geladene Tropfen gezeigt werden. Der starke Unterschied zwischen positiv und negativ geladenen Wassertropfen würde demnach darauf hinweisen, dass die Wasserionen mit negativer Polarität eine sehr viel höhere Leitfähigkeit aufweisen als ihr positives Pendant. Dies widerspricht jedoch den Literaturwerten (Lide, 2001) für die elektrische Leitfähigkeit von reinem Wasser (vgl. Abschnitt 2.4.1). Das lässt den Schluss zu, dass eine der beiden Überschussladungen, oder möglicherweise sogar beide, nicht oder nur teilweise durch die Ionen des Wassermoleküls gebildet werden. Während der Versuchsdurchführung wurde darauf geachtet, dass die verwendeten reinen Substanzen nicht mit verunreinigten Oberflächen in Berührung kamen. Eine Kontamination mit Fremdstoffen lässt sich allerdings nicht vollständig ausschließen.

Es besteht die Möglichkeit, dass bei negativ geladenen Tropfen der Ladungsausstoß während einer Coulombinstabilität über die Emission von Ionen erfolgt. Dies würde bedeuten, dass die Feldstärke, welche notwendig ist, um entsprechende Ionen von der Oberfläche der Tropfen zu emittieren, für negative

Ladungsträger kleiner ausfällt. Ein Maß hierfür ist die Solvatisierungsenergie (Thomson, 1979). Diese beschreibt den Energiebetrag, welcher frei wird, wenn ein entsprechendes Ion in Lösung geht und damit von den polaren Lösungsmittelmolekülen hüllenartig umringt wird. Handelt es sich bei dem Lösungsmittel um Wasser, so ist das die Hydratisierungsenergie. Die Schale aus Wassermolekülen um ein Ion wird als Hydrathülle bezeichnet. In der Regel ist die Hydratisierungsenergie umso größer, je kleiner ein Ion bzw. je höher seine Ladung ist. Somit ist diese für die positiven Ionen des Wassers mehr als doppelt so hoch wie für negative Wasserionen.

Unterschiede bei der Emission von Ladungsträgern unterschiedlicher Polarität können beispielsweise bei der Feldemission von Festkörpern beobachtet werden. Hier liegt die Feldstärke, welche zur Emission von Ionen einer Festkörperoberfläche notwendig ist, mit ca. $3 \cdot 10^{10} \text{ V/m}$ um eine Größenordnung höher als die für die Emission von Elektronen von ca. $3 \cdot 10^9 \text{ V/m}$. Auch in Flüssigkeiten wie Wasser oder wässrigen Lösungen können freie Elektronen auftreten (Schindewolf, 1968; Schindewolf, 1970). Diese entstehen beispielsweise durch die Dissoziation von Wasserstoff: $H \leftrightarrow H^+ + e^-$. Nach der Bildung von freien Elektronen ordnen sich die polaren Lösungsmoleküle hüllenartig um die freien Elektronen an. Es entstehen „solvatisierte Elektronen“. Bei reinem Wasser sind es „hydratisierte Elektronen“, da sich in diesem Fall nur Wassermoleküle schalenartig um das Elektron gruppieren. Die Hydratisierungsenergie der Elektronen fällt dabei um etwa eine Größenordnung geringer aus als die von Ionen gleicher Nettoladung, wie beispielsweise H_3O^+ .

Somit haben die auftretenden negativen Ladungsträger aufgrund der niedrigeren Hydratisierungsenergie eine geringere Bindung zur Oberfläche und können daher schon bei niedrigeren Feldstärken als die in Abschnitt 2.7 erwähnten vom Tropfen emittiert werden. Hinzu kommt, dass sich die Feldstärke aufgrund der Formänderung an den Tropfenpolen stark erhöht. Im spindelförmigen Zustand beträgt sie ca. das Sechsfache der Feldstärke eines sphärischen Tropfens (Giglio, 2008). Dies würde die direkte Emission von Ladungsträgern von den Tropfenpolen begünstigen.

6.3 Fissilität

Die Fissilität zu Beginn der Verformung aufgrund einer Coulombinstabilität ist von besonderem Interesse. Die Tropfenfissilität wurde für diesen Zeitpunkt durch zwei unterschiedliche, voneinander unabhängige Methoden bestimmt (vgl. Abschnitt 5.1). Für die Berechnung der Fissilität X gemäß der Definition von Rayleigh sind die Oberflächenspannung σ , der Tropfenradius r und die Tropfenladung Q zu

bestimmen. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen zur Oberflächenspannung mit Hilfe der gedämpften Quadrupolschwingung der Wassertropfen ergeben Werte, die geringer sind als die Literaturwerte der ausgedehnten Flüssigkeitsoberfläche. Es wurden Abweichungen der Oberflächenspannung von bis zu 23% hinsichtlich des Literaturwertes detektiert. Da die Tropfen einen vergleichsweise langen Zeitraum der Laborluft ausgesetzt waren, bevor sie eine ladungsbedingte Instabilität durchliefen, war es ihnen möglich, über ihre Grenzfläche zur Luft oberflächenaktive Stoffe aufzunehmen. Dies können sowohl wasserlösliche organische als auch anorganische Substanzen sein, welche die Oberflächenspannung der Tropfenflüssigkeit reduzieren (Shulman, 1996; Shulman, 1997; Facchini, 1999; Jacobson, 2000; Facchini, 2000). In (Facchini, 2000) findet sich eine Erniedrigung der Oberflächenspannung bei Wassertropfen von 20% gegenüber jener von reinem Wasser. Diese Erniedrigung wird auf die Aufnahme von wasserlöslichen organischen Kohlenstoffen zurückgeführt und liegt in dem Bereich, welcher auch im Rahmen dieser Arbeit ermittelt wurde (vgl. Abschnitt 5.1.3; Abb. 5-20).

Mit den experimentell bestimmten Werten von r , Q und σ ergibt sich aus Gleichung (2.21) eine Fissilität nahe Eins für den Zeitpunkt, bei welchem die Coulombinstabilität einsetzt.

Die Ermittlung der Tropfenfissilität durch die Bestimmung der Phasenverschiebung zwischen der getriebenen Tropfenschwingung und der treibenden Fallenwechselspannung ergibt einen Wert von Eins am Einsetzpunkt der Coulombinstabilität. Literaturwerte, die von diesem Wert abweichen, sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass von einer zu hohen Oberflächenspannung ausgegangen wurde (vgl. Tabelle 2-1).

Beide Methoden ergaben unabhängig voneinander übereinstimmend, dass ein Flüssigkeitstropfen mit einer Nettoladung beliebiger Polarität bei einer Fissilität von $X = 1$ instabil wird und bestätigen die Theorie von Rayleigh (Rayleigh, 1882). Damit kann bei Kenntnis der Tropfengröße und Tropfenladung die Oberflächenspannung zum Zeitpunkt der Instabilität anhand von Gleichung (2.21) bestimmt werden.

7 Zusammenfassung

Sowohl bei natürlichen Prozessen in unserer Umwelt als auch bei vielen Abläufen im technischen Bereich sind elektrisch geladene, frei schwebende Flüssigkeitstropfen beteiligt. Dabei sind Flüssigkeiten aus reinem Wasser und solche, in denen Wasser als Lösungsmittel dient, aufgrund ihrer Bedeutung in der Natur von besonderem Interesse, da sie beispielsweise die Basis von Wolken bilden und somit maßgeblich das Klima unserer Erde beeinflussen. Das Verhältnis der beiden Energien, welche das Verhalten von geladenen makroskopischen Partikeln bestimmen, der Oberflächenenergie E_s und der Coulombenergie E_C , gibt vor, ob die Form von Flüssigkeitstropfen stabil ist. Lord Rayleigh führte daher den Stabilitätsparameter Fissilität $X = E_C/2E_s$ ein (Rayleigh, 1882), welcher eine stabile sphäroidische Tropfenform vorhersagt, wenn die Fissilität unterhalb von Eins liegt. Theoretisch geht der Tropfen bei einer Fissilität von $X = 1$ in den instabilen Bereich über. An dieser Stelle verformt er sich und gibt einen großen Teil seiner Ladung und einen kleinen Teil seiner Masse unter der Bildung von Rayleighjets und Tochtertropfen ab. Findet solch ein ladungsbedingter Zerfall in Folge der Tropfenverdampfung statt, so wird er als Coulombinstabilität bezeichnet.

Ziel der vorgestellten Arbeit war es, frei schwebende, elektrisch geladene Tropfen aus Wasser und wässrigen Lösungen hinsichtlich ihrer Stabilität und ihres Verhaltens während einer Coulombinstabilität zu untersuchen. Hierzu wurde ein experimenteller Aufbau errichtet, mit dem geladene Mikrotropfen mittels eines elektrodynamischen Levitators ortsfest und berührungslos gespeichert wurden. Zur Untersuchung der levitierten Tropfen wurden das Tropfenstreulicht detektiert, das bildgebende Verfahren der Kurzzeitmikroskopie genutzt und die spezifische Tropfenladung bestimmt. Durch die Kombination der Paulfalle mit einem Temperiersystem und deren Platzierung in einer Vakuumkammer konnte die Auswirkung der Temperatur auf das Verhalten der Flüssigkeitstropfen untersucht werden. Der errichtete Versuchsaufbau ermöglichte die Erzeugung und Beobachtung geladener Tropfen mit Radien zwischen $50\mu\text{m}$ und $2\mu\text{m}$ in einem Temperaturbereich von $+100^\circ\text{C}$ bis -40°C .

Die Verdampfungsrate und die Gefrierwahrscheinlichkeit der verwendeten Flüssigkeiten bestimmen den zu untersuchenden Temperaturbereich. Dieser reichte von $+15^\circ\text{C}$ bis -30°C . Innerhalb dieses Temperaturintervalls konnten Tropfen mit Radien zwischen $35\mu\text{m}$ und $15\mu\text{m}$ während der Verformung aufgrund einer Coulombinstabilität beobachtet werden.

In dieser Arbeit wurden der Einfluss von temperaturabhängigen intrinsischen Größen und der Einfluss der Ladungsträgerart auf die Stabilität und den ladungsbedingten Zerfall von Flüssigkeitstropfen untersucht.

Für Tropfen aus reinem Wasser wurde der Einfluss der Tropfentemperatur und der Ladungsträgerpolarität sowohl auf die Abmessungen der gebildeten Jets und deren Dauer als auch auf die Größe und die Anzahl der entstehenden Tochtertropfen experimentell bestimmt. Besonders bemerkenswert ist der große Einfluss der Ladungsträgerart auf die Ausbildung der Rayleighjets und auf den Ladungsverlust während der Instabilität.

Messungen an Tropfen aus wässriger Natriumchlorid- und Schwefelsäurelösung zeigten den Einfluss der Ionenkonzentration auf die Coulombinstabilität. Mit steigender Stoffmengenkonzentration wurde eine Reduzierung der Abmessung der Rayleighjets und der Tochtertropfen registriert. Beim Ausstoß von Ladung und Masse für verschiedene Ladungsträgerpolaritäten zeigten sich Unterschiede.

Die Tropfenfissilität wurde durch zwei, voneinander unabhängige Methoden bestimmt. Beide Methoden ergaben eine Fissilität nahe dem Wert Eins zum Einsatzpunkt des ladungsbedingten Zerfalls der Tropfen. Damit wurde die Theorie von Lord Rayleigh bestätigt.

Eine experimentelle Bestimmung der Oberflächenspannung der levitierten Tropfen ergab niedrigere Werte gegenüber den Literaturwerten. Diese Erniedrigung lässt sich durch die Aufnahme von Substanzen aus der Umgebung erklären.

Weiterführende Experimente könnten sich mit der Stabilität und dem ladungsbedingten Zerfall von Tropfen aus atmosphärisch relevanten mehrkomponentigen und mehrphasigen Systemen beschäftigen.

8 Literatur

- Abbas, M. A., Latham, J. (1967) The instability of evaporating charged drops. *Journal of Fluid Mechanics*, **30**, 663-670.
- Achtzehn, T. (2004) *Coulombinstabilität geladener Mikrotropfen*, Technische Universität Ilmenau, Ilmenau.
- Achtzehn, T., Müller, R., Duft, D., Leisner, T. (2005) The Coulomb instability of charged microdroplets: dynamics and scaling. *The European Physical Journal D*, **34**, 311-313.
- Ailam, G., Gallily, I. (1962) Stability of an Electrically Charged Droplet. *Physics of Fluids*, **5**, 575-582.
- Ataman, S., Hanson, D. N. (1969) Measurement of Charged Drops. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, **8**, 833-836.
- Atkins, P. W., Höpfner, Arno, Trapp, Charles A. (1999) *Physikalische Chemie ; [Hauptbd.]*, VCH, Weinheim [u.a.].
- Bailey, A. G. (1988) *Electrostatic Spraying of Liquids*, John Wiley & Sons Inc., New York.
- Ball, P. (2008) Water: Water [mdash] an enduring mystery. *Nature*, **452**, 291-292.
- Basaran (a), O. A., Scriven, L. E. (1989) Axisymmetric shapes and stability of charged drops in an external electric field. *Physics of Fluids A*, **1**, 799-809.
- Basaran, O. A., Scriven, L. E. (1989) Axisymmetric shapes and stability of isolated charged drops. *Physics of Fluids A*, **1**, 795-799.
- Basaran, O. A., Suryo, R. (2007) The invisible jet. *Nature Physics*, **3**, 679 - 680.
- Berg, T. G. O., Trainor, R. J. Jr., Vaughan, U. (1970) Stable, Unstable and Metastable Charged Droplets. *Journal of the Atmospheric Sciences*, **27**, 1173-1181.
- Betelú, S. I., Fontelos, M. A., Kindelán, U., Vantzós, O. (2006) Singularities on charged viscous droplets. *Physics of Fluids*, **18**, 51706-1 - 51706-4.
- Blanchard, D. C. (1955) Electrified Droplets from the Bursting of Bubbles at an Air-Sea Water Interface. *Nature*, 334 - 336.
- Blanchard, D. C. (1958) Electrically Charged Drops from Bubbles in Sea Water and Their Meteorological Significance. *Journal of the Atmospheric Sciences*, **15**, 383-396.

- Blanchard, D. C. (1963) The Electrification of the Atmosphere by Particles from Bubbles in the Sea *Progress in Oceanography*, **1**.
- Blanchard, D. C. (1989) The size and height to which jet drops are ejected from bursting bubbles in seawater. *Journal of Geophysical Research*, **94**, 10999-11002.
- Bogy, D. B. (1979) Drop Formation in a Circular Liquid Jet. *Annual Review of Fluid Mechanics*, **11**, 207-228.
- Boulton-Stone, J. M., Blake, J. R. (1993) Gas bubbles bursting at a free surface. *Journal of Fluid Mechanics*, **254**, 437-466.
- Bourdeau, C., Chauzy, S. (1989) Maximum electric charge of a hydrometeor in the electric field of a thundercloud. *Journal of Geophysical Research*, **94**, 13121-13126.
- Brazier-Smith, P. R., Jennings, S. G., Latham, J. (1971) An Investigation of the Behaviour of Drops and Drop-Pairs Subjected to Strong Electrical Forces *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **325**, 363-376.
- Bronstein, I. N., Semendjajew, Konstantin A. (2001) *Taschenbuch der Mathematik*, Deutsch, Thun [u.a.].
- Carroll, C. E. (1978) Small oscillations of a liquid drop with surface charge. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, **11**, 225-229.
- Chang, J. S. (1981) Theory of diffusion charging of arbitrarily shaped conducting aerosol particles by unipolar ions. *Journal of Aerosol Science*, **26**, 1197-1206.
- Cole, R. B. (1997) *Electrospray ionization mass spectrometry. Fundamentals, instrumentation, and applications*, Wiley, New York, NY [u.a.].
- Collins, R. T., Jones, J. J., Harris, M. T., Basaran, O. A. (2008) Electrohydrodynamic tip streaming and emission of charged drops from liquid cones. *Nat Phys*, **4**, 149-154.
- Davis, E. J., Bridges, M. A. (1994) The Rayleigh Limit of Charge Revisited: Light Scattering from Exploding Droplets. *Journal of Aerosol Science*, **25**, 1179-1199.
- Dawson, G. A. (1973) Charge loss mechanism of highly charged water droplets in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, **78**, 6364-6369.
- De Juan, L., De La Mora, J. F. (1997) Charge and Size Distributions of Electrospray Drops. *Journal of Colloid Interface Science*, **186**, 280-293.
- de la Mora, J. F. (1992) The effect of charge emission from electrified liquid cones. *Journal of Fluid Mechanics*, **243**, 561-574.

- de la Mora, J. F. (1996) On the Outcome of the Coulombic Fission of a Charged Isolated Drop. *Journal of Colloid and Interface Science*, **178**, 209-218.
- de la Mora, J. F. (2007) The Fluid Dynamics of Taylor Cones. *Annual Review of Fluid Mechanics*, **39**, 217-243.
- de la Mora, J. F., Loscertales, I. G. (1994) The current emitted by highly conducting Taylor cones. *Journal of Fluid Mechanics*, **260**, 155-184.
- Debenedetti, P. G. (1996) *Metastable liquids : concepts and principles*, Princeton, N.J.
- Doyle, A., Moffett, D. R., Vonnegut, B (1964) Behavior of evaporating electrically charged droplets. *Journal of Colloid Science*, **19**, 136-144.
- Duft, D. (1999) *Coulomb - Instabilität levitierter Mikrotröpfchen*, Freie Universität Berlin, Berlin.
- Duft, D., Achtzehn, T., Müller, R., Huber, B. A., Leisner, T. (2003) Rayleigh jets from levitated microdroplets. *Nature*, **421**, 128.
- Duft, D., Lebius, H., Huber, B. A. , Guet, C., Leisner, T. (2002) Shape Oscillations and Stability of Charged Microdroplets *Physical Review Letters*, **89**, 084503.
- Dülcks, T., Juraschek, R. (1999) ELECTROSPRAY AS AN IONISATION METHOD FOR MASS SPECTROMETRY. *Journal of Aerosol Science*, **30**, 927-943.
- Eggers, J. (1997) Nonlinear dynamics and breakup of free-surface flows. *Reviews of Modern Physics*, **69**, 865-929.
- Eggers, J., Villiermaux E. (2007) Physics of liquid jets. *Reports on Progress in Physics*, **(accepted)**.
- Facchini, M. C., Decesari, S., Mircea, M., Fuzzi, S., Loglio, G. (2000) Surface tension of atmospheric wet aerosol and cloud/fog droplets in relation to their organic carbon content and chemical composition. *Atmospheric Environment*, **34**, 4853-4857.
- Facchini, M. C., Mircea, M., Fuzzi, S., Charlson, R. J. (1999) Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets. *Nature*, **401**, 257-259.
- Feng, X. & Agnes, G. R. (2000) Single isolated droplets with net charge as a source of ions. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, **11**, 393-399.
- Feng, X., Bogan, M. J., Agnes, G. R. (2001) Coulomb Fission Event Resolved Progeny Droplet Production from Isolated Evaporating Methanol Droplets. *Analytical Chemistry*, **73**, 4499-4507.

- Fenn, X., Bogan, M. J., Agnes, G. R. (2001) Coulomb Fission Event Resolved Progeny Droplet Production from Isolated Evaporating Methanol Droplets. *Analytical Chemistry*, **73**, 4499-4507.
- Floriano, M. A., Angell, C. A. (1990) Surface Tension and Molar Surface Free Energy and Entropy of Water to -27.2°C . *Journal of Physical Chemistry*, **94**, 4199-4202.
- Fontelos, M. A., Friedman, A. (2004) Symmetry-Breaking Bifurcations of Charged Drops. *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, **172**, 267-294.
- Fourkas, J. T. e.-i.-c. (1997) *Supercooled liquids: advances and novel applications*, American Chemical Society, Washington, DC.
- Franks, F. (1982) *Water: a comprehensive treatise* Plenum Press, New York.
- Frauendorf, S. (1995) Evaporation rates for liquid clusters. *Zeitschrift für Physik*, **D**, 191-197.
- Frohn, A., Roth, N. (2000) *Dynamics of Droplets*, Springer.
- Gamero-Castaño, M., Fernández de la Mora, J., (2000) Direct measurement of ion evaporation kinetics from electrified liquid surfaces. *Journal of Chemical Physics*, **113**, 815-832.
- Ganan-Calvo, A. M., Davila, J., Barrero, A. (1997) Current and droplet size in the electro spraying of liquids. Scaling laws. *Journal of Aerosol Science*, **28**, 249-275.
- Gast, F. U., Fiehn, H. (2003) Profile. The development of integrated microfluidic systems at GeSiM. *Lab on a Chip*, **3**, 6N-10N.
- Gielis, J. (2003) A GENERIC GEOMETRIC TRANSFORMATION THAT UNIFIES A WIDE RANGE OF NATURAL AND ABSTRACT SHAPES. *American Journal of Botany*, **90**, 333-338.
- Giglio, E., Gervais, B., Rangama, J., Manil, B., Huber, B. A., Duft, D., Mueller, R., Leisner, T., Guet, C. (2008) Shape deformations of surface-charged microdroplets. *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)*, **77**, 036319-7.
- Gobrecht, H., Gobrecht, J. H., Gobrecht, K. H. (1990) *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 1, Mechanik Akustik Wärme*, Berlin ; New York : de Gruyter.
- Gomez, A., Tang, K. (1994) Charge and fission of droplets in electrostatic sprays. *Physics of Fluids*, **6**, 404-414.
- Grace, J. M., Marijnissen, J. C. M. (1994) A review of liquid atomization by electrical means. *Journal of Aerosol Science*, **25**, 1005-1019.

- Grigor'ev, A. I. (2001) The Field-Induced Ion Evaporation Effect in the Bipartition of Charged Droplets. *Technical Physics Letters*, **27**, 155-156.
- Grigor'ev, A. I., Shiryayeva, S. O. (1990) Mechanism of electrostatic polydispersion of liquid. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **23**, 1361-1370.
- Grimm, R. L., Beauchamp, J. L. (2002) Evaporation and Discharge Dynamics of Highly Charged Droplets of Heptane, Octane, and p-Xylene Generated by Electrospray Ionization. *Anal. Chem.*, **74**, 6291-6297.
- Grimm, R. L., Beauchamp, J. L. (2003) Field-Induced Droplet Ionization Mass Spectrometry. *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 14161-14163.
- Grimm, R. L., Beauchamp, J. L. (2005) Dynamics of Field-Induced Droplet Ionization: Time-Resolved Studies of Distortion, Jetting, and Progeny Formation from Charged and Neutral Methanol Droplets Exposed to Strong Electric Fields. *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 8244-8250.
- Hager, D. B., Dovichi, N. J. (1994 a) Behavior of Microscopic Liquid Droplets near A Strong Electrostatic Field: Droplet Electrospray. *Analytical Chemistry*, **66**, 1593-1594.
- Hager, D. B., Dovichi, Norman J., Klassen, J., Kebarle, P. (1994) Droplet Electrospray Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, **66**, 3944-3949.
- Hallett, J. (1963) The Temperature Dependence of the Viscosity of Supercooled Water. *Proceedings of the Physical Society*, **82**, 1046-1050.
- Hare, D. E., Sorensen, C. M. (1986) Densities of supercooled H₂O and D₂O in 25 μ glass capillaries. *Journal of Chemical Physics*, **84**, 5085-5089.
- Hendricks, C. D., Schneider, J. M. (1963) Stability of a Conducting Droplet under the Influence of Surface Tension and Electrostatic Forces *American Journal of Physics*, **31**, 450-453.
- Hirabayashi, A. (1998) Evaporation of charged fine droplets. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, **175**, 241-245.
- Horibe, A., Fukusako, S., Yamada, M. (1996) Surface Tension of Low-Temperatur Aqueous Solutions. *International Journal of Thermophysics*, **17**, 483-493.
- Hübner, O. (1997) In *Fachbereich Physik*, Vol. Diplom Physiker Freie Universität Berlin, Berlin.
- Hulst, H. C. v. d. (1981) *Light scattering by small particles*, Dover, New York.
- Iribarne, J. V., Mason, B.J. (1967) Electrification Accompanying the Bursting of Bubbles in Water and Dilute Aqueous Solutions. *Transactions of the Faraday Society*, 2234-2245.

- Iribarne, J. V., Thomson, B.A. (1976) On the evaporation of small ions from charged droplets. *The Journal of Chemical Physics*, **64**, 2287-2294.
- Jacobson, M. C., Hansson, H. C., Noone, K. J., Charlson, R. J. (2000) Organic Atmospheric Aerosols: Review and State of the Science. *Rev. Geophys.*, **38**, 267-294.
- Joulenev, A. (1994) In *Fachbereich Physik*, Vol. Diplom Physiker Freie Universität Berlin, Berlin.
- Kasper, G., Vincent, J.H., Davies, C.N. (1994) Electrosprays: Theory and Applications. *Journal of Aerosol Science*, **25**.
- Kerker, M. (1988) *The scattering of light and other electromagnetic radiation*, Academic Press, New York [u.a.].
- Krämer, B. (1998) In *Fachbereich Physik* Freie Universität Berlin, Berlin.
- Kuyucak, S., Chung, Shin-Ho (1994) Temperature dependence of conductivity in electrolyte solutions and ionic channels of biological membranes. *Biophysical Chemistry*, **52**, 15-24.
- Laakso, L., Hirsikko, A., Grönholm, A., Kulmala, M., Luts, A., Parts, T.-E. (2007) Waterfalls as sources of small charged aerosol particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **7**, 2271–2275.
- Lefebvre, A. H. (1989) *Atomization and Sprays*, Taylor & Francis Inc, Bristol.
- Lenard, P. (1892) Über die Elektrizität der Wasserfälle. *Annalen der Physik und Chemie*, **282**, 584-636.
- Li, K., Tu, H., Ray, A. K. (2005) Charge Limits on Droplets during Evaporation. *Langmuir*, **21**, 3786-3794.
- Lide, D. R. e.-i.-c. (2001) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton.
- Light, T. S., Licht, Stuart, Bevilacqua, Anthony C. Morash, Kenneth R. (2005) The Fundamental Conductivity and Resistivity of Water. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **8**, E16-E19.
- Lister, J. R., Stone, H. A. (1998) Capillary breakup of a viscous thread surrounded by another viscous fluid. *Physics of Fluids*, **10**, 2758-2764.
- Lloyd, D. A. (1988) *Electrostatic precipitator handbook*, Adam Hilger, Bristol.
- Loscertales, I. G., de la Mora, F. (1995) Experiments on the kinetics of field evaporation of small ions from droplets. *Journal of Chemical Physics*, **103**, 5041-5060.
- MacGorman, D. R., Rust, W. D. (1998) *The Electrical Nature of Storms*, Oxford University Press, New York.

- Manil, B., Ntamack, G.E., Lebius, H., Huber, B.A., Duft, D., Leisner, T., Chandezon, F., Guet, C. (2003) Charge emission and decay dynamics of highly charged clusters and micro-droplets. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **205**, 684–689.
- Mann, M. (1990) Electrospray: Its potential and limitations as an ionization method for biomolecules. *Organic Mass Spectrometry*, **25**, 575-587.
- March, R. E., Hughes, R. J. (1989) *Quadrupole storage mass spectrometry*, Wiley, New York [u.a.].
- Mason, B. J. (1955) Bursting of Air Bubbles at the Surface of Sea Water. *Nature*, 470-471.
- McLean, K. J. (1988) Electrostatic precipitators. *IEE Proceedings A*, **135**, 347-361.
- Meyberg, K., Vachenauer, P. (1999) *Differential- und Integralrechnung, Vektor- und Matrizenrechnung*, Springer, Berlin [u.a.].
- Mie, G. (1908) Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik*, **25**, 377-455.
- Möbius, D., Miller, R. (series editors) (1998) *Drops and bubbles in interfacial research*, Elsevier, Amsterdam.
- Osipov, Y. A., Zheleznyi, B. V., Bondarenko, N. F. (1977) The Shear Viscosity of Water Supercooled to -35°C. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, **51**, 1264-1265.
- Österreicher, B. (2004) *Aufbau einer linear segmentierten Quadrupolfalle zur Untersuchung levitierter Mikrotropfen*, Technische Universität Ilmenau, Ilmenau.
- Paul, W., Raether, M. (1955) Das elektrische Massenfilter. *Zeitschrift für Physik*, **140**, 262-273.
- Peters, J. M. H. (1980) Rayleigh's electrified water drops. *European Journal of Physics*, **1**, 143-146.
- Pruppacher, H. R., Klett, J. D. (1997) *Microphysics of Clouds and Precipitation*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Raith, W. (1999) *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 2, Elektromagnetismus*, de Gruyter, Berlin ; New York.
- Rakov, V. A., Uman, M. A. (2005) *Lightning: Physics and Effects*, Cambridge Univ. Press, Cambridge.
- Rayleigh, J. W. S. (1882) On the Equilibrium of Liquid Conducting Masses charged with Electricity. *Philosophical Magazine*, **14**, 184-186.

- Reischl, G., John, W., Devor, W. (1977) Uniform electrical charging of monodisperse aerosols. *Journal of Aerosol Science* **8**, 55-65.
- Richardson, C. B., Pigg, A. L., Hightower, R. L. (1989) On the Stability Limit of Charged Droplets. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **422**, 319-328.
- Robinson, R. A., Stokes, R. H. (2002) *Electrolyte solutions*, Dover Publ, Mineola, NY.
- Roedel, W. (2000) *Physik unserer Umwelt - Die Atmosphäre*, Springer, Berlin.
- Rouilleau, M., Desbois, M. (1972) Study of Evaporation and Instability of Charged Water Droplets. *Journal of the Atmospheric Sciences*, **29**, 565-569.
- Rzesanke, D. (2005) *Infrarotspektroskopie an levitierten Mikrotropfen*, Technische Universität Ilmenau, Ilmenau.
- Schindewolf, U. (1968) Bildungsreaktionen und Eigenschaften solvatisierter Elektronen. *Angewandte Chemie*, **80**, 165-179.
- Schindewolf, U. (1970) Solvatisierte Elektronen. *Chemie in unserer Zeit*, **4**, 37-43.
- Schweizer, J. W., Hanson, D. N. (1971) Stability limit of charged drops. *Journal of Colloid Interface Science*, **35**, 417.
- Shrimpton, J. S. (2005) Dielectric charged drop break-up at sub-Rayleigh limit conditions. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **12**, 573-578.
- Shulman, M. L., Charlson, Robert J. James Davis, E. (1997) The effects of atmospheric organics on aqueous droplet evaporation. *Journal of Aerosol Science*, **28**, 737-752.
- Shulman, M. L., Jacobson, Michael C., Carlson, Robert J., Synovec, Robert E., Young, Toby E. (1996) Dissolution Behavior and Surface Tension Effects of Organic Compounds in Nucleating Cloud Droplets. *Geophys. Res. Lett.*, **23**.
- Smith, J. N., Flagan, R. C., Beauchamp, J. L. (2002) Droplet Evaporation and Discharge Dynamics in Electrospray Ionization. *J. Phys. Chem. A*, **106**, 9957-9967.
- Stöckel, P. (2001) *Homogene Nukleation in levitierten Tröpfchen aus stark unterkühltem H₂O und D₂O*, Freie Universität Berlin, Berlin.
- Taffin, D. C., Timothy, L. W., Davis, E. J. (1989) Electrified Droplet Fission and the Rayleigh Limit. *Langmuir*, **5**, 376-384.
- Takahashi (1973) Measurement of Electric Charge of Cloud Droplets, Drizzle, and Raindrops. *Reviews of Geophysics*, **11**, 903-924.

-
- Tang, H. H. K., Wong, C. Y. (1974) Vibration of a viscous liquid sphere. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, **7**, 1038-1050.
- Taylor, G. (1964) Disintegration of Water Drops in an Electric Field. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **280**, 383-397.
- Thomson, B. A., Iribarne, J. V. (1979) Field induced ion evaporation from liquid surfaces at atmospheric pressure. *The Journal of Chemical Physics*, **71**, 4451-4463.
- Tsamopoulos, J. A., Akylas, T.R., Brown, R. A. (1985) Dynamics of charged drop break-up. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, **401**, 67-88.
- Wender, C. (2007) *Speicherung und gezielte Kollision zweier Partikel in einer elektrodynamischen Falle*, Technische Universität Ilmenau, Ilmenau.
- Wuerker, R. F., Shelton, H., Langmuir, R. V. (1959) Electrodynamic Containment of Charged Particles. *Journal of Applied Physics*, **30**, 342-349.
- Young, K. C. (1993) *Microphysical Processes in Clouds*, Oxford University Press, Inc., New York.
- Zilch, L. W., Maze, J. T., Smith, J. W., Ewing, G. E., Jarrold, M. F. (2008) Charge Separation in the Aerodynamic Breakup of Micrometer-Sized Water Droplets. *The Journal of Physical Chemistry A*, **112**, 13352-13363.

Ich danke allen Personen, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben. Im Besonderen danke ich:

Thomas Leisner, Denis Duft, Daniel Rzesanke, Christiane Wender, Andreas Richter, Klaus Hemmelmann, Eric Gigilo, Björn Österreicher, Jens Nadolny, Marion Mämpel, Sabrina Schneider, Maren Brinkmann, den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften, Thomas Klar und den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Experimentalphysik II in Ilmenau, Sebastian Osswald, meiner Familie und Nancy