

**Laborexperimente zum  
Einfluss elektrischer Ladungen auf  
Wolkenprozesse**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
*doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)*

vorgelegt der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften  
an der Technischen Universität Ilmenau

**von Dipl.-Ing. Daniel Rzesanke**



Tag der Einreichung: 07.01.2013

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 12.08.2013

1. Gutachter: Prof. Dr. THOMAS LEISNER, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
2. Gutachter: Prof. Dr. GERHARD GOBSCH, Technische Universität Ilmenau
3. Gutachter: Prof. Dr. LUDGER WÖSTE, Freie Universität Berlin



## Zusammenfassung

Vielfältigste Studien zeigen eine Korrelation der solaren Aktivität mit terrestrischen Klima-anzeigern. Dabei ist der verbindende Mechanismus, welcher die solare Variabilität mit dem Wettergeschehen in den untersten Atmosphärenschichten der Erde koppelt, bisher unidentifiziert. Aus diesem Grund wurde das DFG-Schwerpunktprogramm "CAWSES" initiiert, zu welchem die vorliegende Arbeit einen experimentellen Beitrag liefert.

Eine der vorgeschlagenen Hypothesen [1] folgt dabei dem Ansatz, dass solare Ereignisse den globalen, terrestrischen Stromkreis modulieren. Der dadurch veränderbare Ladungszustand atmosphärischer Wolken, beziehungsweise Wolkentropfen, kann sich wetter- und somit klimarelevant auswirken.

Zur Untersuchung wurde eine Anlage aufgebaut, welche dominante wolkenmikrophysikalische Effekte an geladenen Mikrotropfen nachbildet und quantifiziert. Dazu werden einzelne Tropfen von bis zu 90µm Größe automatisiert in einer elektrodynamischen Falle berührungslos gespeichert, unterkühlt und manipuliert.

Untersucht wurden unter anderem die homogene Eisnukleation unterkühlter Wolkentropfen sowie deren Verdunstungsverhalten. Mit dem Ergebnis, dass keine erhöhte Gefrierwahrscheinlichkeit, aber eine deutliche Verzögerung der Verdunstung (bis hin zum Erliegen) in Anwesenheit von Nettoladungen festgestellt wurde.

In einer zweiten Serie von Experimenten wurde die Wechselwirkung geladener Wolkentropfen mit den allgegenwärtigen Aerosolen, welche ebenfalls geladen vorkommen, untersucht. Dabei wird eine Möglichkeit entwickelt und validiert, die Sammeffizienz aus den experimentellen Bedingungen quantitativ zu bestimmen. Es konnte gezeigt werden, dass der Ladungseinfluss hierbei eine maßgebliche Rolle zukommt. Zur Demonstration einer klimarelevanten Wirkungskette wurde anhand zweier atmosphärisch relevanter Mineralstaubspezies (Illit- und Kaolinitaerosol) die vermehrte Eispartikelbildung durch unterkühlte Wolkentropfen im Kontaktgefriermodus nachgebildet. Hierbei wird die Gefrierwahrscheinlichkeit durch das elektrostatisch erhöhte Eiskeimangebot erheblich gesteigert. Das dafür geschaffene System, welches Einzeltropfenuntersuchung und Aerosolerzeugung vereint, eröffnet eine neue und weiterhin genutzte Möglichkeit wolkenphysikalischer Experimente im Labormaßstab.

[1]: TINSLEY, B. A. and G. W. DEEN (1991), *Journal of Geophysical Research (JGR)* No. 96 (D12), S. 22,283-22,296, doi:10.1029/91JD02473.



## Abstract

Manifold studies indicate a correlation between solar activity and terrestrial climate proxies. But within, the coupling link between solar variability and terrestrial weather and climate is missing. For this reason the German Research Foundation (DFG) took part in “CAWSES” (Climate And Weather of the Sun-Earth-System). Within this priority program the present thesis gives an experimental input.

A hypothesis therein proposes the solar induced modulation of the terrestrial global electric circuit[1]. This can alter the charging state of comprised clouds and cloud droplets and therefore influence their weather- and climate relevant behavior.

Research was focused on dominant microphysical cloud processes and their quantification. An experiment was set up which enables automated levitation, supercooling and manipulation of individual droplets of up to 90 $\mu\text{m}$  in diameter.

One field of investigation was the homogeneous ice nucleation and the evaporation of super cooled cloud droplets. As results there was no increased probability of ice formation, but appreciable reduced evaporation rates (up to stagnancy) in the presence of net charges.

A further series of investigations was dedicated to the interaction of charged cloud droplets with aerosol particles. A method to determine the scavenging efficiency from experimental conditions was developed and validated. It has been demonstrated that polarization induced charges assume a crucial role in the characterization of cloud-aerosol-interaction.

For demonstration of a climate relevant impact of the charge state of cloud droplets, the enhanced formation of ice due to contact freezing was emulated. Surrogates of mineral dust particles (pure Illite and Kaolinite aerosols) were provided to the supercooled droplets. The presence of electrostatic enhanced concentrations of potential nuclei raises the probability for ice nucleation by a multiple. An implication is the advancing glaciation of clouds which influences the formation of precipitation and the radiative budget.

The therefore used experimental setup combines individual droplet experiments and aerosol generation and classification systems. It establishes a new and ongoing used facility for laboratory experiments on the microphysics of clouds.

[1]: TINSLEY, B. A. and G. W. DEEN (1991), *Journal of Geophysical Research (JGR)* No. 96 (D12), S. 22,283-22,296, doi:10.1029/91JD02473.





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Vorbetrachtungen</b>	<b>7</b>
2.1	Nichtthermische Kopplung von Sonnenaktivität und Erdklima . . . . .	7
2.2	Entstehung der Wolken . . . . .	10
2.3	Entstehung des Niederschlags . . . . .	13
2.4	Gefriermechanismen . . . . .	15
2.4.1	Unterkühlung als Vorstufe des Gefrierens . . . . .	17
2.4.2	Homogenes Gefrieren . . . . .	18
2.4.3	Heterogene Eisnukleation . . . . .	22
2.5	Atmosphärische Aerosole . . . . .	26
2.5.1	Überblick . . . . .	26
2.5.2	Die Mineralstaubkomponente <i>Illit</i> . . . . .	31
2.5.3	Die Mineralstaubkomponente <i>Kaolinit</i> . . . . .	32
2.5.4	Aerosolanlagerung an Wolkentropfen . . . . .	33
2.6	Elektrisch geladene Wolkentropfen . . . . .	34
<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>39</b>
3.1	Bereitstellung levitierter, charakterisierter Wolkentropfen . . . . .	39
3.1.1	Elektrodynamischer Levitator . . . . .	39
3.1.2	Automatische Positionskontrolle . . . . .	42
3.1.3	Detektion des Gefrierens der Mikrotropfen . . . . .	44
3.1.4	Temperatureinstellung . . . . .	45
3.1.5	Erzeugung elektrisch geladener Tropfen . . . . .	47
3.1.6	Bestimmung der Tropfengröße . . . . .	49
3.1.6.1	Schattenbildvermessung . . . . .	49
3.1.6.2	Größenbestimmung mittels Streulichtanalyse . . . . .	50
3.1.6.3	Tropfengröße nach Millikan . . . . .	53
3.2	Aerosolherzeugung und -handhabung . . . . .	55
3.2.1	Aerosolgeneratoren . . . . .	56
3.2.2	Aerosolbehandlung, -erfassung und -charakterisierung . . . . .	61
3.2.2.1	Neutralisator . . . . .	61
3.2.2.2	Klassierer . . . . .	63
3.2.2.3	Partikelzähler . . . . .	69
3.2.3	Aerosolleitungssystem . . . . .	73
3.2.3.1	Aerosolführung außerhalb des Levitators . . . . .	74
3.2.3.2	Gasströmung und Aerosolführung innerhalb des Levitators . . . . .	79
<b>4</b>	<b>1. Themenkomplex - elektrische Effekte an Tropfen</b>	<b>83</b>
4.1	homogene Eisnukleation in Anwesenheit von Oberflächenladungen . . . . .	83
4.1.1	Überblick bisheriger Untersuchungen zur elektrisch induzierten Nukleation . . . . .	83
4.1.2	Versuchsdurchführung . . . . .	86
4.1.3	Auswertung . . . . .	89
4.1.4	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	92

4.2	Verdunstung geladener Wolkenpartikel . . . . .	94
4.2.1	Vorbetrachtungen zum Verdunstungsverhalten von Wolkentropfen . .	94
4.2.1.1	Stand der Forschung . . . . .	94
4.2.1.2	Verdunstung ungeladener Tropfen . . . . .	95
4.2.1.3	Einfluss der Tropfenladung auf die Verdunstung . . . . .	96
4.2.2	Versuchsdurchführung . . . . .	102
4.2.3	Auswertung . . . . .	104
4.2.4	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	105
<b>5</b>	<b>2. Themenkomplex - Wechselwirkung geladener Wolkentropfen mit Aerosolen</b>	<b>109</b>
5.1	Erhöhte Sammeleffizienz geladener Tropfen gegenüber Aerosolpartikeln . . .	109
5.1.1	Vorbetrachtungen . . . . .	109
5.1.2	Versuche . . . . .	111
5.1.2.1	Messung des Wirkungsquerschnittes für die elektrostatische Aerosolanlagerung an einen Tropfen – Entladungskurven . .	111
5.1.2.2	Validierung von Berechnungen durch Trajektorienbeobach- tung . . . . .	117
5.1.2.3	Direkte, visuelle Zählung der von einem Mikrotropfen auf- gesammelten Aerosolpartikel . . . . .	121
5.1.3	Diskussion . . . . .	124
5.2	Kontaktgefrieren unterkühlter Tropfen an aufgesammelten Partikeln . . . .	126
5.2.1	Vorbetrachtungen . . . . .	126
5.2.2	Versuchsdurchführung . . . . .	127
5.2.3	Auswertung . . . . .	132
5.2.4	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	136
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>143</b>
	<b>Quellenverzeichnis</b>	<b>145</b>

# 1 Einleitung

Im Rahmen der gegenwärtigen Prognose für den anthropogen verursachten Klimawandel ist eine der unbekanntesten Einflussgrößen die *Variabilität* der Sonne. Dabei ist die Menschheit seit Anbeginn auf die lebensspendende Energiezufuhr „ihres“ Zentralsternes angewiesen. Im Laufe der Zeit wurden viele Fragen zur Wechselwirkung zwischen Sonnen und Erde erklärt. Von einer detaillierten, spezifischen Beschreibung ist die Wissenschaft in vielen Bereichen hingegen weit entfernt. Aus diesem Grund wurde das DFG-Schwerpunktprogramm „CAWSES“ (Climate and Weather of the Sun-Earth System) initiiert, innerhalb dessen Aktivitäten die vorliegende Arbeit den einzigen experimentellen Beitrag einbringt (für eine Übersicht und Zusammenfassung siehe Lübken [2013]).

Analysen geeigneter Archive und Anzeiger (proxy) weisen eine Variation der klimatischen Bedingungen auf der Erde nach, deren Ursachen teilweise unklar sind oder nicht anthropogen beeinflusst sein können (prähistorische Klimaschwankungen). Als mögliche Erklärung dafür wird in der Wissenschaftlergemeinschaft die erwähnte Variabilität der Sonne, ausdrückbar in magnetischer und elektrischer Aktivität, in Veränderungen des Partikel- und Strahlungsflusses sowie einer Vielzahl von Kenngrößen als ein naheliegender, plausibler Einfluss angesehen. Zwar wurden bis heute vielfältigste Korrelationen zwischen solaren Veränderungen und terrestrischen Vorgängen beschrieben, jedoch beschränken sich die Möglichkeiten einer Umsetzung bzw. eines vermittelnden Mechanismus auf wenige, überschaubare Grundprinzipien und Naturgesetze. Die Ursache der Klimaschwankungen kann dabei irdischen, anthropogenen oder solaren Ursprungs sein. Während erster Fall Gegenstand intensiver Forschung und Bewertung ist, kann für den letzteren Einfluss oftmals nur spekuliert oder auf aufwendig zu erlangende (und damit vergleichsweise wenige) sowie mit hohen Unsicherheiten behaftete Messungen und Modellrechnungen zurückgegriffen werden. Das gegenwärtige Verständnis der solaren Wirkung auf die Erde ist für eine zufriedenstellende Erklärung nicht ausreichend; die zweifellos notwendigen Kopplungs- bzw. Übertragungsmechanismen solarer Modulation durch die atmosphärischen Schichten mit ihren spezifischen Eigenschaften, werden außerhalb des sichtbaren Spektrums noch als unentschlüsselt bewertet.

Die Sonne emittiert selbst ein breites Spektrum an Teilchen beziehungsweise Strahlung und moduliert gleichzeitig den Zufluss interstellarer Partikel (galaktische kosmische Strahlung). Bis auf relativ wenige, hochenergetische Teilchen sowie Infrarot- und Radiowellen dringen dabei keine der stark variierenden Flüsse bis in die Troposphäre vor, um das Wetter beeinflussen zu können. Im transmittierten Spektralbereich ist hingegen keine, zur Erklärung ausreichende Variabilität zu verzeichnen [Friis-Christensen und Lassen, 1991; Friis-Christensen, 2000; Carslaw et al., 2002].

Eine mögliche Wirkungsweise der solaren Variabilität auf das Wettergeschehen, und damit langfristig auf das terrestrische Klima, wurde von BRIAN TINSLEY vorgeschlagen und gilt als akzeptierte Hypothese [zusammengefasst in Tinsley und Yu, 2004]. Dabei wird eine indirekte Vermittlung vertreten. Der Vermittler ist der globale elektrische Stromkreis. Hierbei handelt es sich um eine globale Zirkulation von Ladungsträgern, die durch tropische Gewitterstürme angetrieben wird und mehrere atmosphärische Schichten und deren Grenzunterbrechungen (Pausen) durchsetzt. Aufgrund der vertikalen Umfassung kann die solare Modulation, wirksam durch den zusätzlichen Eintrag geladener Teilchen und ionisierender Strahlung in hohen Schichten (Iono- bzw. Elektrosphäre), bis in die niedrigen Schichten nahe der Erdoberfläche wirken.

Eine fundamentale Annahme dieser Hypothese ist, dass elektrisch geladene, atmosphärische Teilchen gegenüber ihren ungeladenen Pendanten unterschiedliche Eigenschaften und

Wechselwirkungen aufweisen. Abgesehen von der offensichtlichen elektrostatischen Kraftwirkung, die bereits einen grundlegenden Mechanismus der Wolken- und Niederschlagsbildung – die heterogene Nukleation, beeinflusst, gilt es zu ergründen, inwieweit weitere Vorgänge mit klimarelevanten Auswirkungen betroffen sind. Daher wurden die nach gängigem Verständnis der Meteorologie, häufigsten und einflussreichsten Mechanismen auf einen Einfluss der (solar modulierten) atmosphärischen Ladung untersucht.

Die vorliegende Arbeit soll helfen, weitere Wechselwirkungs- oder Kopplungsmechanismen aufzuklären, bzw. deren Relevanz, Wirksamkeit und Häufigkeit zu bewerten. Dazu werden grundlegende atmosphärische Vorgänge im Labor nachgestellt und beobachtet. Diese Laborexperimente sind auf Wesentliches reduziert und doch realistisches Abbild der Atmosphäre. Sie versuchen, das Bindeglied zwischen observierten solaren Erscheinungen und nachgewiesenen terrestrischen Korrelationen zu identifizieren und die vorgeschlagene Wirkungskette zu schließen.

Aufgrund der vielfältigen, möglichen Wechselwirkungen der atmosphärischen Teilchen untereinander, wurde das Modellsystem eines einzelnen Wolkentropfens gewählt. Wegen der bereits geforderten Tropfenladung empfiehlt sich hierfür das Verfahren der Speicherung in einer elektrodynamischen (PAUL-) Falle. Dadurch ist gewährleistet, dass der zu untersuchende Mechanismus nicht durch Wechselwirkungen mit konkurrierenden wolkenphysikalischen Vorgängen überlagert werden kann und die Umgebungsbedingungen sehr definiert vorgegeben und überwacht sind. Mögliche Prozesse lassen sich durch Veränderung der Einflussgrößen präparativ herausarbeiten.

Die durchgeführten Experimente sind in zwei Gruppen aufgeteilt. In der ersten werden zwei elementare Prozesse der Wolken-Mikrophysik als direkte Funktion der Ladung untersucht, die homogene Eisnukleation und das Verdunsten eines Tropfens. In der zweiten Gruppe wird die Wechselwirkung von Tropfen mit umgebenden Aerosol (elektrostatisch gesteigerte Sammeleffizienz) und die indirekte Auswirkung dieses Vorganges auf die heterogene Eisnukleation (erhöhtes Keimangebot) betrachtet. Letzteres ist einerseits als Demonstration einer Wirkungskette und gleichzeitig als neue Möglichkeit der systematischen Nachbildung und Erforschung der Kontaktnukleation aufzufassen. Dazu wurden typische Vertreter des atmosphärisch relevanten Mineralstaubs verwendet und deren Kontaktgefrierereffizienz bestimmt. Dieses Vorgehen ermöglicht eine realistische Bewertung der atmosphärischen Auswirkung des elektrostatisch gesteigerten Keimangebotes. Das Kontaktnukleationsexperiment stellt eine forschungstechnische Neuerung mit umfassender Definiertheit aller Einflussgrößen dar.

Die Dissertationsschrift gliedert sich in ein Kapitel mit notwendigen Vorbetrachtungen zu Details der vorgeschlagenen Wirkungskette und der Entstehung von Wolken und Niederschlag sowie den dafür wesentlichen Vorgängen und Aerosolen. Darin enthalten ist ebenfalls ein Überblick zur Bildung und zum Vorkommen geladener Wolkentropfen in der Atmosphäre. Das darauffolgende Kapitel stellt den experimentellen Aufbau, bestehend aus elektrodynamischen Levitator, Versorgungs- und Messeinrichtungen sowie dem aufgebauten Aerosolsystem vor. Darin wird außerdem eine Charakterisierung und Fehleranalyse der Komponenten und ihrem Zusammenwirken vorgenommen. Daran anschließend finden sich die Beschreibungen der oben erwähnten Experimente. Jedes Experiment ist untergliedert in eine Einordnung in das Thema und Analyse der Vorarbeiten, der Beschreibung des Versuchsablaufes und der Auswertung, sowie einer abschließenden Diskussion der Ergebnisse. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und dem Quellenverzeichnis.

## 2 Vorbetrachtungen

### 2.1 Nichtthermische Kopplung von Sonnenaktivität und Erdklima

Bereits 1796 erkannte WILHELM HERSCHEL eine Verbindung zwischen solaren Ereignissen und klimatischen Auswirkungen; in Phasen hoher Sonnenfleckenzahl, einhergehend mit gemäßigtem Wetter auf der Erde, wurde ein höherer Ertrag von Weizen verzeichnet [Herschel, 1801]. In dieser Untersuchung wurde der nationale Weizenpreis als indirekter Indikator (Proxy) eines räumlich und zeitlich ausgedehnten Wettergeschehens in Verbindung mit der zeitgleichen, zyklischen Variation der Sonne gebracht. Seit dieser Studie wurden viele weitere unter demselben Gesichtspunkt einer Korrelation terrestrischer (Klima-) Ereignisse und solarer Aktivität durchgeführt (siehe exemplarisch Ney [1959]; Dickinson [1975]; Friis-Christensen und Lassen [1991]; Hoyt und Schatten [1997]; Friis-Christensen [2000]; Mende und Stellmacher [2000]; Neff et al. [2001]; Bond et al. [2001] und ebendort zitierte, weitere Veröffentlichungen).<sup>1</sup>

Eine weitere Einflussgröße neben der thermischen solaren Strahlung oder der, einer möglichen Wechselwirkung und Verstärkung zugrundeliegende Mechanismus, bleiben dabei im Verborgenen.

Mit der Verfügbarkeit empfindlicher Satellitenbeobachtungen konnte nachgewiesen werden, dass während eines elfjährigen Sonnenzyklus die solare Bestrahlungsstärke (*total solar irradiance*) innerhalb weniger Promille variiert [Sonett et al., 1991]. Innerhalb dieser Schwankungsbreite sind die Änderungen des urzeitlichen Erdklimas nicht erklärbar [Beer et al., 2000]. Daher wird nach Shaviv [2005] ein Verstärkungseffekt angenommen. Aktuelle Erklärungen gehen dabei hauptsächlich von drei begleitenden Wirkungsketten auf die terrestrische Energiebilanz aus:

- der, verglichen mit der Schwankung der solaren *Gesamtstrahlung*, deutlich stärkeren Variation [Rottman, 2000; White et al., 2000] des ultravioletten Spektralbereichs,
- einer Auswirkung des, mit der Sonnenaktivität korrelierenden, Sonnenwindes in der Erdatmosphäre und
- einer Schwankung des effektiven solaren Magnetfeldes

(für eine detaillierte Übersicht und Zusammenfassung siehe Cubasch et al. [2000] und Gray et al. [2010]). Veränderungen des solaren Magnetfeldes (im Bereich der Heliosphäre) variieren außerdem den Fluss der galaktisch kosmischen Strahlung (*GCR*=galactic cosmic rays) zur Erde [Fisk et al., 1998].

Während der schwankende Eintrag im ultravioletten Spektralbereich bis in die Stratosphäre wirkt [van Loon und Labitzke, 2000] und dabei globale Zirkulationsmuster beeinflussen kann [Haigh, 1994; Kodera et al., 2003], ist der Energieeintrag durch den Sonnenwind und die GCR, für einen direkten Klimaeinfluss nahe der Erdoberfläche jedoch viel zu gering [Bazilevskaya, 2000]. Zur Entfaltung der observierten Korrelationen müsste daher eine Verstärkung stattfinden. Eine Möglichkeit dieser notwendigen Verstärkung können mikrophysikalische Wolkenprozesse darstellen [Carslaw et al., 2002; Tinsley und Yu, 2004]. Wegen

---

<sup>1</sup>Die Daten für diese Auswertungen werden aus langzeitstabilen Klimaarchiven, wie beispielsweise Sediment- und Eisbohrkernen oder Wachstumsringen in Korallen und Tropfsteinen, indirekt gewonnen [Beer, 2000]. Dabei wird die Sonnenaktivität je nach Halbwertszeit aus den Isotopenverhältnissen von beispielsweise <sup>10</sup>Be, <sup>618</sup>O und <sup>14</sup>C in Sediment- und Gesteinsproben, sowie über geomagnetische Einflüsse auf mineralische Kristallisationsvorgänge, ermittelt.

des abschattenden Einflusses der niedrigen Wolken (<3 km) auf die Strahlungsbilanz der Erde [Twomey, 1991], steht hierbei besonders der globale Bedeckungsgrad im Fokus der Untersuchungen: Immerhin läge die veröffentlichte<sup>2</sup>, bei einer globalen Variation um 1,7% [Marsh und Svensmark, 2000] innerhalb eines Sonnenzyklus erreichbare Abschattung von circa  $1 \text{ W/m}^2$  in der Größenordnung des  $1,6 \text{ W/m}^2$  [IPCC, 2007] starken Strahlungsantriebes durch die anthropogenen Kohlendioxidemission [Carslaw et al., 2002]. Sollte sich dieses Ergebnis als zutreffend erweisen, kämen den wolkenmikrophysikalischen Mechanismen als Kopplung zwischen Sonnenaktivität und Klimaschwankungen großer Einfluss zu. Unter diesem Gesichtspunkt wurden verschiedene Wirkungsmechanismen vorgeschlagen, welche grob in zwei Gruppen unterteilt werden können:

1. Mechanismen in welchen Aerosole<sup>3</sup> und Wolken bzw. Wolkentropfen *direkt* durch galaktische Teilchenströme beeinflusst werden („*ion-aerosol clear-air effect*“ nach Carslaw et al. [2002]) und
2. eine *indirekte* Kopplung zwischen den ionisierenden Teilchenströmen und dem Wolkenbedeckungsgrad über vermittelnde Bindeglieder („*ion-aerosol near-cloud effect*“ nach Carslaw et al. [2002]).

Der erste Fall beinhaltet die strahlungsinduzierte Bildung großer ionischer Molekülhaufen<sup>4</sup> aus gasförmigen Edukten, die daran erfolgende Nukleation zu Kondensationskernen und die nachfolgende Kondensation von Wolkentropfen aus denen gegebenenfalls Eispartikel nukleieren [Marsh und Svensmark, 2000; Carslaw et al., 2002; Kirkby et al., 2011]. Diese Wirkungskette ist in der Natur schwer zu identifizieren, da Grundvoraussetzung, wie die Abwesenheit alternativer Nukleationszentren und die Verfügbarkeit kondensierbarer Gase, nur bedingt erfüllt sind [Kazil et al., 2008; Pierce und Adams, 2009]. Experimentelle Untersuchungen deuten auf die Existenz des Mechanismus, zeigen jedoch kein eindeutiges Ergebnis [Svensmark et al., 2007; Duplissy et al., 2010; Kirkby et al., 2011; Enghoff et al., 2011]. Ursachen dafür können in den Erfordernissen äußerst sauberer Bedingungen und damit verbundener Garantie der Exklusivität des zu untersuchenden Effektes, sowie in den technischen Schwierigkeiten bei der unabhängigen und direkten Messung winzigster (<3 nm) Reaktionsprodukte gesucht werden. Aufgrund der bestehenden Möglichkeiten und Anstrengungen<sup>5</sup> ist es jedoch zu erwarten, dass eine etwaige Existenz des „*ion-aerosol clear-air effect*“ zweifelsfrei nachgewiesen und bewertet werden kann.

Für den zweiten Wirkungsmechanismus des „*ion-aerosol near-cloud effect*“ wurde ein Mechanismus vorgeschlagen [Tinsley und Deen, 1991; Tinsley, 2000; Tinsley und Yu, 2004], bei welchem die Wolkengenesis durch vertikale elektrische Ströme, die wiederum aufgrund der Sonnenaktivität (via Ionisierung der Atmosphäre ) variieren, beeinflusst wird. In Abbildung 2.1.1 sind die wichtigsten Einflussgrößen auf diesen Vorgang dargestellt: Die Basis bildet hierbei der globale elektrische Stromkreis (*GEC*=global electric circuit, rote Pfeile), welcher durch mächtige Gewitter in der innertropischen Konvergenzzone angetrieben und durch eine permanente Entladung im Schönwetterstrom geschlossen wird [Erklärungen zum GEC nach Beard und Ochs, 1986; MacGorman und Rust, 1998; Tinsley, 2008]. Gleichzeitig bilden sich in der oberen Atmosphäre Ionenpaare durch Photoionisation, welche sich an Sauerstoffmoleküle anlagern. Dringen nun galaktisch kosmische Strahlen (blaue Pfeile), die solar moduliert werden können, in diese Zone vor, wird die Ionenkonzentration beeinflusst [Markson, 1981]. Die Ladungsträger werden dabei durch das Schönwetterfeld ( $\sim 120 \text{ V/m}$  [MacGorman und Rust, 1998]) getrennt.

<sup>2</sup>Basierend auf Auswertungen von Satellitenmessungen durch Marsh und Svensmark [2000], jedoch aufgrund unsicherer Generalisierbarkeit [Marsh und Svensmark, 2003] höchst umstritten!

<sup>3</sup>Eine Dispersion fester oder flüssiger Teilchen in einem Gas wird als Aerosol bezeichnet. Es stellt damit eine Erscheinungsform der Kolloide dar. Exakterweise heißen die luftgetragenen Partikel Aerosolteilchen, werden oft jedoch ebenfalls als Aerosol bezeichnet.

<sup>4</sup>Um ein Zentralion sind polare Moleküle angeordnet (*cluster ion*).

<sup>5</sup>Hervorzuheben wären hierbei die experimentellen Anlagen SKY (Kopenhagen, Genf, Aarhus) und CLOUD (I und II, Genf).

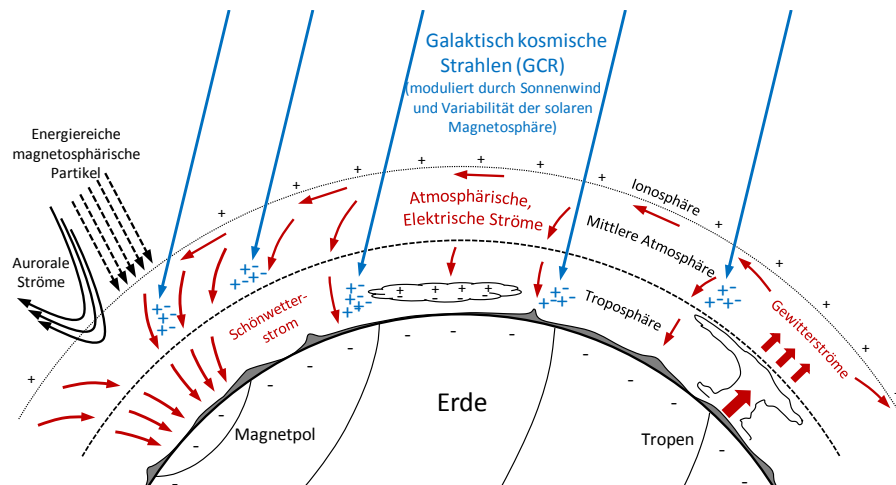


Abbildung 2.1.1: Schematische Darstellung des *Globalen elektrischen Stromkreises* (GEC, rote Pfeile). Die Wirkungsweise kann durch solare Aktivität direkt (z. B. Sonnenwind) oder indirekt (z. B. solar magnetosphärische Modulation der galaktischen Hintergrundstrahlung GCR, blaue Pfeile) beeinflusst werden. Für eine detailreichere Darstellung der Vorgänge im Bereich der Wolken, siehe Abbildung 2.1.2. Grafik adaptiert von Tinsley und Yu [2004], Erläuterungen im Text.

Angetrieben durch das elektrische Feld der Erde<sup>6</sup> wandern die positiv geladenen, ionisierten Moleküle und ionischen Cluster in Richtung der Erdoberfläche. Gelangen die Ladungsträger dabei in die Nähe neutraler Partikel (Aerosole und Wolkentropfen), kommt es aufgrund influenzierter Gegenladung zu einer elektrostatischen Anziehung, die eine Vereinigung herbeiführen kann. Dieser Vorgang führt unzweifelhaft zu einer Elektrisierung der Wolkenoberseiten und schreitet bis zu einem Grad fort, in dem influenzierte attraktive Kräfte durch die Coulombabstoßung der fortschreitend aufgeladenen Tropfen und Aerosole ausgeglichen werden. Durch den Sammelvorgang ist die Beweglichkeit der Ladungsträger stark reduziert, sodass der GEC in Anwesenheit von Wolken unterbrochen oder gestört wird. Aufgrund dieser Trennung bilden sich an den Wolkengrenzen Raumladungszonen aus (siehe Abbildung 2.1.2). Verdunsten nun geladene Wolkentropfen im Lee-Bereich der Wolken, bleiben oftmals residuale Aerosolpartikel übrig, die aufgrund der Ladungserhaltung bis zu einhundert Elementarladungen tragen können [Beard und Ochs, 1986; MacGorman und Rust, 1998]. Die geschilderte Wirkungskette ist bis zu diesem Punkt allgemein akzeptiert. Die Auswirkungen von *geladenen* Tropfen auf die Mikrophysik, die Lebensdauer sowie die optischen Eigenschaften der Wolken und damit insgesamt auf das Klima ist hingegen ungeklärt. Der von BRIAN TINSLEY vorgeschlagene Mechanismus geht von einer erhöhten Sammelwahrscheinlichkeit aufgrund elektrostatischer Anziehung zwischen Wolkentropfen und Aerosolpartikeln aus [Tinsley und Deen, 1991; Tinsley et al., 2000, 2001; Tinsley, 2008]. Mögliche Folgen wären eine erhöhte (Kontakt-) Gefrierwahrscheinlichkeit durch das gesteigerte Angebot an Gefrierkeimen [Tripathi und Harrison, 2002], was wiederum die Bildung von Eiswolken und Niederschlag begünstigt [Young, 1974]. Auch die Aktivierung von Wolkentropfen (Flüssigwasserwolken) und die Lebensdauer könnten dadurch beeinflusst werden [Harrison, 2000; Harrison und Ambaum, 2008; Small et al., 2009]. Die resultierende Klimamodulation entstünde dann durch eine Verschiebung des wirkenden Anteils der bekannten Wolkenmechanismen und mikrophysikalischen Einflüsse. Die Hypothese wird durch beobachtete Korrelationen zwischen Schönwetterstrom und Wolkenbedeckungsgrad bzw. weiterer meteorologischer Kenngrößen gestützt [Kniveton et al., 2008; Troshichev, 2008].

<sup>6</sup>Erdoberfläche und Elektrosphäre können dazu als Elektrodenpaar eines Kugelkondensators abstrahiert werden.

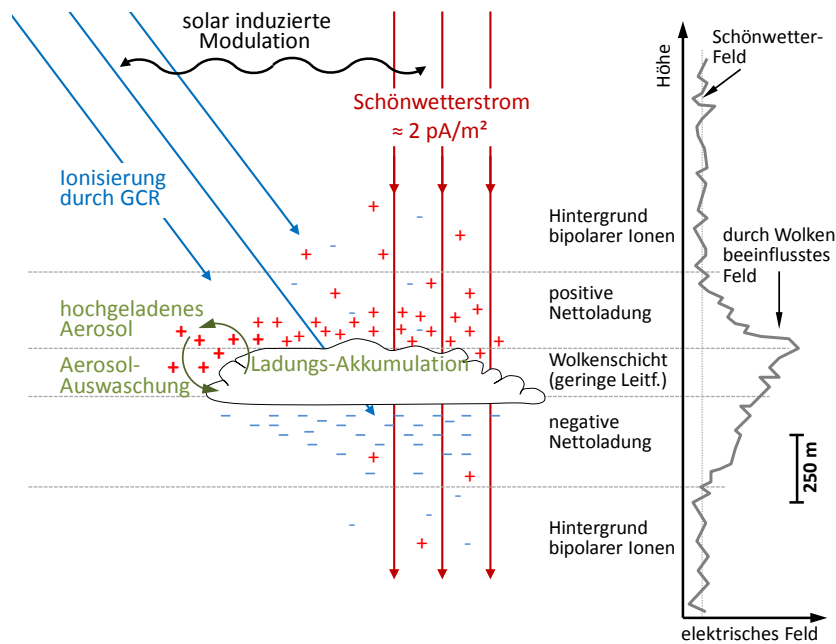


Abbildung 2.1.2: Schematische Darstellung des „ion-aerosol near-cloud effect“ (grün) innerhalb des GEC. Hierbei bilden sich aufgrund von Ladungsakkumulation in den Wolkentropfen und anschließender Verdunstung, hochgeladene Aerosole am Wolkenrand, welche zurück in die Wolke gelangen und dort die Eisbildung auslösen können. Abbildung nach Carslaw et al. [2002].

## 2.2 Entstehung der Wolken

In den folgenden Abschnitten werden Prinzipien und Mechanismen der Wolkenmikrophysik kurz vorgestellt und erläutert, welche zum Verständnis der durchgeführten Experimente sowie zur Interpretation der Ergebnisse dienlich sind. Dabei wird das entsprechende Fachgebiet gestreift – eine umfassende Darstellung ist durch die Anzahl zu beachtender Einflüsse in diesem Rahmen nicht möglich und kann genauer in Warnecke [1997]; Pruppacher und Klett [1997]; Roedel [2000] nachgelesen werden. Am Ende der Vorbetrachtungen wird eine Einordnung der zu untersuchenden Phänomene in das troposphärische Geschehen vorgenommen.

Atmosphärische Wolken der Erde enthalten hauptsächlich Wasser bzw. dessen Aggregatzustände in Form kleiner Partikel. Das Wassermolekül selbst besteht aus einem Sauerstoffatom, an das zwei Wasserstoffatome kovalent gebunden sind. Aufgrund der hohen Elektronegativitäts-Differenz von 1,24 [Zahlenwerte hier aus CRC, 2009] bildet sich ein Dipol mit der negativen Partialladung auf Seiten des Sauerstoffs und der positiven Partialladung verteilt auf die beiden Wasserstoffatome aus. Das Molekül kann daher keine lineare Anordnung einnehmen und es formt sich ein Winkel von  $104,5^\circ$  zwischen den beiden OH-Bindungen (Bindungslänge 95,8 pm) aus. Das hohe (verglichen mit chemisch-ähnlichen Substanzen) Dipolmoment von  $6,186 \cdot 10^{-30}$  Cm bestätigt den nichtlinearen Molekülaufbau [Pruppacher und Klett, 1997]. Gleichzeitig begründet der ausgeprägte Dipolcharakter des Moleküls eine weitere beachtenswerte Eigenschaft von Wasser, das Ausbilden von Wasserstoffbrückenbindungen. Diese sind keine wirklichen, im Sinne von dauerhaften, Atombindungen, benötigen aber ebenfalls einen Energieaufwand um getrennt zu werden. Dadurch erklären sich viele *Anomalien des Wassers*. Mittels Wasserstoffbrückenbindungen orientieren und fixieren sich die Moleküle untereinander. Wird die Erstarrungstemperatur erreicht, führt das zur Bildung einer hexagonalen Kristallstruktur. Im flüssigen Zustand bilden sich auf molekularer Ebene *cluster* genannte Anhäufungen. Deren Existenz ist, bedingt durch die temperaturabhängige Molekülbeweglichkeit, nicht von Dauer. Dieser



Mechanismus ist nur statistisch zu erfassen, weitere Ausführungen dazu befinden sich im Abschnitt 2.4.2. Für Vorgänge in der Atmosphäre ist, neben der ungewöhnlich hohen spezifischen Wärmekapazität des Flüssigwassers (um 4,2 kJ/kgK, temperaturabhängig, größter Wert *aller* Flüssigkeiten), auch die Eigenschaft durch Phasenumwandlung *latente Wärme* (Umwandlungswärme) aufzunehmen, oder abzugeben, von grundlegender Bedeutung, zum Beispiel für die Ausbildung und Beständigkeit der Wolken. Der Übergang zwischen den verschiedenen Phasen geschieht unter Aufwendung oder Freisetzung von Energie, was diese Bereiche besonders interessant macht. Die beiden betrachteten Vorgänge sind hier das Gefrieren und die Verdunstung. Sublimation und Kondensation sind nur erwähnt, da sie für die Untersuchungen eine untergeordnete Rolle spielen; Sublimation kann ähnlich der Verdunstung betrachtet werden, erfordert jedoch aufgrund der tieferen Temperaturen und des damit verbundenen niedrigen Diffusionskoeffizienten einen hohen Beobachtungszeitaufwand und langzeitstabile Verhältnisse. Kondensation aus der Gasphase ist im vorgestellten Aufbau schlecht zu realisieren und wegen unzureichender Quantifizierung hier generell unerwünscht.

Zur Bildung der einzelnen Wolkenröpfchen ist in ausreichendem Maße Wasserdampf (Mindestübersättigung) erforderlich. Diese notwendige Übersättigung kann entweder in ausreichender Menge durch beispielsweise warme Wasseroberflächen in kälterer Luft geliefert werden (Nebelbildung über winterlichen Seen) oder durch Abkühlung bei konstantem Wasserdampfgehalt geschehen. Der zweite Fall ist in der terrestrischen Atmosphäre am häufigsten anzutreffen. Er geschieht durch isobare Abkühlung mittels kalter Bodenoberflächen und Strahlungskühlung (zum Beispiel Morgennebelbildung) oder den Aufstieg eines Luftpaketes in höhere und damit kältere Schichten (adiabatische Abkühlung), meistens durch Konvektion oder orografisches und thermoklines Anströmen. Erreicht dabei der Wasserdampfpartialdruck den Wert des temperaturabhängigen Sättigungsdampfdruckes, ist der sogenannte Taupunkt erreicht und Kondensation kann einsetzen. Hierbei wird zwischen homogener und heterogener Kondensation unterschieden. Bei der homogenen Kondensation treffen Wasserdampfmoleküle direkt aufeinander und lagern sich gegebenenfalls aneinander. Dieser Mechanismus ist allerdings durch die starke Krümmung des gebildeten Tröpfchens erschwert (*Kelvin-Effekt*<sup>7</sup>, nähere Ausführungen dazu im Abschnitt 4.2.1). Die direkte Tröpfchenbildung aus der Gasphase erfordert daher aufgrund dieser Energiebarriere enorme Übersättigungen an Wasserdampf bis zu mehreren hundert Prozent – beispielsweise müsste ein Sättigungsverhältnis von 4 vorherrschen, um ein „Tröpfchen“ bestehend aus 100 Molekülen zu formen [Roedel, 2000]. Bei der heterogenen Kondensation hingegen lagern sich die Wasserdampfmoleküle an einen Nukleationskeim zur Senkung der Aktivierungsenergie an. Aufgrund der Existenz mannigfaltiger Aerosolteilchen in der Atmosphäre ist dieser Mechanismus in den partikeltragenden Luftschichten dominant [Köhler, 1921b]. Werden bei einer Anlagerung an hygroskopische Keime (Seesalzaerosole) Lösungen gebildet, kann das weitere Wachstum des Tröpfchens, je nach Konzentration, begründet durch die Dampfdruckerniedrigung über einer Salzlösung (*Raoult'sches Gesetz*<sup>8</sup>), bei sehr geringen Übersättigungen  $S_{\ddot{u}}$  stattfinden. Die Beschreibung dieses Verhaltens liefert die *Köhlergleichung*<sup>9</sup>:

$$\ln(S_{\ddot{u}} + 1) = 2V_{m,w} \left( \frac{2\sigma}{RTD_d} - \frac{3n_s}{\pi D_d^3} \right) \quad (2.2.1)$$

bei:

$$S_{\ddot{u}} = \frac{p(D_d) - p_{sat,w}}{p_{sat,w}} \quad (2.2.2)$$

mit  $V_{m,w}$ , dem molaren Volumen von Wasser, dessen Oberflächenspannung  $\sigma$ , der universellen Gaskonstante  $R$ , der absoluten Temperatur  $T$  und der Stoffmenge gelöster Sub-

<sup>7</sup>Nach WILLIAM THOMSON, 1. BARON KELVIN (1824-1907)

<sup>8</sup>Nach FRANÇOIS RAOULT (1830-1901)

<sup>9</sup>Nach HILDING KÖHLER (1888-1982)

stanz  $n_s$ . Die Übersättigung  $S_{\bar{u}}$  ist als das Verhältnis der Dampfdruckdifferenz über der Tropfenoberfläche ( $p(D_d)$  ist der Wasserdampfpartialdruck über der gekrümmten Tropfenoberfläche) zum Sättigungsdampfdruck  $p_{sat,w}$  definiert (Gleichung 2.2.2). Der erste Term in Gleichung 2.2.1 beschreibt nun die Dampfdruckerhöhung über der gekrümmten Oberfläche als Funktion der reziproken Tropfengröße und der zweite Term die Dampfdruckerniedrigung durch die gelöste Substanz als Funktion des negativen, reziproken Tropfenvolumens. Die Absenkung des wirksamen Dampfdruckes über der Tropfenoberfläche wirkt somit besonders effizient bei kleinsten Tröpfchendurchmessern, was für die initiale Bildung der Wolkenpartikel von großer Bedeutung ist. Dieser förderliche Mechanismus reduziert die notwendige Übersättigung drastisch und kann sogar Tröpfchenbildung aus der Gasphase bei Sättigung ermöglichen. Weiterführende Betrachtungen zum Dampfdruck in der Umgebung eines Tröpfchens und dessen Verdunstung finden sich in Abschnitt 4.2.1.

Innerhalb einer sich so bildenden Wolke wachsen die benetzten Schwebeteilchen zu Tröpfchen heran. Aufgrund der variierenden Anzahlkonzentrationen möglicher Keime (siehe Abschnitt 2.5) in den Luftpaketen ist das Wachstum unterschiedlich stark. Maritime Luftmassen beispielsweise besitzen durch den hohen Anteil an Salzpartikeln, welche die Bildung nach Gleichung 2.2.1 unterstützen, Keime, die im Mittel ab einer Größe von  $0,1 \mu\text{m}$  wirksam werden. Dafür enthalten kontinentale Luftmassen eine höhere Menge deutlich größerer Schwebeteilchen, die ebenfalls potenzielle Keime darstellen (mittlere Aktivierungsgröße  $\sim 1 \mu\text{m}$ ). Nun ist die Anzahldichte der wirksamen Keime kontinentalen Ursprungs etwa fünfmal größer als in maritimer Umgebung [Roedel, 2000]. Dieses Verhältnis findet sich auch in den gemessenen Tropfengrößenspektren wieder [Köhler, 1926]. Generell ist das Wachstum der Anzahl und Größe begrenzt:

- Das Wasserdampfangebot bzw. die notwendige Sättigung durch die Umgebungsfeuchte innerhalb des Luftpaketes der späteren Wolke erschöpft sich.
- Potenteste Keime werden zuerst aktiviert und führen mit fortschreitender Zeit zu größeren Tröpfchen.
- Bedingt durch den Kelvin-Effekt wachsen die ersten großen Tropfen auf Kosten der später gebildeten, kleineren.
- Lösungströpfchen konkurrieren aufgrund unterschiedlicher Konzentration ebenfalls um Wasserdampf.
- Natürliche Luftmassen tragen in der Regel eine ausreichend große Anzahl Kondensationskeime (mehr als Wolkentropfen pro Volumeneinheit [Köhler, 1936]), sodass sich anstatt einiger großer Tropfen eher viele kleine aus dem Wasserdampfangebot bilden.

Aus diesen Gründen stagniert die Tropfengröße bei einigen zehn Mikrometern – die Literaturangaben von in situ gemessenen Größenverteilungen differieren, stellen aber klar, dass solch kleine Tröpfchen erst der Ursprung der Wolken- und letztendlich der Niederschlagsbildung sind. Die weitere Entwicklung nur anhand der genannten Effekte wäre stark verzögert, weil das Wachstum durch die Diffusion von Wasserdampf zum Tropfen hin und der Ableitung freigewordener latenter Wärme vom Tropfen weg bestimmt ist. Beispielsweise benötigt ein  $5 \mu\text{m}$  großes Tröpfchen je Keimgehalt etwa 10 Minuten um diffusiv auf  $10 \mu\text{m}$  anzuschwellen (bei einer 1 km hohen Wolke mit 0,1%iger Übersättigung und Temperaturen um den Gefrierpunkt), die Wachstumszeit auf  $30 \mu\text{m}$  Größe bemäße sich schon auf Stunden. Allerdings kann in der Realität das ganze Tropfenensemble die Übersättigung zügig abbauen. Unter Annahme einer relativen Restfeuchte von 90 % würden die entstandenen Tropfen nach wenigen Millimetern Fallstrecke verdunstet sein. Zwar könnten teilweise in Nebeln gefundene  $500 \mu\text{m}$ -Tropfen bereits Fallstrecken im Kilometerbereich zurücklegen, die durchschnittliche Regentropfengröße liegt jedoch etwa eine Größenordnung darüber [Pruppacher und Beard, 1970].

## 2.3 Entstehung des Niederschlags

Aus der Erfahrung, besonders bei der Beobachtung der sehr dynamischen Gewitterzellen, ergibt sich der Schluss, dass weitere Mechanismen als die zur Wolkenbildung vorgestellten, wirken müssen. Die beiden wichtigsten Abläufe zur Niederschlagsbildung sind dabei die Koaleszenz der flüssigen Phase und die Bildung größerer Tropfen über die Eisphase. Der erstgenannte Einfluss entsteht durch die Koagulation kleinerer Tropfen: Aufgrund des Größenspektrums an Wolkentröpfchen gibt es Tropfen unterschiedlicher Größe und damit differierender Fallgeschwindigkeiten. Die großen, schneller fallenden Tropfen kollidieren dabei mit kleineren und wachsen durch den Wasserzuwachs an. Hier ist zu beachten, dass durch die Strömungsverhältnisse die Sammeleffizienz vom idealen Wert durch geometrische Überlappung der Tropfenquerschnitte abweichen kann. Weiterhin können reale Wassertröpfchen nicht mehr mit dem Modell der starren Kugel angenommen werden. Zwar ist die Gestalt bei dieser geringen Größe unter  $100\ \mu\text{m}$  und damit einem vergleichsweise geringem Luftwiderstand noch als ideal sphärisch annehmbar [Pruppacher und Beard, 1970], allerdings kann es im Moment der Berührung zu Deformationen und damit einem Umeinanderfließen oder elastischen Abprallen kommen. Bei großen Tropfen ( $>500\ \mu\text{m}$ ) kann das zu einer Reduktion der Sammeleffizienz um bis zu 50 % führen [Beard und Ochs, 1984].

Der Volumenzuwachs eines  $40\ \mu\text{m}$ -Tröpfchens beträgt etwa 10 % in 10 Minuten. Dabei ergibt sich ein bisher unbefriedigend gelöstes Problem der Wolkenphysik, dass Quellwolken bereits 15 Minuten nach ihrem Entstehen regnen können, aber Tropfen größer  $40\ \mu\text{m}$  (die eine ausreichend hohe Sammeleffizienz besäßen) kaum im Größenspektrum zu finden sind. Abgeleitet aus Naturbeobachtungen erscheint zwischen  $40\ \mu\text{m}$  und  $100\ \mu\text{m}$  eine Lücke im Tropfengrößenspektrum, deren Überwindung bisher nicht zweifelsfrei geklärt werden konnte. Allerdings beträgt das Verhältnis von Wolken- zu Regentropfen einige Zehntausend, sodass hier nicht betrachtete mindere Effekte ebenfalls eine nicht zu vernachlässigende Wirkung entfalten zu scheinen [Roedel, 2000]. In mittleren Breiten, bedingt durch die, im Vergleich zu den Tropen, geringe Wolkenmächtigkeit unter dem Frostpunkt und die langsameren konvektiven Aufwinde, ist dieser Prozess für Wolkentropfen eher als zweitrangig einzustufen, da er besonders zu Beginn des Wachstums äußerst langsam anläuft. Zur Wechselwirkung mit sehr viel kleineren Schwebeteilchen trägt er allerdings erheblich bei und wird deshalb im Abschnitt 2.5.4 aufgegriffen und eingehender betrachtet.

In hohem Maße effizienter ist die Niederschlagsbildung über die Eisphase (vollständig oder einzelne Wachstumsschritte). Deshalb entstehen in den mittleren Breiten die Regentropfen über den sogenannten *Wegener-Bergeron-Findeisen-Prozess*<sup>10</sup>. Entscheidender Wirkmechanismus ist hierbei der unterschiedliche Sättigungsdampfdruck von Wasserdampf bezüglich einer Eis- und einer Wasseroberfläche (siehe Abbildung 2.3.1). Dieser Unterschied hat zur Folge, dass Wolkenluft, die gegenüber den flüssigen Tröpfchen gesättigt oder bestenfalls minimal übersättigt ist, gegenüber einer Eisoberfläche *stark übersättigt* ist (zum Beispiel ist bei  $T = -15\ ^\circ\text{C}$  und bei einer relativen Feuchte über Wasser von 100 % die relative Feuchte über Eis bereits 116 %, also eine Übersättigung von 0,16). Kommen nun in einer Wolke aufgrund im folgenden Abschnitt diskutierter Gefriermechanismen, Eispartikel vor, können diese wegen der starken Übersättigung sehr schnell durch Diffusion von Wasserdampf anwachsen (beispielsweise wachsen bei  $-15\ ^\circ\text{C}$  Eiskeime innerhalb von Minuten auf Kristallgrößen über  $100\ \mu\text{m}$ ). Kleine Wolkentropfen können dabei abgetrocknet bzw. durch das entstandene Wasserdampfgefälle verdunstet werden. Die nun über nennenswerte Fallgeschwindigkeiten verfügenden Eiskristalle können einerseits direkt die Wolke verlassen und als Niederschlag zu Boden fallen (außerhalb der Wintermonate schmilzt dabei ein Großteil und bildet Regen), oder sie sammeln weitere Wolkenpartikel auf und wachsen während des Fallens an. Das Aufsammeln flüssiger Wassertropfen, welche beim Kontakt mit dem Eiskristall festfrieren, wird hier als Akkretion und das Anlagern von weiteren Eiskristallen als

<sup>10</sup>Nach einer Idee und Beobachtungen von ALFRED WEGENER (1880-1930) wurde eine Theorie von TOR BERGERON (1891-1977) entwickelt, welche wenige Jahre später durch WALTER FINDEISEN (1909-1945) experimentell bestätigt wurde.

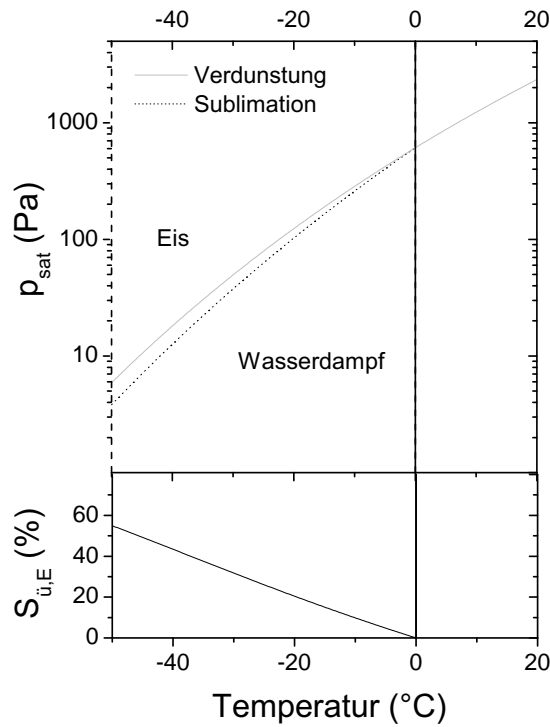


Abbildung 2.3.1: Verlauf des Sättigungsdampfdruckes  $p_{sat}$  von Wasserdampf als Funktion der Temperatur (oberes Teilbild). Die obere, durchgezogene Kurve gibt den Verlauf über unterkühltem Wasser, die untere, gepunktete Kurve über einer Eisoberfläche an. Im unteren Teilbild ist der Verlauf der Übersättigung von Wasserdampf bezüglich Eis aufgetragen. Differieren die Unterschiede knapp unter dem Tripelpunkt wenig, wird mit fallender Temperatur eine Übersättigung bis 50% (bei  $-47^\circ\text{C}$ ) aufgebaut. Nähere Erläuterungen dazu in Abschnitt 4.2.1.

Aggregation bezeichnet. Die dabei auftretenden Einflussgrößen werden im Abschnitt 2.5.4 ausführlicher vorgestellt, da die Wechselwirkung mit sehr viel kleineren Schwebeteilchen ähnlichen Gesetzen gehorcht. Dieses Verhalten ist qualitativ sehr gut bestimmt, eine quantitative Angabe lässt sich aber oft aufgrund der aerodynamisch komplizierten Gestalt von Eiskristallen und unbekannter Einflüsse (beispielsweise führt ein Kontakt nicht zwangsläufig zur Anhaftung) nur unter Verwendung von Vereinfachungen und idealer Annahmen abschätzen. In Abbildung 2.3.2 sind exemplarisch drei mikroskopische Aufnahmen für die Akkretion von Wassertröpfchen auf Eiskristallen gezeigt. Die teilweise hohlen Eisnadeln im linken Teilbild sind dabei nur eine der mannigfaltigen Erscheinungsformen atmosphärischen Eises, dessen Einflussfaktoren zwar bekannt sind, die genaue Nachzeichnung der gebildeten Formen jedoch nur ansatzweise möglich ist. Durch das nennenswerte Auftreten von Eiskristallen können auch alternative Entwicklungsketten gestartet werden. Beispielsweise kann das Zerbrechen primärer Kristalle weitere Eiskeime freisetzen [Hallett und Mossop, 1974] oder durch Turbulenz unterstütztes Reiben kann maßgeblich zur atmosphärischen Aufladung wie in Gewittern, beitragen (siehe Abschnitt 2.6).

In realen Wolken gibt es eine Vielzahl an Einflussgrößen, die diese Skizze der Wolkenentwicklung weit über den hier vorgestellten Rahmen spannen, wenn man bedenkt, dass auch chemische Komponenten der Luft und Schwebeteilchen den Prozess unterschiedlich stark beeinflussen können. Die im folgenden Abschnitt vorgestellten Gefriermechanismen nur für die Bildung troposphärischer Eiskristalle, lassen die vielfachen Verzweigungen der genannten Entwicklungsschritte erahnen. Das Anliegen aller durchgeführten Experimente war, neben der modellhaften Nachbildung des jeweiligen Prozessschrittes im Labormaßstab, eine Erweiterung der Einflussgrößen um die atmosphärische Ladung zu bewerten.

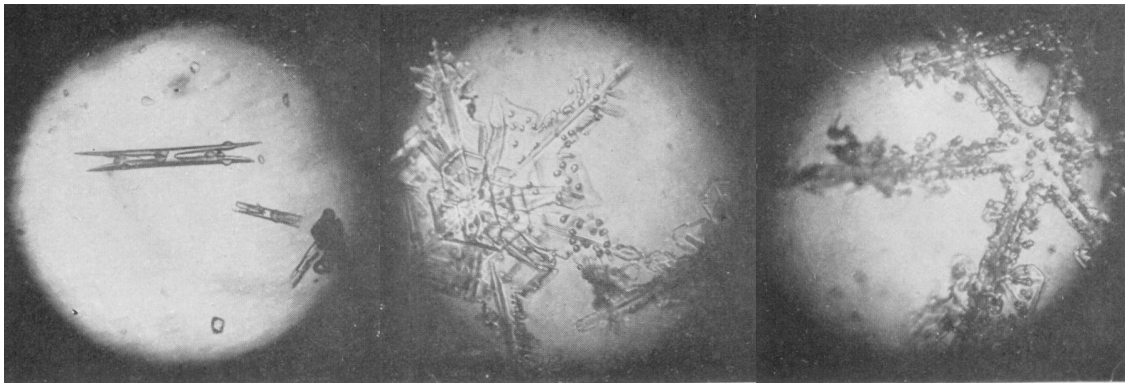


Abbildung 2.3.2: Mikroskopische Aufnahmen atmosphärischer Eispartikel mit aufgesammelten Wolkentröpfchen (bläschenartige Strukturen). Die Akkretion kann soweit fortschreiten, dass der ursprüngliche Sammler nicht mehr zu identifizieren ist und sich eine rundlich, verklebte Struktur bildet. Die Aufnahmen wurden bei 30facher Vergrößerung gewonnen, der Bildausschnitt ist wenige Millimeter groß. Aus Köhler [1921b].

## 2.4 Gefriermechanismen

Der Phasenübergang von flüssigem Wasser zu Eis bei ausreichend niedriger Temperatur, ist ein allseits bekanntes und vielerorts leicht zu beobachtendes Ereignis. Dennoch weichen gerade im Bereich der weniger gut zugänglichen Atmosphäre die Beobachtungen teilweise erheblich von den Voraussagen der Thermodynamik bzw. der klassischen Nukleationstheorie ab. Eine umfassende Diskussion ist in Pruppacher und Klett [1997] zusammengetragen, empfehlenswerte Zusammenfassungen zum aktuellen Verständnis und Stand der Forschung sind in Hale und Kulmala [2000] und Cantrell und Heymsfield [2005] zu finden.

Zwar liegt der Schmelzpunkt von Eis bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , der Umkehrprozess, das Gefrieren, geschieht jedoch aus kinetischen Gründen nicht zwangsläufig bei dieser Temperatur. Dieser metastabile Zustand heißt Unterkühlung und ist bei ausreichend reinem Wasser, wie es in der Atmosphäre zu finden ist, allgegenwärtig. Bereits 1912/13 konnte ALFRED WEGENER auf einer Grönlandexpedition per Lichtstreuung [sic] flüssige Wolkentropfen bei  $-34,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  nachweisen [Köhler, 1921a]. Weitere Dokumentationen von Wolkenuntersuchungen stammen von Sassen und Dodd [1988] ( $-37,2\text{ }^{\circ}\text{C}$  bei  $5\text{ }\mu\text{m}$ ) und Heymsfield und Miloshevich [1993] ( $-40,7\text{ }^{\circ}\text{C}$  bei  $3\text{ }\mu\text{m}$ ). Im Labormaßstab sind ebenfalls solche starken Unterkühlungen erzielt worden ( $-37,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  bei  $5\text{ }\mu\text{m}$  von DeMott und Rogers [1990]). In eigenen Experimenten konnten größere Tropfen von  $80\text{--}90\text{ }\mu\text{m}$  Durchmesser bei  $-35,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  für die Dauer von Minuten im flüssigen Zustand beobachtet werden. Wobei hierbei die Nachbildung der Atmosphäre und die akademische Fragestellung zur Natur des Wassers getrennt werden sollten, da beispielsweise auch Unterkühlungen bei  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  für  $0,2\text{ }\mu\text{m}$  große Tröpfchen [Hagen et al., 1981] oder bei  $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$  für Cluster aus etwa 5000 Wassermolekülen innerhalb von Sekundenbruchteilen [Huang und Bartell, 1995] im Labor untersucht wurden. Im vorliegenden Fall wird Unterkühlung nicht systematisch erforscht, sondern gilt als abzuwartende Vorstufe der Gefrierexperimente und natürliche Umgebungsbedingung für die Verdunstungsexperimente. Von Unterkühlung ist in diesem Text die Rede, wenn Tropfen unterhalb des Gefrierpunktes eine mit den menschlichen Sinnen erfassbare und nennenswerte Zeit im flüssigen Zustand verbleiben (in der Regel mindestens einige Sekunden).

Sicherlich wird eine hohe Unterkühlung seltener erreicht, doch ein Gefrieren nahe  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  ist ebensowenig zu verzeichnen. Für den Fall makroskopischer Wasseransammlungen hingegen, ist meistens die Forderung nach einem energiebarrieresenkenden Kristallisationskeim in Form von Schwebstoffen oder festen Phasengrenzen erfüllt.

Zur Vermeidung von Interpretationsfehlern empfiehlt sich die Unterteilung in homogene und heterogene Eisnukleation<sup>11</sup>. Während bei ersterer ausschließlich Flüssigwasser-Moleküle den kritischen Keim stellen, kann beim zweitgenannten Mechanismus das Gefrieren über *Fremdkeime* initiiert werden. Die Bezeichnung Fremdkeim klassifiziert dabei andere Substanzen (enthalten oder zugeführt) oder extern eingebrachte, bereits kristallisierte Eispartikel (Phasengrenzen). Die Unterscheidung der Wirkungsweisen von Fremdkeimen stellt eine weitere Einteilung der verschiedenen Gefriermechanismen dar. Abbildung 2.4.1 gibt einen Überblick mit schematischer Erklärung. Nach Vali [1985] werden die Gefriermechanismen folgendermaßen unterschieden<sup>12</sup>:

**Homogenes Gefrieren** (*homogeneous nucleation*): (Überbegriff) Die Eisbildung geschieht in der (unterkühlten) Flüssigphase *ohne* vorherige oder extern eingebrachte Phasengrenzen, nur aus der Struktur der Wassermoleküle (Cluster) heraus. Schematisch siehe Abbildung 2.4.1 [1], Erläuterungen in Abschnitt 2.4.2.

**Depositionsgefrieren** (*deposition nucleation*): (Überbegriff) Die Eisbildung geschieht in einer (übersättigten) Dampfumgebung bezüglich Eis. Dieser Vorgang überspringt einen Aggregatzustand, besitzt also keine weitere Entsprechung als die Umkehr durch Sublimation, schematisch siehe Abbildung 2.4.1 [2a].

**Nukleationsgefrieren** (*freezing nucleation*): (Überbegriff) Die Eisbildung findet in der (unterkühlten) Flüssigphase an einem heterogenen Keim statt (Erläuterungen in Abschnitt 2.4.3).

Mit den Unterteilungen:

**Kondensationsgefrieren** (*condensation freezing*): Die Eisbildung geschieht in einer (übersättigten) Dampfumgebung bezüglich Wasser. Das Wasser gefriert unmittelbar nach der (flüssigen) Kondensation. Dieser Vorgang wird durch die Umgebungsbedingung definiert, eine Abgrenzung gegenüber Depositionsgefrieren und Kondensation mit anschließendem Immersionsgefrieren während der Beobachtung ist schwer möglich. Aus diesem Grund und mangelnder Relevanz für diese Arbeit wird der Mechanismus hier einmalig erwähnt.

**Kontaktgefrieren** (*contact freezing*): Gefriervorgang eines unterkühlten Tröpfchens nach Kontaktierung oder Impaktion eines Aerosolpartikels (Abbildung 2.4.1 [2b]). Der zeitliche Ablauf sollte so schnell sein, dass man von „anschließend“ oder „darauffolgend“ sprechen kann. Eine Abgrenzung zum „Sammeln mit späterem Immersionsgefrieren [2d]“ ist mittels der durchgeführten Experimente möglich (s. u.). Für diesen Vorgang existiert kein Analogon für den Phasenübergang gasförmig→flüssig bzw. Kondensation<sup>13</sup>.

**Immersionsgefrieren** (*immersion freezing*): Gefrieren unterkühlten Wassers an einem suspendierten Fremdkeim (Schematischer Ablauf siehe Abbildung 2.4.1 [2c]). Dabei kann es vorkommen, dass das Wassertröpfchen auch an diesem Keim kondensiert ist oder das Partikel durch Impaktion ohne sofortiges Kontaktgefrieren in den Tropfen gelangte [2d]. Eine Abgrenzung über die hier erarbeitete Methode ist jedoch möglich (Abschnitt 5.2.3).

Allen Gefriermechanismen gleich ist die initiale Ausformung eines Eiskeims (auch Embryo) kritischer Größe, welcher im zeitlichen Mittel mehr Molekülanlagerungen als Diffusionsverluste aufweist. Ist dieser Zustand erreicht, wird die Energiebarriere überwunden und die

<sup>11</sup>Hierbei ist zu beachten, dass *Nukleation* die Ausbildung des kritischen Keims beschreibt, dennoch wird die Bezeichnung auch für die Kristallisation bzw. das Gefrieren synonym gebraucht.

<sup>12</sup>Die Systematik ist in englischer Sprache erstellt, eine eindeutige Übersetzung existiert nicht zwangsläufig, daher die zweisprachige Angabe.

<sup>13</sup>Beim Eintritt eines Schwebeteilchens in eine Zone übersättigten Dampfes (z. B.  $\alpha$ -Teilchen in einer Nebelkammer) wirkt dieses zwar als Keim, trifft aber auf keine Phasengrenze.

Unterkühlung durch rasches Kristallisieren abgebaut (erster Gefrierschritt  $\sim 0,1$  ms, s. u.). Während der energetisch günstigen Anordnung der Wassermoleküle in einem festen Gitter, wird die als latente Wärme gespeicherte Schmelzwärme von  $333,5 \text{ kJ/kg}^{14}$  frei. Während dieser Energiefreisetzung erwärmt sich das Eisgemenge bis auf  $0^\circ\text{C}$ . Dabei kann ein Teil der Wassermoleküle im flüssigen Zustand verbleiben bzw. nicht in das Kristallgitter eingebaut werden (bei  $-35^\circ\text{C}$  48 %). Durch die Wärmeabführung an die kältere Umgebung (als Grund der Unterkühlung) wird dieser Energieüberschuss abgebaut und letztendlich der gesamte Eisbrei in einen Festkörper überführt ( $\sim 150$  ms für  $70 \mu\text{m}$  großen Tropfen bei  $-35^\circ\text{C}$ ). Die genannten Zahlenwerte sind der Arbeit Anhalt [2001] entnommen, in welcher die Gefrierdynamik detailliert untersucht wurde. Prinzipiell ist das Gefrieren ein zeitabhängiger, stochastischer Prozess, sodass eine permanente Unterkühlung nicht aufrechterhalten werden kann.

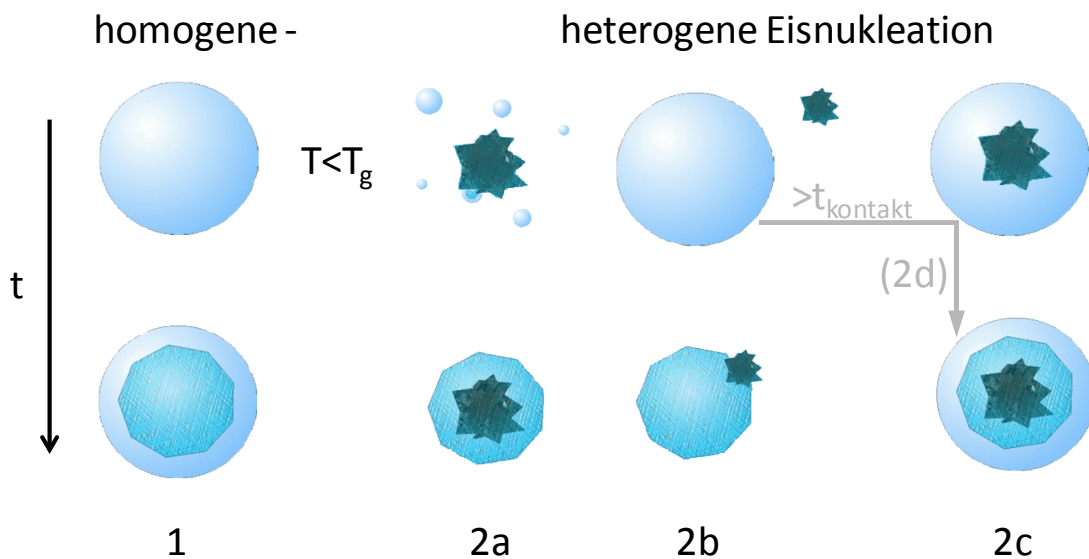


Abbildung 2.4.1: Überblick und Einteilung der häufigsten Gefriermechanismen. Gezeigt sind: 1) homogenes Gefrieren ausschließlich aufgrund der Molekülbewegung bzw. Cluster-Bildung, 2a) Kondensations-/Depositionsgefrieren aus der Gasphase auf einem kalten Keim, 2b) Kontaktgefrieren nach Impaktion eines Fremdkeimes auf den unterkühlten Tropfen und 2c) Immersionsgefrieren aufgrund eines eingeschlossenen Fremdkeimes. 2d) zeitliche Staffelung, bei der die Immersion durch einen nicht aktivierenden Kontakt mit einem heterogenen Keim hergestellt wird (präparativer Sonderfall „Impaktions-Immersionsgefrieren“, siehe Abschnitt 5.2.3). Die Temperatur der Ausgangstropfen ist unterhalb des Gefrierpunktes.

### 2.4.1 Unterkühlung als Vorstufe des Gefrierens

Werden wie im Fall der hier beschriebene Experimente, Wolkentropfen von Raumtemperatur innerhalb von Sekundenbruchteilen (Injektionsgeschwindigkeit  $\sim 1 \text{ m/s}$ ) in das unter  $-30^\circ\text{C}$  kalte Speichervolumen gebracht, ist aufgrund des geringen Wasservolumens (und damit verbundener geringer Keimbildungseffizienz) ein instantanes Gefrieren nach Temperaturengleich unwahrscheinlich. Ein  $70 \mu\text{m}$  großer Tropfen nimmt beispielsweise innerhalb maximal  $0,7 \text{ s}$  in seinem Zentrum die Umgebungstemperatur von  $-35^\circ\text{C}$  mit einer Differenz von  $0,01 \text{ K}$  an (Berechnung nach Stöckel [2001]). Die levitierten Tröpfchen befinden sich somit in einem metastabilen Zustand – der Unterkühlung, die vielfach bei abkühlenden Schmelzen beobachtet und beschrieben wurde. Die kinetische Energie der Wassermolekü-

<sup>14</sup>Diese Wärmemenge würde ebenfalls ausreichen, um das  $0^\circ\text{C}$  kalte Wasser auf  $81^\circ\text{C}$  zu erwärmen.

le ist dabei so stark abgesenkt, dass die oben erwähnten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen eine nennenswerte Lebensdauer besitzen. Die dadurch gebildeten Anhäufungen umfassen mit sinkender Temperatur eine steigende Zahl fixierter Wassermoleküle und erneuern sich verzögert, bei isothermen Bedingungen im gesamten verfügbaren Wasservolumen. Haben nun diese *binodalen Cluster* im zeitlichen Mittel eine kritische Größe überschritten, kann die Aktivierungsenergie zur Kristallisation aufgebracht werden und das Wasservolumen gefriert. Thermodynamisch sollte dies bei einer Temperatur von  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  bzw. infinitesimal darunter der Fall sein. Experimente und Beobachtungen zeigen jedoch ein Einsetzen der Kristallisation unter atmosphärischen Bedingungen erst bei Temperaturen einige Grad unterhalb des Gefrierpunktes. Generell sei aber betont, dass homogenes Gefrieren (da hier Betrachtung zur Stabilität der Wassermolekülcluster) als Endpunkt der Unterkühlung ein zufälliger Prozess ist und daher prinzipiell bei jeder Temperatur  $<0\text{ }^{\circ}\text{C}$  und beliebig verfügbarem Wasserreservoir auftreten kann. Für reale Messungen kommt aber die begrenzte Beobachtungsdauer zur Geltung. Die Bildung der Cluster kann durch Evaporationskühlung des levitierten Tropfens weiter unterstützt werden.

Die erste Ansammlung die kritische Größe erreicht, initiiert das Gefrieren und gilt somit als Eiskeim, ohne weiteren Einfluss ebenfalls vorhandener molekularer Strukturen. Damit wird deutlich, dass ein entsprechend großes Volumen unterkühlten Wassers die Wahrscheinlichkeit der kritischen Keimbildung unterstützt. Mit diesem Wissen können experimentelle Werte der Unterkühlung interpretiert werden. Ohne Angabe des verfügbaren Volumens (und des umgebenden Druckes) sind Vergleiche schwer möglich.

Für die im Rahmen dieser Arbeit eher uninteressanten Wolkentropfengrößen unter  $1\text{ }\mu\text{m}$  und Simulationsrechnungen<sup>15</sup> kulminieren die Unterkühlungstemperaturen bei Beobachtungsdauern weniger Sekunden und Atmosphärendruck etwa um  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Dies wird erklärbar durch die Größe des kritischen Keims bei diesen Temperaturen von  $0,3\text{ nm}$  bis  $0,9\text{ nm}$  bzw. wenigen zehn bis hundert Wassermolekülen [Kiselev, 2001]. In dieser Dimension können bereits Abweichungen der tetraedrischen Anordnung der Wassermoleküle (kein Kristallgitter, sondern thermisch beruhigte Ausbildung der Brückenbindungen), sogenannte Netzdefekte, energetische Vorzugsrichtungen festlegen oder als heterogener Eisembryo wirken [Sciortino et al., 1992]. Obwohl kein bestätigter oder belastbarer Zahlenwert bzw. eine fundamentale Definition angegeben wird, verdichten sich die Anzeichen, dass zumindest für die troposphärischen Bedingungen der spinodale Punkt bei Unterkühlungen von etwa  $40\text{-}45\text{ K}$  liegt [Speedy und Angell, 1976; Pruppacher, 1995]. Dieser kontrovers diskutierte Sachverhalt soll hier nicht weiter erörtert werden, jedoch mit dem Kommentar versehen sein, dass in unterkühlten Flüssigkeiten zwar einerseits mit fallender Temperatur die Nukleationswahrscheinlichkeit stark ansteigt bzw. die notwendige Keimgröße immer kleiner wird, im Gegensatz dazu aber zunehmende Viskosität und Freie Aktivierungsethalpie auch immer stärkere Hemmschwellen erzeugen, was im Zusammenwirken ein Minimum der Unterkühlungsdauer oder alternativ ein Maximum der Nukleationsrate herbeiführen könnte. Die thermodynamischen Untersuchungen<sup>16</sup> und anderweitige Simulationen werden dahingehend durch Natur- und Experimentbeobachtungen unterstützt.

### 2.4.2 Homogenes Gefrieren

Die homogene Nukleation gilt im Bezug auf die Mikrophysik der Wolken als markante Grenze. In bodennahen und damit schwebeteilchenreichen Schichten geschieht die Nukleation oftmals über die Absenkung der Aktivierungsenergie durch einen Fremdkeim, erst über der planetaren Grenzschicht, bei geringen Aerosolkonzentrationen, kann homogene Nukleation zur Wolken- und Niederschlagsbildung beitragen. Sind nun die Luftschichten

<sup>15</sup>Bei geringer Ensemblegröße kann von der direkten Nachbildung eines exemplarischen Keims ausgegangen werden.

<sup>16</sup>Hierbei ist allerdings darauf zu achten, dass die Eiskeimgröße oftmals aus Grenzwertbetrachtungen und Extrapolationen der temperaturabhängigen homogenen Nukleationsrate bestimmt wird, unter der Annahme konstanter Steigung.



dermaßen partikelfrei bzw. rein, dass keine nennenswerten Auswirkungen von Fremdkeimen auftreten, können Wassertröpfchen stark unterkühlt vorliegen. Im unterkühlten Zustand bilden sich im Wasservolumen aus zufälligen Fluktuationen in Temperatur und Dichte örtlich begrenzte Molekülanhäufungen (Cluster), die ab einer kritischen Größe im Mittel nicht mehr zerfallen und als Ausgangspunkt der Kristallisation des gesamten Tröpfchens dienen. Eine vollständige Herleitung und Diskussion dieses Phänomens findet man in Pruppacher und Klett [1997] und Stöckel [2001], wobei die Grundlagen bis auf Arbeiten der Pioniere der physikalischen Chemie WILLARD GIBBS (1839-1903), BAKHUIS ROOZEBOOM (1854-1907) und WILHELM OSTWALD (1853-1932) zurückgehen. Weitere Entwicklung erfuhr die Beschreibung der skizzierten Vorgänge durch MAX VOLMER (1885-1965) und A. WEBER sowie YAKOV ZELDOVICH (1914-1987). Zur Herleitung der Beschreibung der Nukleation (sowohl gasförmig→flüssig als auch flüssig→fest) kann man von der Freien Bildungsenthalpie  $G_n$  eines Clusters aus  $n$  Molekülen ausgehen und letztendlich finden:

$$\Delta G_{fl \rightarrow s} = n_m(\mu_E - \mu_{fl}) + \sigma_{fl,s} A_c \quad (2.4.1)$$

Hierbei ist  $\Delta G_{fl \rightarrow s}$  die Änderung der freien Enthalpie (spontaner Ablauf einer Reaktion, wenn  $\Delta G < 0$ ),  $n_m$  die Zahl der im kondensierten Gebilde enthaltenen Moleküle,  $\mu_E$  das chemische Potenzial eines Moleküls in der unendlich ausgedehnten homogenen Eisphase,  $\mu_{fl}$  das chemische Potenzial eines Moleküls der unendlich ausgedehnten homogenen flüssigen Phase sowie der Oberfläche  $A_c$  des entstehenden Eiskeims und der Oberflächenspannung  $\sigma_{fl,s}$  zwischen der Phasengrenze. Dabei stehen die zwei enthaltenen Summanden in Konkurrenz: Bei der Bildung der thermodynamisch stabilen Phase im Clustervolumen (repräsentiert durch die Differenz der jeweiligen chemischen Potenziale eines Moleküls in Flüssig- und Eisphase) wird Energie frei. Zur Ausformung der Grenzfläche des Clusters muss Energie aufgewendet werden (unter Voraussetzung der Gültigkeit makroskopischer Größen wie beispielsweise der Oberflächenspannung). Gleichung 2.4.1 ist eine Funktion der Keimgröße  $d_c$ , repräsentiert durch die Anzahl enthaltener Moleküle  $n_m$ :

$$n_m = \frac{\pi d_c^3 \rho_E N_A}{6 M_w} \quad (2.4.2)$$

mit den Variablen der Dichte des Eises  $\rho_E$ , der Avogadro-Konstante<sup>17</sup>  $N_A$  und der molaren Masse des Wassermoleküls  $M_w$ . Unterzieht man nun Gleichung 2.4.1 mit Erweiterung durch Gleichung 2.4.2 einer Extremwertbetrachtung  $\partial \Delta G / \partial d_c = 0$ , kann man die kritische Mindestkeimgröße bestimmen, ab welcher der Nukleus nicht mehr zerfällt und weiterwächst – an dieser Stelle wird  $\Delta G_{fl \rightarrow s}$  in  $\Delta G_{krit}$  überführt. Die Substitution der beiden chemischen Potenziale in der Formulierung liefert die *Thomson-Gleichung* (bzw. Kelvin-Effekt, siehe auch Abschnitt 4.2.1). Damit wird deutlich, dass auch zur Bildung des Eiskeimes eine sehr starke Übersättigung notwendig ist und die homogene Nukleation prinzipiell der energetisch ungünstigste und damit letztmögliche Mechanismus ist.

Die Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichtes durch VOLMER und WEBER in einer Veröffentlichung von 1926, welche die Anwendung der Boltzmannstatistik<sup>18</sup> zur Beschreibung der Clustergrößen- und -mengenverteilung erlaubte, wurde 1942 durch ZELDOVICH anhand von Widersprüchen negiert [Roedel, 2000]. Unter der Annahme sphärischer Keime und Beachtung der Kritikpunkte entwickelte er eine alternative Beschreibung, welche durch eine Erweiterung der ursprünglichen Idee (*Zeldovich-Faktor*, siehe Pruppacher und Klett [1997]) zu einer Ratengleichung erster Ordnung, ähnlich der *Arrhenius-Gleichung*<sup>19</sup>, führt:

$$J = J_0 e^{-\frac{\Delta G_{krit}}{kT}} \quad (2.4.3)$$

Hierbei ist  $\Delta G_{krit}$  die zu überwindende Energiebarriere, welche im Gegensatz zur Nukleati-

<sup>17</sup>Nach AMEDEO AVOGADRO, CONTE DI QUAREGNA E CERRETO (1776-1856)

<sup>18</sup>Nach LUDWIG BOLTZMANN (1844-1906)

<sup>19</sup>Nach SVANTE ARRHENIUS (1859-1927)

on aus der Gasphase auch noch die Überwindung der Molekülorientierungen innerhalb des dichteren, flüssigen Ensembles enthält (vgl. Gleichung 2.4.1),  $k$  die Boltzmannkonstante und  $T$  die vorherrschende Temperatur. Der Vorfaktor  $J_0$  (siehe dazu eines der eingangs erwähnten Standardwerke) ist proportional zur Oberflächenenergie zwischen unterkühlter Flüssigkeit und Eiskeim sowie dem Diffusionsfluss von Wassermolekülen hin zum Eiskeim. Nach Stöckel [2001] interpretiert sich  $J_0$  als Frequenz von Stößen pro Volumen, von denen nur der durch die Exponentialfunktion als Aktivierungsterm gegebene Bruchteil tatsächlich zum Einbau eines Moleküls in den Eiskristall führt. Die Gültigkeit des Ausdrucks 2.4.3 ist bei moderaten Unterkühlungen ( $<35$  K) in vielen Experimenten bestätigt [Roedel, 2000; Cantrell und Heymsfield, 2005]. Erst bei hohen Unterkühlungen ( $>40$  K) unterschätzt die Rechnung jedoch die experimentellen Ergebnisse um Größenordnungen. Dies bedeutet, dass die tatsächliche Aktivierungsenthalpie kleiner ist als die Aktivierungsenergie zur Diffusion individueller Wassermoleküle. Ein Grund dafür kann in der hochgeordneten Struktur des Wassers mit seinen Wasserstoffbrückenbindungen gesucht werden. Entgegen der Annahme der klassischen Nukleationstheorie, dass einzelne Moleküle die Energiebarriere überwinden bzw. ihre elektrostatische Bindung zu den Nachbarmolekülen verlassen, um als Monomer dem Eiskeim zugeführt und eingebaut zu werden, scheinen bei den hohen Unterkühlungen ganze Molekülverbände die Phasengrenze zu übertreten, was durch die im Inneren dieser Subcluster oder Baugruppen intakt erhaltenen Wasserstoffbrückenbindungen die insgesamt aufzubringende Energie reduziert (nach Stöckel [2001]).

### Statistische Beschreibung

Zur experimentellen Bestimmung der Nukleationsrate oder mittleren Gefrierzeit  $\tau$  genügt es nicht, ein Gefrierereignis bei bekannter Temperatur und gemessener Unterkühlungsdauer zu beobachten, da wie erwähnt das homogene Gefrieren ein stochastischer Prozess ist. Aus diesem Grund können gesicherte Aussagen nur nach Untersuchung einer ausreichend großen Menge von Gefrierereignissen getroffen werden. Dabei ist es unerheblich, ob ein Tropfenensemble Element für Element oder in seiner Gänze betrachtet wird (insofern bei der zeitgleichen Untersuchung aller Tropfen repräsentative Verteilungen der Gefrierzeiten ermittelbar sind). Die historisch etablierte Art der Untersuchung stellt eben die Beobachtung eines ganzen Ensembles dar, erstmals beschrieben in Dufour [1862] bei der Abkühlung einer Emulsion von Wassertröpfchen in einem Ölgemisch gleicher Dichte. Mit dem Aufkommen präziserer Zeitmessung und visualisierender Technik wurde das Tropfenensemble auf eine kühlbare hydrophobe Platte aufgebracht und in Draufsicht beobachtet. Bei den hier beschriebenen Experimenten kann im Gegensatz dazu jeweils nur ein Wolkentropfen beobachtet und die Gefrierzeit gemessen werden. Daher wird durch eine große Anzahl an Wiederholungen mit (im Rahmen der Reproduzierbarkeit) identischen Tröpfchen, das Verhalten des gesamten Ensembles nacheinander dargestellt. Die statistische Beschreibung vom Erstarren der vielen identischen Tropfenvolumen, die sukzessive immer wieder der Unterkühlung ausgesetzt werden, lässt sich wie in Gleichung 2.4.4 formulieren. Die Randbedingungen sind konstante Temperatur (erfüllt bei den durchgeführten *Temperatursprung*-Experimenten) und Bildung des Embryos innerhalb des Tropfenvolumens [Duft und Leisner, 2004a]. Über den oben genannten (volumenproportionalen) Nukleationsratenkoeffizienten<sup>20</sup>  $J_V$  [ $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ ] wird in einem Ensemble von flüssigen Tröpfchen  $N_u$  des konstanten Volumens  $V_d$ , innerhalb des Zeitintervalles  $dt$ , der Anteil der gefrorenen Tropfen  $dN_f$  gebildet:

$$dN_f = N_u V_d J_V(T) dt \quad (2.4.4)$$

Weil die Bildung gefrorener Tropfen gleichzeitig eine Verarmung an flüssigen Tropfen darstellt, gilt weiterhin  $dN_f = -dN_u$ . Geht man nun von einer Gesamttröpfchenzahl  $N_0$  zum Start-

<sup>20</sup>Obwohl nicht exakt, hat sich der gebräuchlichere Ausdruck *Nukleationsrate* für  $J$  etabliert. Wirkliche Nukleationsraten werden im Abschnitt 5.2.3 im Rahmen der heterogenen Nukleation verwendet.

zeitpunkt  $t=0$  (flüssig) aus und der davon flüssig verbliebenen Anzahl  $N_u$  zum Zeitpunkt  $t$ , dann ergibt die Integration von Gleichung 2.4.4:

$$N_u = N_0 e^{-J_V(T)V_d t} \quad (2.4.5)$$

oder durch die Überlegung, dass die Gesamtmenge aller Tropfen  $N_0$  aus den Teilmengen der jeweils flüssigen und gefrorenen  $N_0=N_u+N_f$  gebildet wird:

$$N_f = N_0(1 - e^{-J_V(T)V_d t}) \quad (2.4.6)$$

Bei dieser Art der Betrachtung ist es unerheblich, ob das flüssige Tropfenensemble  $N_0$  vom Startzeitpunkt an in gefrorene Tröpfchen  $N_f$  „zerfällt“<sup>21</sup>, oder, ob zeitlich nacheinander abfolgende Gefriervorgänge nach ihrer Unterkühlungszeit sortiert und im Nachhinein als zerfallendes Ensemble angesehen werden. Insofern die Randbedingungen erfüllt sind, kann aus dem Anstieg des zeitlichen Verlaufes der Ensembleumwandlung die Zerfallskonstante  $\lambda=J_V(T)V$  und daraus bei bekanntem Tropfenvolumen die Nukleationsrate bei der vorherrschenden Temperatur experimentell bestimmt werden. Weiterhin kann mit der *mittleren Verweildauer bis zur Nukleation*  $\tau(T)$  ein intuitiver Vergleichsparameter bzw. ein Maß für die Unterkühlungszeit<sup>22</sup> angegeben werden. Innerhalb der Forschergemeinschaft hat sich auch das Verhältnis  $N_f/N_0$  als Vergleichswert *Gefrierwahrscheinlichkeit* oder *ratio frozen*  $f_i$  etabliert.

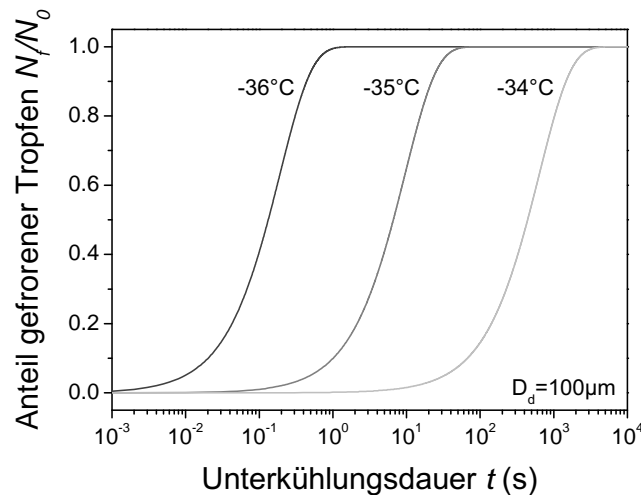


Abbildung 2.4.2: Gefrierdynamik eines Ensembles 100  $\mu\text{m}$  großer Wolkentropfen bei drei verschiedenen Umgebungstemperaturen. Die verwendeten homogenen Nukleationsraten  $J$  entstammen aus Pruppacher [1995] und wurden analog Gleichung 2.4.3 aus der klassischen Nukleationstheorie erzeugt.

Die Nukleationsrate  $J$  ist eine extrem steile Funktion der Temperatur oder Übersättigung, sodass man bei Erreichen einer *kritischen* Übersättigung bzw. Keimgröße durchaus von „spontanem oder schlagartigem“ Einsetzen der Nukleation sprechen kann. Eine Vorstellung davon kann aus Abbildung 2.4.2 gewonnen werden, aufgetragen sind der relative Anteil gefrorener Tropfen (Durchmesser  $D_d=100\ \mu\text{m}$ ) als Funktion der Zeit (im unterkühlten Zustand) für drei repräsentative Temperaturen. Wechselwirkungen der Ensembletropfen untereinander, wie beispielsweise die Konkurrenz um Wasserdampf, sind ausgeschlossen. Während bei einer Umgebungstemperatur von  $-34\ ^\circ\text{C}$  die Hälfte des Ensembles nach einer mittleren Dauer von 441s gefroren ist ( $J=3\cdot 10^3\ \text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ ), dauert dies bei  $-35\ ^\circ\text{C}$  nur noch 6,6s ( $J=2\cdot 10^5\ \text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ ) und bei  $-36\ ^\circ\text{C}$  etwa 0,1s ( $J=1\cdot 10^7\ \text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ ). Die zugrundeliegen-

<sup>21</sup>Der Sachverhalt kann analog dem radioaktiven Kernzerfall betrachtet werden.

<sup>22</sup>Die Halbwertszeit würde sich analog dem Zerfallsgesetz daraus bestimmen lassen.

den Nukleationsratenkoeffizienten sind Pruppacher [1995] entnommen und decken sich im Rahmen der Genauigkeit mit eigenen experimentellen Erkenntnissen ( $J=1,3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  bei  $-35,2^\circ\text{C}$ , siehe unten). Für die homogenen Gefrierexperimente mit  $100 \mu\text{m}$  großen Tropfen empfiehlt sich daher, aus Gründen des Zeitaufwandes bei gleichzeitig ausreichender Beobachtungsgenauigkeit, eine Umgebungstemperatur um  $-35^\circ\text{C}$ . Der hier erläuterte Mechanismus wurde in dem in Kapitel 4.1 vorgestellten Experiment zum ladungsabhängigen Gefrieren genutzt bzw. untersucht. Er tritt in hohen Quellwolken außerhalb der Grenzschicht und Eis- bzw. Zirruswolken auf.

### 2.4.3 Heterogene Eisnukleation

Im vorhergehenden Abschnitt wurde das Gefrieren des Wassers ohne Fremdkeim betrachtet. In den unteren und wärmeren Schichten der Troposphäre, welche besonders mit Schwebteilchen vieler Größenklassen und Zusammensetzungen durchsetzt sind, ist es viel wahrscheinlicher, dass Tropfen heterogen kondensieren und kristallisieren [Cantrell und Heymsfield, 2005]. Die Vielfaltigkeit der Keime erschwert dabei eine einfache Klassifikation und Parametrisierung [Hoose und Möhler, 2012]. Generell kann man sagen, dass eine Mindestgröße des heterogenen Partikels erreicht werden muss, damit dieses als Nukleationskeim wirkt [Vali, 1966; Cacciuto et al., 2004]. Gleichzeitig unterscheiden sich die Mindestgrößen nach Art und Potenz der Aerosole. Für die im Folgenden ausschließlich betrachtete Eisbildung gelten weitere Einschränkungen, da der zugrundeliegende Vorgang gegenwärtig als noch nicht zweifelsfrei geklärt gilt [Cantrell und Heymsfield, 2005]. Zwar lassen sich viele Beobachtungen mit den jeweils postulierten Mechanismen erklären, aber eine umfassende Beschreibung liegt derzeit nicht vor. Als Eigenschaften von Eiskeimen konnten bisher identifiziert werden:

- nennenswerte Benetzbarkeit mit Wasser,
- Mindestgröße zur Reduktion der zu überwindenden Oberflächenenergie und ggf. Erhöhung der wirksamen Fläche bei Nukleationszentren,
- chemische bzw. kristallografische Ähnlichkeit mit der Struktur von Wassereis,
- geringe Löslichkeit, um Strukturbedingung zu erfüllen und Gefriertemperatur nicht abzusenken.

Wobei diese Kriterien nicht dogmatisch interpretiert werden sollten, wie man am Beispiel des letztgenannten Punktes sehen kann, welcher durch aktuelle Forschungen revidiert und eingeschränkt werden muss [Wise et al., 2011]. Eine weitere Einschränkung ist der Arbeit von Shaw et al. [2005] zu entnehmen; dass die Positionierung des Eiskeimes im Flüssigkeitsvolumen die Aktivierungsschwelle weniger stark absenkt als bei Kontakt mit der Flüssigkeitsoberfläche. Nach Untersuchungen von Durant und Shaw [2005] kann die Kontaktnukleation auch von der flüssigen Innenseite der Phasengrenzfläche wirken und ist dabei ebenfalls bei wärmeren Temperaturen aktiviert als das Immersionsgefrieren.

Ausgehend von der energetischen Betrachtung des Vorganges, kann man analog der homogenen Nukleation eine Ratengleichung bzw. Energiebilanz erstellen, welche ausdrückt, dass durch Keime zwar die Eisbildung gefördert, das zufällige Gefrierenverhalten aber nicht von spezifischen Eiskeimen abhängt (*stochastische Hypothese*, getragen von einer breiten Autorenschaft, siehe [Dufour und Defay, 1963]). Ein zweiter Ansatz wurde Mitte der 50er Jahre des 20sten Jahrhunderts von LEVINE (1950), LANGHAM und MASON (1958) vorgestellt. Hierbei wird der Nukleationsprozess von einer spezifischen Eigenschaft des Keims ausgemacht, was sich in einer individuellen Aktivierungstemperatur äußert (*singuläre Hypothese*). Beide Hypothesen werden von jeweils geeigneten Experimenten unterstützt. Aufgrund des überlappenden Fehlerintervalls kann keine eindeutige Unterscheidung vorgenommen werden [Cantrell und Heymsfield, 2005]. In ihrer aktuellen Studie zeigen Niedermeier

et al. [2011], dass singuläres Verhalten als Sonderfall der stochastischen Hypothese beschrieben werden kann bzw. in diesem enthalten ist. Allerdings ist ein Experiment hervorzuheben, dessen Resultat nicht durch die singuläre Hypothese erklärt werden kann: Zyklisch durchgeführte Eisnukleationsexperimente zeigen ab dem zweiten Durchlauf eine veränderte Aktivierungstemperatur [Fukuta, 1975b; Vali, 2008]. Die gängige Interpretation geht davon aus, dass in Kavitäten oder Kristallstufen eisähnliche Strukturen erhalten bleiben oder es beim ersten Gefrieren zu einem Umordnen bzw. Aktivieren bisher passiver Zonen oder Mechanismen kommt. Dieser Effekt kann auch bei langkettigen Alkoholen als Embryo beobachtet werden, wobei hier von einer Wasserstoffbrücken-gebundenen Wassermolekülschicht auf dem organischen Substrat als Vermittler ausgegangen wird [Seeley und Seidler, 2001]. Die Möglichkeit solche „Erinnerungseffekte“, beispielsweise durch Überschreitung von Grenztemperaturen, zu schalten, zeigt eine Facette der enormen Vielfalt an Eigenschaften potenzieller Eiskeime. Auch aus diesem Grund ist eine einheitliche Beschreibung schwierig.

Die gegenwärtig akzeptierte Verständigungsgrundlage ist, den Ort und die Eigenschaft der initialen Eisbildung auf dem Keim als *active site* (nach Fletcher [1970]) zu bezeichnen [Lüönd et al., 2010]. Dabei bleibt eine reale Größeninformation oder der Wirkmechanismus offen. Einzig die vorherrschende Temperatur aktiviert diese Nukleationszentren und lässt einen Kondensationskeim auch als möglichen Eiskeim wirken. Man kann sich überlegen, dass die entscheidende Eigenschaft dieser *active sites* darin zu finden ist, dass bei vorherrschender Unterkühlung die angrenzenden Wassermoleküle in eine eisähnliche Orientierung gebracht werden. Wodurch dies geschieht bleibt bei einigen Substanzen derzeit im Verborgenen. Eindeutig ist diese Fragestellung für Eispartikel und Silberjodidteilchen (AgI) zu beantworten, weil bei diesen Substanzen hohe (bei Eis identische) Übereinstimmung mit der Kristallstruktur der gebildeten Phase vorherrscht (Gitterkonstanten Eis: 0,452 nm und 0,736 nm; Gitterkonstanten AgI: 0,458 nm und 0,749 nm). Auch das nukleationsbegünstigende Aluminiumsilikat Kaolinit ( $\text{Al}_4[(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ ) erfüllt diese Eigenschaft mit den Gitterkonstanten 0,516 nm und 0,735 nm bei hinreichend tiefer Temperatur [Roedel, 2000]. Doch bereits 1950 konnte eine ähnliche Eiskeimfähigkeit für Partikel unterschiedlichster kristallografischer Struktur gezeigt werden [Rau 1950].

Für Makromoleküle wie Proteine, polare Kristalle und aliphatische Alkohole kann die äußere Ladungsdichte Wassermoleküle orientieren oder über Wasserstoffbrücken binden [Lee et al., 1995; Seeley und Seidler, 2001]. Aus dieser ersten geordneten Schicht wächst dann unter Fortsetzung als Gitter das Eis [Gavish et al., 1992]. Diese Erklärung lässt sich auch auf AgI-Oberflächen aufgrund deren polarer Orientierung anwenden (siehe Abschnitt 4.1.1). Sollte man ein mechanisches Analogon formulieren müssen, dann bildet das Nukleationszentrum eine periodische Topografie (wie auch immer hervorgerufen, z. B. durch ein Netz, Vertiefungen oder Magnetismus), in welche problemlos Kugeln (Moleküle), in einem Abstand der das Aufschichten einer weiteren Lage erlaubt, angeordnet werden können (Gründung eines Melonenstapels auf dem Markt).

Unabhängig von der Frage nach dem thermodynamischen Gleichgewicht bei der Ausbildung kritischer Keime<sup>23</sup>, kann die energetische Betrachtung aber ähnlich der der homogenen Nukleation erfolgen (vgl. Gleichung 2.4.3). Als Einschränkung gilt jedoch, dass die aufzubringende Aktivierungsenthalpie  $\Delta G_{krit}$  nun zu den beiden Anteilen der Phasengrenzenbildung und der „Austrittsarbeit“ aus dem Molekülverbund, einen Einfluss der (als eben angenommenen) Grenzfläche des heterogenen Embryos zur Umgebung enthält. Gleichung 2.4.1 erweitert sich nach Pruppacher und Klett [1997] damit um den Term  $-\cos\varphi A_g\sigma_{fl,s}$  mit dem Grenzwinkel  $\varphi$  (vergleiche Abbildung 2.4.3), der Projektionsfläche des Eiskeims auf dem Partikel  $A_g$  und der Phasenflächenspannung  $\sigma_{fl,s}$  an diesem Übergang zu:

$$\Delta G_{fl \rightarrow s} = n_m(\mu_E - \mu_{fl}) + \sigma_{fl,s}A_c - \cos\varphi\sigma_{fl,s}A_g \quad (2.4.7)$$

<sup>23</sup>ZELDOVICH-Korrektur der Beschreibung von VOLMER und WEBER, siehe Abschnitt 2.4.2

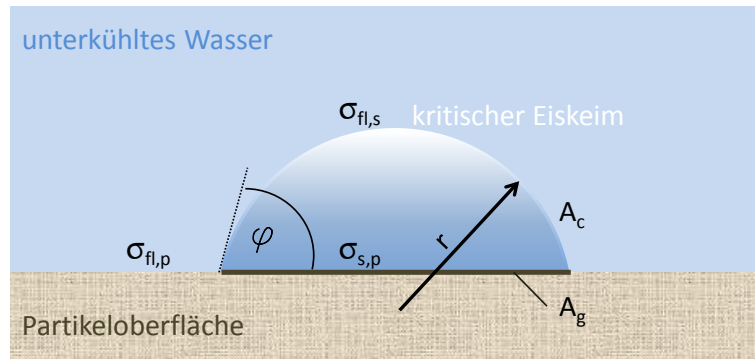


Abbildung 2.4.3: Idealisierte Ausbildung eines kugelkappenförmigen kritischen Keims an der Oberfläche eines in unterkühltem Wasser suspendierten Partikels (Immersionsgefrieren).  $A_c$  beschreibt die Oberfläche zum umgebenden Wasser und  $A_g$  die Grundfläche auf dem Partikel,  $\varphi$  den Kontaktwinkel und  $\sigma$  die jeweilige Phasengrenzspannung.

Dabei ist jedoch zu beachten, dass der kritische Eiskeim hier kaum kugelförmig auftritt wie beim homogenen Gefrieren (Gleichung 2.4.1). Die Anzahl enthaltener Moleküle  $n_m$  und die Oberfläche des Keims zur Flüssigwasserseite  $A_c$  müssen dementsprechend der Kugelkappe angepasst werden. Der auch *Kontaktwinkel* genannte Grenzwinkel  $\varphi$  wird in der Forschungsgemeinschaft als Vergleichswert für die Eiskeimfähigkeiten unterschiedlicher Partikel und deren Substanz herangezogen. Es gilt:

$$\cos \varphi = m = \frac{(\sigma_{fl,p} - \sigma_{s,p})}{\sigma_{fl,s}} \quad (2.4.8)$$

Wobei die Phasengrenzspannungen  $\sigma_{fl,p}$  (Wasser/Partikel),  $\sigma_{s,p}$  (Eis/Partikel) und  $\sigma_{fl,s}$  (Wasser/Eis) je nach Umgebungsbedingungen gewählt sind. Der in Abbildung 2.4.3 gezeigte Zustand gilt für das Immersionsgefrieren (siehe unten); um beispielsweise Depositionsgefrieren zu beschreiben ist  $\sigma_{fl,p}$  (Wasser/Partikel) durch  $\sigma_{g,p}$  (Gas/Partikel) zu ersetzen.

Identisch der homogenen Eiskernbildung kann durch Extremwertbetrachtung der Aktivierungsenthalpie ebenfalls die kritische Keimgröße  $d_c$  angegeben werden (ab welchem der Eiskeim im Mittel nicht mehr zerfällt sondern weiter anwächst, erster Term in Gleichung 2.4.9). Daraus ergibt sich die kritische heterogene Keimbildungsenthalpie  $\Delta G_{krit}$  zu:

$$\Delta G_{krit,het} = \left( \frac{4M_w \sigma_{fl,s}}{\rho_E R T \ln S_{\ddot{u}}} \right)^2 \cdot \frac{1}{3} \pi \sigma_{fl,s} \cdot f(m, x) \quad (2.4.9)$$

mit den Variablen  $M_w$  als molarer Masse des Wassermoleküls, der Dichte von Eis  $\rho_E$ , der universellen Gaskonstante  $R$  und  $T$  als Temperatur.  $S_{\ddot{u}}$  gibt das Übersättigungsverhältnis gegenüber einer Eisoberfläche an (siehe Gleichung 2.2.2). Der Geometriefaktor  $f(m, x)$  ist eine Funktion der Kompatibilität  $m$  zwischen Eis und Partikelgefüge (ausgedrückt durch den Kosinus des Kontaktwinkels, siehe Gleichung 2.4.8) sowie dem Verhältnis  $x$  von Partikelgröße zum Durchmesser des sphärischen Eisembryos. Unter der gerechtfertigten Annahme eines sehr viel größeren Substratpartikels berechnet er sich durch:

$$f(m) = \frac{1}{4}(m^3 - 3m + 2) \quad (2.4.10)$$

Der Geometriefaktor  $f(m)$  kann gemäß des Wertebereichs der Kosinusfunktion  $[-1,1]$  zwischen vollständiger Benetzung  $f(\cos 0^\circ) = 0$  und Abperlen  $f(\cos 180^\circ) = 1$  des Eiskeims auf dem Partikel variieren.

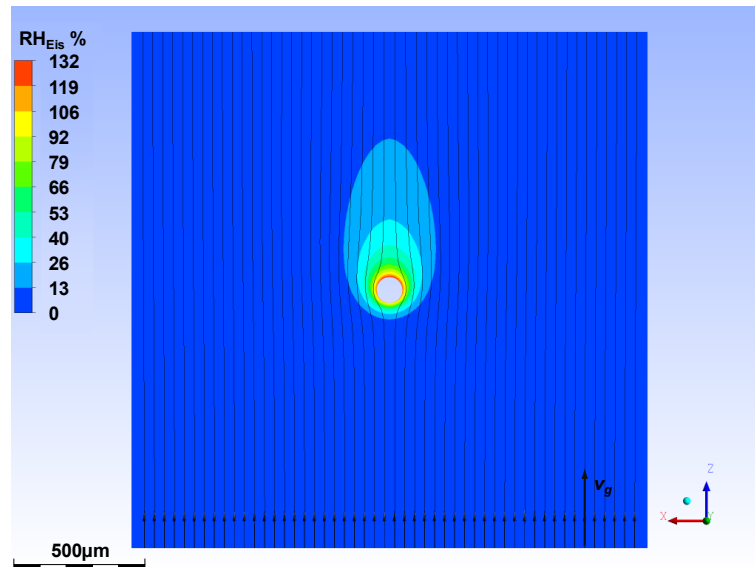


Abbildung 2.4.4: Simulation der Wasserdampfkonzentration (farbige Flächen) um einen verdunstenden Mikrotropfen in einem laminaren Gasstrom [nach Duft, 2011a]. Man beachte, dass nach Battler et al. [1982] ein Großteil der gesammelten Partikel die geladene Tropfenoberfläche auf der Leeseite erreicht.

Die heterogene Nukleationsrate  $J_{het}$  bestimmt sich mit Einsetzen von Gleichung 2.4.7 in Gleichung 2.4.3. Kann sie experimentell ermittelt werden, lässt sich durch Umkehr dieser Herleitung der Kontaktwinkel als Materialeigenschaft der Partikelsubstanz angeben. Beispielsweise beträgt er für das gut eiskeimfähige Kaolinit als Funktion der Temperatur maximal  $10^\circ$  im Depositionsgefriermodus [Eastwood et al., 2008], für Dieselruß  $28^\circ$  [Möhler et al., 2005]. Diese Werte ändern sich für das Immersionsgefrieren durch die Grenzfläche  $\sigma_{fl,p}$  zu  $>50^\circ$  für Kaolinit [Murray et al., 2011] und ebenfalls circa  $50^\circ$  für Ruß [DeMott, 1990]. Den höchsten Wert für unter atmosphärischen Gesichtspunkten durchgeführte Experimente erreicht Mineralstaub der Hämatit( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )-Korund( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )-Gruppe mit Kontaktwinkeln von  $90^\circ$  bis  $150^\circ$  beim Immersionsgefrieren [Hung et al., 2003; Chen et al., 2008].

Eine Beachtung gebührt weiterhin dem von Cooper [1974] vorgeschlagenen Effekt, der Reduktion des Kontakgefrierens auf ein schnelles Depositionsgefrieren (Abbildung 2.4.1 [2a]) während der Annäherung des Eiskeimes. Voraussetzung dafür ist, dass der Kontaktnukleationskeim ebenfalls einen potenten Depositions-Eiskeim darstellt. Verdunstet ein unterkühlter Wolkentropfen, was im vorliegenden Fall sicher beobachtet wird, bildet sich über seiner Oberfläche ein Wasserdampf-Konzentrationsgradient. Selbst bei einer Relativbewegung der umgebenden Atmosphäre wird dieser Bereich durch die begrenzte Diffusionsgeschwindigkeit und den permanenten Ausgleich durch neu verdunstende Wasserdampfmoleküle aufrechterhalten. Während der Annäherung des Aerosolpartikels an die Tropfenoberfläche durchfliegt dieses den Bereich erhöhter Wasserdampfkonzentration und kann bei ausreichender Eiskeimeffizienz an seiner Oberfläche Eis aus der Gasphase bilden (Depositionsaktivierung). Trifft das aktivierte Partikel nun auf die Oberfläche des unterkühlten Wolkentropfens, wirken die gebildeten Eisinseln als ideale Nukleationskeime. In diesem Fall würde mit Kontaktnukleationsexperimenten nur die Anzahldichte hochaktiver<sup>24</sup> Depositionsgefrierkeime vermessen werden. Diese Erklärung ist bereits seit ihrer Veröffentlichung umstritten [Fukuta, 1975a; Cooper, 1975]. Simulationen in der Arbeitsgruppe zeigen die geringe Ausbreitung der Verdunstungszone bei einem angeströmten Wolkentropfen ( $v_g \leq 1 \text{ m/s}$ ), wie in Abbildung 2.4.4 zu sehen, was diese Hypothese mindestens für kurze

<sup>24</sup>Die Eisbildungszeit ist aufgrund der geringen Abmessungen und der Annäherungsgeschwindigkeit in der Größenordnung einer Millisekunde.

Annäherungs- bzw. Impaktionszeiten in Frage stellt.

Die oben beschriebenen Mechanismen der heterogenen Eisnukleation sind in der niedrigen Atmosphäre allgegenwärtig. Der Übergang zwischen den einzelnen Formen ist fließend, wobei ein entsprechendes Angebot an eiskeimfähigen Partikeln vorhanden sein muss<sup>25</sup>. Besonders ausgeprägt sind die heterogenen Gefriermechanismen innerhalb kalter Umgebungen der planetaren Grenzschicht, stark partikelbelasteter Luftmassen und Gewittern bzw. heftig konvektiven Zellen anzutreffen [Beard, 1992; Li und Min, 2010].

## 2.5 Atmosphärische Aerosole

### 2.5.1 Überblick

Die vorangehenden Abschnitte zeigen isoliert die wichtigsten Effekte zur Wolkenbildung und -wandlung. Man kann sich allein durch Naturbeobachtungen schnell vergewissern, dass in den komplexen Gebilden keine Trennung zwischen den Mechanismen herrscht (z. B. Mischwolken oder Hagelbildung). Aufgrund der atmosphärischen Dynamik finden sich neben den Aggregatzuständen des Wassers weitere Substanzen in der Atmosphäre. Eine Unterteilung und Klassifikation ist aufgrund der unterschiedlichen Wirkungsweisen und der ursprünglichen Generation schwierig. Prinzipiell lässt sich jedoch feststellen, dass alle Aggregatzustände und natürliche sowie anthropogene Quellen vertreten sind.

Das Wettergeschehen der Erdatmosphäre wäre ohne die Aerosolpartikel gänzlich ungewohnt, mit weitreichenden Folgen für nahezu alle Vorgänge der Atmosphäre. Aufgrund regulierender Wirkung auf den Wasserkreislauf ist ebenfalls ein indirekter Einfluss auf die Biosphäre nachzuverfolgen. Obwohl in allen Luftschichten Teilchen existieren, die der Definition von Aerosol entsprechen, sollen hier aufgrund des geringen vertikalen Austauschs nur die wichtigsten, troposphärischen Anteile vorgestellt werden. Dabei liegt der Schwerpunkt auf einer möglichen Wechselwirkung mit Wolkentropfen, welche am effizientesten über die in Abschnitt 2.4.3 vorgestellte heterogene Nukleation stattfindet. Die Behandlung optischer Eigenschaften und Einflüsse auf das Klima durch Verschiebung der Strahlungsbilanz kann im gesteckten Rahmen nicht erfolgen.

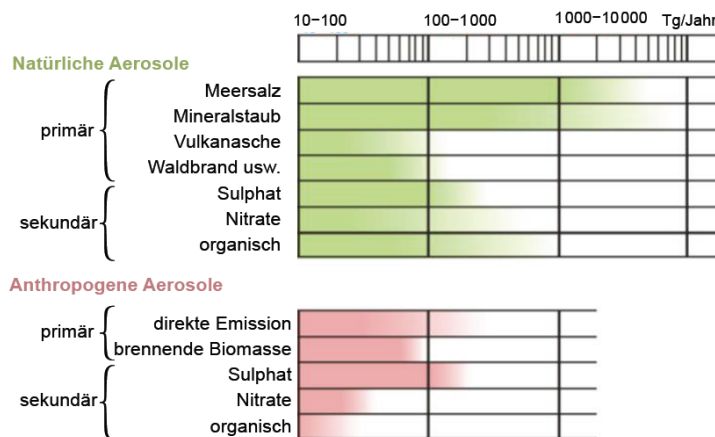


Abbildung 2.5.1: Klassifikation der verschiedenen Aerosolquellen und ihr jährlicher Masseneintrag in die Atmosphäre. Adaptiert von Warneck [2000].

<sup>25</sup>Was nicht selbstverständlich ist, weil das Verhältnis von Kondensationskeimen und interstitiellen Schwebeteilchen zu den möglicherweise enthaltenen Gefrierkeimen bis zu neun Größenordnungen betragen kann [Pruppacher und Klett, 1997].



Bei der Bildung luftgetragener Partikel können zwei grundsätzliche Mechanismen unterschieden werden: Einerseits ist die Dispergierung und Aufwirbelung kondensierten Materials von der Erd- bzw. Meeresoberfläche (*primäre Aerosole*) wirksam. Als zweiter Vorgang ist die Entstehung durch Nukleation an Kondensationskeimen (aus übersättigten Dämpfen und Produkten chemischer Reaktionen<sup>26</sup>; *sekundäre Aerosole*) bekannt. Vulkanische Aktivitäten erzeugen ebenfalls eine immense Masse an festen Schwebeteilchen und gelten gleichzeitig auch als Quelle von gasförmigen Vorläufersubstanzen. Sie können aufgrund der diskontinuierlichen Emission starke Schwankungen an Partikelkonzentrationen und Auswirkungen<sup>27</sup> verursachen. Anthropogene Freisetzungen kommen in beiden Mechanismen vor. Sie speisen sich hauptsächlich aus industriellen Prozessen, Bodenbearbeitung und Nutzung des Feuers. Allerdings sind die Wirkungsketten teilweise weitverzweigt und komplex (z. B. Begünstigung der Winderosion durch Landnutzung und exzessiven Verbrauch natürlicher Ressourcen). Abbildung 2.5.1 zeigt eine Übersicht der häufigsten Quellen und der freigesetzten Massen. Man beachte, dass von diesen winzigen luftgetragenen Partikeln einige Gigatonnen jährlich in die Atmosphäre eingebracht werden. Die Auswirkungen treten dabei direkt (Wechselwirkung mit einstrahlendem Sonnenlicht, Reflexion in den Weltraum oder von Infrarotstrahlung zur Erdoberfläche, Absorption verbunden mit lokaler Erwärmung der Luftschichten) oder indirekt auf (Erhöhung des Bedeckungsgrades und der Reflexivität durch vermehrte Wolkenbildung, Erhöhung der Wolkenlebensdauer und Verringerung der Niederschläge durch mehr, aber kleinere Tröpfchen).

Die mittlere Lebensdauer troposphärischer Schwebeteilchen beträgt dabei wenige Tage bis zu einer Woche. Innerhalb dieser Zeit ist ein Großteil durch Umbildung (Koagulation, Anschwellen) und anschließende Sedimentation oder Auswaschung durch Niederschlag zurück zum Erdboden gelangt. Erreichen Teilchen höhere atmosphärische Bereiche mit geringem Austausch, beispielsweise die Stratosphäre, steigt die Verweildauer an (dort Jahre) und eine weitere Wirkungskette aufgrund veränderter Umgebungsbedingungen (Temperatur, Wasserdampfmangel, Photochemie) startet.

Die örtliche Verteilung und Anzahldichte sowie das Größenspektrum der Schwebeteilchen variieren erheblich. Wie aus Tabelle 2.5.1 zu ersehen, ist die Freisetzung stark von der geografischen Lage abhängig.

Tabelle 2.5.1: Exemplarische Massen- und Anzahldichten verschiedener troposphärischer Aerosolvorkommen nahe der Erdoberfläche. Die jeweilige Zusammensetzung speist sich aus verschiedenen Quellen, was die differierenden mittleren Größen erklärt. Die Daten basieren auf der Annahme sphärischer Partikel einer mittleren Dichte von 1800 kg/m, von Warneck [2000].

Vorkommen	Massenkonzentration ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Anzahldichte ( $\text{cm}^{-3}$ )	mittlere Größe ( $\mu\text{m}$ )
städtisch	$\sim 100$	$10^5\text{--}10^6$	0,06
ländlich (kontinental)	30–50	$\sim 15\,000$	0,14
maritim (Hintergrund)	$\sim 10^*$	200–600	0,32
arktisch (Sommer)	$\sim 1$	25	0,34

\* Bestehend aus einem Großteil von  $8\ \mu\text{g m}^{-3}$  Seesalz.

Für die dieser Arbeit zugrundeliegende elektrisch moderierte Wechselwirkung zwischen Schwebeteilchen und Wolkentropfen kommen prinzipiell alle Formen der Aerosole in Frage, da bereits die Anreicherung aufgrund attraktiver Coulomb-Kräfte maßgeblich die Eigenschaften der Wolkentropfen beeinflussen kann (z. B. Gefrierpunktsniedrigung durch Sam-

<sup>26</sup>Ein heterogenes Kondensieren an atomaren Teilchen bzw. Ionen auch in der Atmosphäre, nach einer Idee von HENDRIK SVENSMARK, wird derzeit noch kontrovers diskutiert.

<sup>27</sup>Als besonders markantes Beispiel hierfür gilt der Ausbruch des TAMBORA 1815, mit dem darauffolgenden *Jahr ohne Sommer* aufgrund des massiven Einflusses der freigesetzten Aerosole auf den atmosphärischen Strahlungshaushalt. Weitere ähnliche Fälle lassen sich in der Geschichte finden.

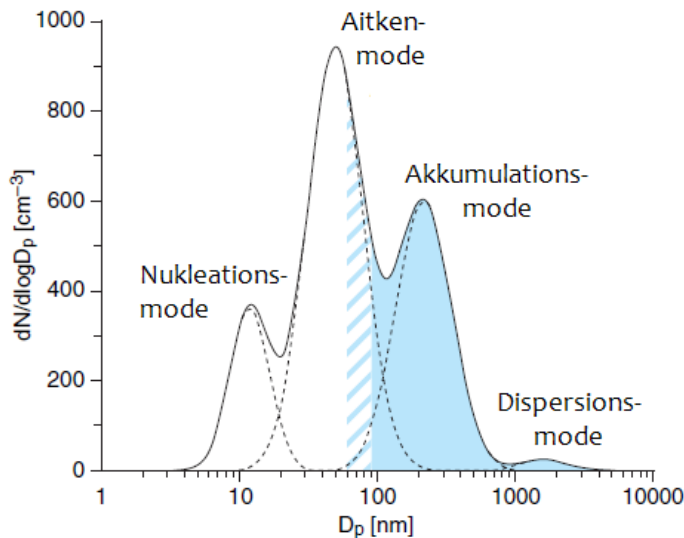


Abbildung 2.5.2: Anzahldenspektrum atmosphärischer Aerosole mit Unterteilung der Größenmoden (*Whitby-Junge-Diagramm*). Die relativ scharfen Moden entstehen durch diffusionsbegrenztes Wachstum und endliches Angebot an Koagulationspartnern. Der blaue Bereich gibt das Größenintervall an, in welchem die Aerosole als heterogene Nukleationskeime für Wolkentropfen wirksam werden [Aitken, 1892] und beschreibt die in den Kontaktgefrierexperimenten eingesetzten Partikeldurchmesser. Die schraffiert dargestellten Größen aktivieren bei einer für Wolken typischen mittleren Übersättigung von 0,3 %. Aus [Levin und Cotton, 2008].

meln und Aufkonzentrieren wasserlöslicher Schwefelsäure- und Salzpartikel). Im Folgenden sollen die wichtigsten Vertreter und ihre Genesis abschnittsweise vorgestellt werden. Ausgelassen sind dabei Russaerosole (*black carbon*), welche durch die unvollständige Verbrennung organischer Verbindungen entstehen und erheblichen Einfluss auf den Strahlungshaushalt und damit das Klimageschehen haben – sie stellen aufgrund ihrer Komplexität ein eigenes Forschungsgebiet dar, sind für die hier untersuchten Effekte aber eher zweitrangig, da sie direkt wirken und weniger starke Beeinflussung der Wolkentropfen hervorbringen.

### Kondensierte Dämpfe

Die kleinsten atmosphärischen Schwebeteilchen bilden sich durch Nukleation aus der Gasphase. Sie erreichen Größen von wenigen Nanometern (Mittelwert um 10 nm) und formen die sogenannte Nukleationsmode im Aerosolgrößenpektrum (siehe Abbildung 2.5.2). Die gebildeten Substanzen besitzen gasförmige Edukte, die oftmals photolytisch oder in komplexen chemischen Gasphasenreaktionen katalysiert werden. Ein wichtiger Mechanismus ist die Oxidation von Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) zu Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) oder Sulfatsalzen. Die gebildeten Schwefelsäuretröpfchen besitzen einen außerordentlich geringen Dampfdruck, der durch Anwesenheit von Wasserdampf und eventuell Ammoniak (Bildung von Ammoniumsulfat  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) weiter erniedrigt wird. Bei einer Umgebungstemperatur von  $0^\circ\text{C}$  beträgt dieser  $2 \cdot 10^{-4}$  Pa [Perry et al., 1997], durch Zugabe von 20 %<sub>wt</sub> Wasser sinkt er um etwa weitere zwei Größenordnungen (hervorgerufen durch die bekanntermaßen hohe Mischungsenthalpie von Wasser mit Schwefelsäure). Diese verdunstungsstabilen Lösungströpfchen können nun in sekundären Entwicklungsschritten Wasser anlagern und Wolkentropfen mit erniedrigtem Gefrierpunkt bilden.

Nahezu unüberschaubar sind die organischen Verbindungen, welche durch die Biosphäre emittiert werden und nukleieren (prominente Vertreter sind hier Terpene, Karbonsäuren

sowie Iodoxide und -säure [O'Dowd und Hoffmann, 2005]). Bekannte Auswirkung dieser Partikel/Gas-Gemische ist der sogenannte *Smog* über Ballungsräumen<sup>28</sup>, welcher als milchiger Dunst bis hin zu einem trübbraunen Schleier wahrgenommen werden kann. Großen Anteil tragen dabei Partikel, bestehend aus Mischungen mehrerer Komponenten als den erwähnten binären oder ternären Lösungen.

Ein weiterer Vertreter, wenn auch exotischer Art, ist die Kondensation meteoritisch erzeugter Dämpfe in der Mesosphäre und Mesopausenregion [Rapp et al., 2007]. Diese eher ionischen Clustern ähnelnden Keime initiieren und bilden fernab vom täglichen Wettergeschehen in einer Höhe über 80 km, sogenannte *nachtleuchtende Wolken* (*noctilucend clouds*, *NLC*) [Rapp und Lübken, 2004].

Durch Anschwellen infolge Wasseraufnahme erreichen die Partikel der Nukleationsmode eine Größe um etwa 100 nm und werden dabei der *Aitkenmode*<sup>29</sup> (auch *gealterte Nukleationsmode*) zugerechnet. Erfolgt eine weitere Zusammenlagerung kleiner Aerosole kann ein sekundärer Partikel geformt werden, welcher dann der *Akkumulationsmode* zugeordnet wird. Eine Unterscheidung zwischen Aitken- und Akkumulationsmode ist für die hier beschriebenen Partikel fließend, die Differenz wird hauptsächlich durch die folgend beschriebenen Salzpartikel bestimmt.

### Seesalzaerosole

Den größten Anteil (sowohl an enthaltener Masse, als auch Anzahl) haben die sogenannten Seesalzaerosole. Dies ist in Anbetracht ihrer Entstehung aus dem Meer bei einer Wasserbedeckung der Erdoberfläche von 70,7 % verständlich. Durch die Wellen an der Meeresoberfläche werden Luftbläschen eingeschlossen und großflächige Schäume gebildet (Gischt). Zerplatzen nun diese Gischtbläschen bilden sich zwei Arten von Meerwassertröpfchen: 1.) die besonders kleinen der zerfallenden Blasenhaut, welche sehr nahe der Oberfläche kaum kinetische Energie aufweisen, aber leicht durch die Turbulenzen der Grenzschicht emporgerissen werden, und 2.) die Tropfen des zentralen Wasserstrahls der kollabierenden Bläschen (*Jettropfen*, siehe auch Abbildung 2.6.1, ähnlich des zu Tropfen zerfallenden Rückstoßstrahls auf der Flüssigkeitsoberfläche in einer Kaffeetasse nach dem Hineinfallen eines Stückes Würfelzucker), welche weiter über die Wasseroberfläche emporsteigen und von parallelen Strömungen mitgetragen werden können. Dieser Mechanismus der ausreichend starken Wellenbildung und dem Forttragen der gebildeten Tröpfchen<sup>30</sup> setzt bereits ab einer Windgeschwindigkeit von rund 3 m/s ein, welche über dem Meer häufig erreicht wird (mittlere Windgeschwindigkeit 9-10 m/s) [Roedel, 2000].

Diese Salzlösungströpfchen können nun je nach Umgebungsbedingungen auf ihre Residuen eindampfen<sup>31</sup> und an anderer Stelle wieder Wasser aufnehmen (deliqueszieren), dann erreichen sie Größen im Bereich der Aitkenmode (vergleiche Abbildung 2.5.2), oder sie koagulieren mit anderen Tröpfchen bereits nahe der Wasseroberfläche und erreichen damit Größen der Akkumulationsmode. Sie stellen die Hauptquelle von gelösten Salzen in späteren Wolkentropfen dar und beeinflussen damit den Übergang zur Eisphase und gegebenenfalls die Niederschlagsbildung erheblich. Aufgrund der konvektiven Situation über den ausgedehnten Meeresflächen treten Seesalzaerosole in Höhen unterhalb von 4 km auf. Ihre Anzahlkonzentrationen betragen dabei wenige hundert Teilchen pro Kubikzentimeter (zum Vergleich: Bei kontinentalen Flächen liegt die Konzentration erheblich darüber und umfasst alle Höhenschichten bis in die untere Stratosphäre, vergleiche Tabelle 2.5.1).

<sup>28</sup>Durch Reaktion anthropogen freigesetzter Kohlenwasserstoffe mit photochemisch verfügbarem Sauerstoff bildet sich eine Vielzahl organischer Verbindungen, auch in Form übersättigter Dämpfe. z. B. *Peking-* oder *Los Angeles-Smog*.

<sup>29</sup>Nach JOHN AITKEN (1839-1919)

<sup>30</sup>Abgesehen von etwaigen Aminen lassen sich diese Aerosole durch den typischen „Meeresgeruch“ und die damit verbundene Luftfeuchtigkeit wahrnehmen.

<sup>31</sup>Hierbei ist zu beachten, dass durch das im Meersalz zu etwa 13 % enthaltene Magnesiumchlorid ( $MgCl_2$ ) ein vollständiges Eindampfen erst bei relativen Luftfeuchten unter 31% zu erwarten ist. Aufgrund der Hygroskopizität bleiben die Seesalzkerne wasserhaltig bzw. feucht.

### Mineralstäube

Der häufigste Vertreter kontinentaler Aerosole ist Mineralstaub in veränderlicher Zusammensetzung. Er ist direkt an der Wolken- und Niederschlagsbildung als Nukleationskeim beteiligt [Kumai, 1961; Li und Min, 2010]. Mineralstaub wird gewöhnlich durch Winderosion aufgewirbelt. Dabei lassen sich in den natürlichen Komponenten alle Materialien arider Oberflächen wiederfinden. Die Freisetzung geschieht je nach Bodenbeschaffenheit. Prinzipiell ist eine Mindestwindgeschwindigkeit nötig um die Adhäsionskräfte der obersten Partikellage zu überwinden. Je nach Quelle sind dafür Geschwindigkeiten um 1 m/s notwendig [Roedel, 2000]. Werden die ersten Partikel ins Rollen gebracht (dabei gibt es je nach Luftwiderstand, Untergrund und Windgeschwindigkeit eine optimale Größe), können sie weitere Teilchen anstoßen und so lawinenartig die Bewegungsenergie des Windes sukzessive in kinetische Energie der Staubpartikel wandeln. Hierbei ist zu beachten, dass besonders kleine Partikel hohe Haftkräfte, geringe Angriffsfläche und unzureichende Trägheit besitzen, um vom Wind bewegt und schließlich auch vertikal verfrachtet zu werden. Zu große Partikel sind massebedingt schwer zu beschleunigen und sedimentieren rasch, können aber beim Zurückstürzen lawinenartig kleinere aus dem Verbund lösen. Dieses Prinzip ist für den konstruierten Wirbelbettgenerator der Natur abgeschaut und in Abbildung 3.2.3 schematisch dargestellt.

Je nach Bodenbeschaffenheit und Strömungsverhältnissen bewegt der Wind eine Großzahl an Partikeln, dispergiert aber nur ein begrenztes Größenintervall vertikal. Dieses stellt die in Abbildung 2.5.2 gezeigte größte, die Dispersionsmode, dar. Obwohl von der Anzahldichte geringer konzentriert als andere Aerosolklassen, besitzen die so aufgewirbelten Schwebeteilchen maßgeblichen Anteil an dispergierter Masse und Partikeloberfläche. Letzteres trägt besonders zur möglichen Beschichtung mit sekundären Substanzen (meist über die Flüssigphase) bei [Levin et al., 1996]. Außerdem können solche Teilchen aufgrund der turbulenteren Strömungsverhältnisse an der kontinentalen Topografie und Konvektion innerhalb der gesamten Troposphäre gefunden werden. Vulkanasche kann je nach Heftigkeit der Eruption bis in die Stratosphäre verfrachtet werden. Sind Aerosole erst einmal von Wind und aufsteigender Luft in Schichten oberhalb der Mischwolken gelangt, dauert eine Sedimentation entsprechend lange und die Auswaschung ist nur noch bedingt möglich. Diese äolische Mobilität ermöglicht die globale Präsenz der Stäube. Bisheriger Rekordhalter ist eine Staubwolke aus der chinesischen TAKLAMAKAN-Wüste, welche *ostwärts* über Nordamerika bis in die Alpen verfrachtet wurde [Grousset et al., 2003]. Die Auswirkungen betreffen dabei nicht nur atmosphärische Vorgänge – beispielsweise wird durch den Eintrag in Afrika aufgewirbelter, eisenhaltiger Partikel, die Algenpopulation in karibischen Meeren genährt [Prospero und Nees, 1986; Walsh und Steidinger, 2001] oder das Amazonasbecken mit Nährstoffen gedüngt [Bristow et al., 2010].

Trotz der eingangs erwähnten Vielfalt lassen sich Aussagen zur Zusammensetzung der natürlichen Aerosolaggregate treffen: Aufgrund ihrer Festigkeit ist es sehr wahrscheinlich, dass verwitterte Minerale (*Schluff* oder Lehm) und Sedimentgestein (*Tonminerale*), welches körnig und leichter abzutragen als Eruptivgestein ist, den größten Anteil an den Mineralstäuben liefern. Wegen der äolischen Verfrachtung sind nur geologische Böden der ariden und semiariden Gebiete mögliche Quellen. Aufgrund dieser Einschränkungen und Untersuchungen kommen nach Claquin et al. [1999] hauptsächlich folgende Bestandteile in Betracht: Illit, Kaolinit, Smektit (mit Montmorillonit als Hauptvertreter), Kalkspat (Calcit), Feldspat, Quarz, Gips und Hämatit (Rötel). Diese grobe Auswahl kann aufgrund der Nukleationseigenschaften [Mason und Maybank, 1958; Mason, 1960; Zimmermann et al., 2008] und Verfügbarkeit [Kumai, 1961] auf Illit, Kaolinit und Montmorillonit eingeschränkt werden. Letzteres war jedoch gemäß den experimentellen Anforderungen mit den verfügbaren Mitteln nicht prozessierbar. Quarz kommt in diesen Mineralien als Beimengung vor, wird jedoch bereits aufgrund einfacher Verfügbarkeit in Form synthetischen Siliziumdioxids mit mäßigem Erfolg ersetzt.

### 2.5.2 Die Mineralstaubkomponente Illit

Die folgenden geologischen und mineralogischen Aussagen basieren im Wesentlichen auf Velde [1992] und Blume et al. [2010].

Das Mineral Illit bezeichnet eine Serie innerhalb der Tonminerale. Aus diesem Grund sind differierende Zusammensetzungen möglich.

Die allgemeine chemische Formel lautet  $(K,H_3O)Al_2(Si_3Al)O_{10}(H_2O,OH)_2$ . Aufgrund seiner Struktur wird es den Schichtsilikaten zugeordnet. Das Kristallgitter ist monoklin und schichtweise aufgebaut. Es besteht aus  $SiO_4$ -Tetraeder und Oktaederschichten. Innerhalb der Tetraederschicht sind Siliziumatome teilweise durch Aluminium substituiert. In den Oktaederschichten können die  $Al^{3+}$  durch  $Mg^{2+}$  und  $Fe^{2+}$  Ionen ersetzt sein<sup>32</sup>. Eine Aluminium-Tetraederebene wird von jeweils einer Silikat-Oktaederschicht umgeben. Diese 3-Schichtfolge unterscheidet Illit vom zweischichtigen Kaolinit. Der mittlere Abstand der Oktaederschichten beträgt etwa 1 nm [Zahlenwerte aus Gaudette et al., 1964]. Durch die Einlagerung von Kalium- statt Oxoniumionen zwischen den Schichten während der geologischen Umwandlung, entsteht eine Schichtladung von 0,6-0,9. Die charakteristischen Kristallitplättchen enthalten üblicherweise 100-300 Etagen, wodurch eine mittlere Blättchendicke von bis zu 0,3  $\mu m$  erreicht wird.

Illite entsteht aus Smektiten und Glimmern während der Verfestigung von Schlamm (Diagenese) bei geologischen und hydrothermalen Prozessen, unter geringen Drücken in moderat saurer Umgebung (pH 3-5). Durch Einlagerung von Kalium verwittert es erdgeschichtlich aus Kaolinit. Bei unvollständiger Umwandlung können smektitische Reste das Verhalten stark beeinflussen und die genannte Zuordnung erschweren (daher wird Illit als Serie und nicht als Mineral geführt). Seinen Namen bezieht es von dem nordamerikanischen Bundesstaat Illinois wo es 1937 erstmalig beschrieben wurde [Grim et al., 1937].

Im Gegensatz zu Bentoniten ist keine Einlagerung von Wassermolekülen und damit verbundenes Quellen zwischen den Kristallschichten möglich. Illite quellen ausschließlich bei der Interkalation stark polarer organischer Lösungsmittel. Sie zeichnen sich durch Korngrößen kleiner 2  $\mu m$  aus (siehe Abbildung 2.5.3, größere Kristallite werden dem Muskovit zugeordnet). Die mittlere Dichte beträgt 2660  $kg/m^3$  [Touloukian et al., 1989] und die mittlere relative Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r=5.8 (\pm 0,2)$  [Robinson, 2004] im Bereich niedriger technischer Frequenzen unter 100 Hz [Clark, 1966].

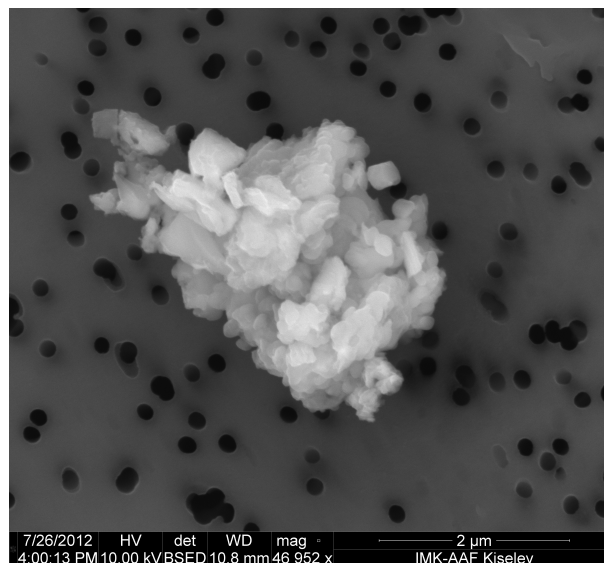


Abbildung 2.5.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Agglomerates von Illitkörnchen. Die zu erkennenden Monomere können mit geeigneten Methoden (siehe auch Abbildung 3.2.3) getrennt und dispergiert werden.

<sup>32</sup>In den verwendeten Proben waren diese Beimengungen jedoch größtenteils vermieden, weil beispielsweise Eisenverbindungen in der keramischen Verarbeitung zu unerwünschten Färbungen führen.

### 2.5.3 Die Mineralstaubkomponente *Kaolinit*

Das Mineral Kaolinit wird aus dem namensgebenden Gestein Kaolin<sup>33</sup> extrahiert. Erste dokumentierte Vorkommen finden sich historisch in den traditionellen Zentren der Porzellanherstellung. Kaolinit besitzt die Summenformel  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  und gilt als nahezu reines Aluminium-Schichtsilikat (einzig Eisen(III)oxid und Titandioxid können als Verunreinigungen im Promillebereich enthalten sein). Im Unterschied zum Illit ist es ein dioktaedrisches Zwischichtmineral und bildet ein triklinen Kristallgitter aus. Eine Schicht besteht jeweils aus  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern und Oktaedern mit einem zentralen  $\text{Al}^{3+}$ -ion. Jede Schicht wird dabei auf der tetraedrischen Seite von Sauerstoffionen und auf der Oktaederseite von Oxoniumionen abgeschlossen. Dazwischen bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen aus (siehe Abbildung 2.5.4). Der mittlere Schichtabstand beträgt 0,7 nm. Es ist keine nennenswerte Schichtladung vorhanden. In reiner Form bildet es hexagonale Plättchen we-

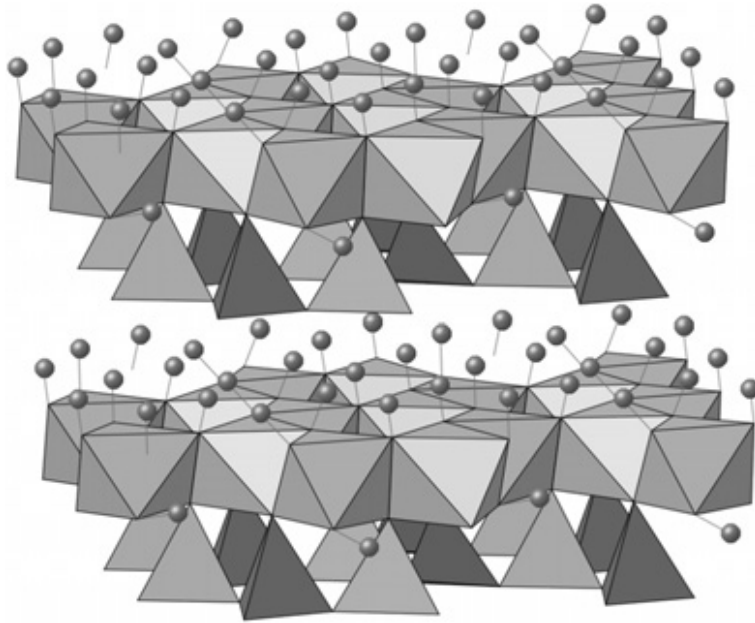


Abbildung 2.5.4: Polyedrischer Aufbau des Kaolinites (zweischichtiges Silikat). Die kleinen Kugeln symbolisieren die Wasserstoffionen ( $\text{H}^+$ ) zwischen den Stapelfolgen aus Tetra- und Oktaedern (jeweils mit zentralem  $\text{Si}^{4+}$  und  $\text{Al}^{3+}$ -ion). Abbildung aus Blume et al. [2010].

niger Mikrometer Größe. Auf offen verwitternden Böden entstehen eher Kristallite  $<1\ \mu\text{m}$  (siehe Abbildung 2.5.5) mit häufigerer Substitution von Eisenionen in den Oktaedern. Mit steigendem Eisengehalt sinkt die primäre Kristallgröße und -ordnung [Alle Angaben aus Blume et al., 2010]. Diese kleinen, teilweise unstrukturierten Partikel sind in äolischen Stäuben dominant. Die Diagenese geschieht ähnlich der des Illit, allerdings bei geringerer Kaliumkonzentration, da sich beide Minerale in konkurrierenden Prozessen bilden.

Die mittlere Dichte beträgt  $2594\ \text{kg}/\text{m}^3$  [Touloukian et al., 1989]. Trotz stabilem Kristallgefüge ohne Wasserinterkalation, ist in einem trockenen Trägergas eine Verringerung der mittleren relativen Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r=5.1$  ( $\pm 0,7$ ) um etwa 5% zu beobachten [Robinson, 2004]. Dies kann durch eine Verunreinigung mit dem chemisch identischen Halloysit (welches Wasser, verbunden mit einer Schichtquellung um 0,28 nm, einlagert und unter Trocknung bereitwillig wieder abgibt) erklärt werden. Ist eine solche Verunreinigung geologisch oder durch kristallografische Untersuchungen ausgeschlossen, scheint im Gegensatz zum Illit, nennenswerte Wasseradsorption [Croteau et al., 2008] an der zerklüfteten Oberfläche aufzutreten.

<sup>33</sup>Der Name leitet sich vom erstbeschriebenen Fundort *kauling* nahe JAUCHAU FU in China ab. Nach JOHNSON, S. W. und BLAKE, J. M. (1867) On kaolinite and pholerite: *Amer. J. Sci.* 2d sec. 43, 351-361.

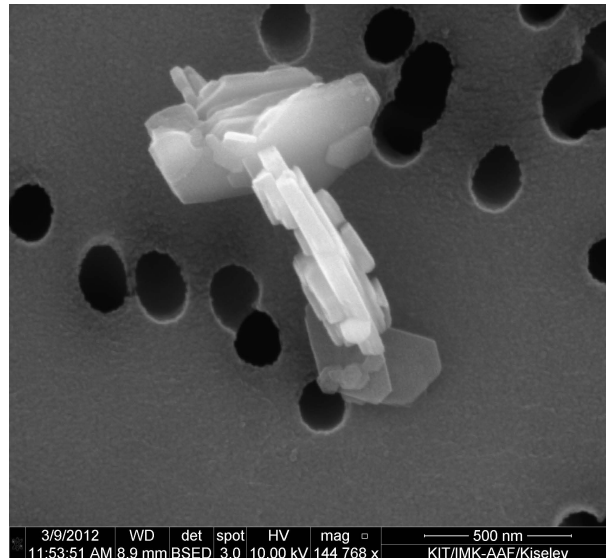


Abbildung 2.5.5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme zweier Kaolinitkörnchen. Deutlich ist die Schichtung und andeutungsweise die quasihexagonale Struktur zu erkennen.

#### 2.5.4 Aerosolanlagerung an Wolkentropfen

In den vorangegangenen Abschnitten wurden bereits Wechselwirkungen von Aerosolpartikeln mit Wolkentropfen beschrieben. Durch das generelle Vorkommen von Schwebteilchen in den unteren Luftschichten (siehe Tabelle 2.5.1) sind Wechselwirkungen unabdingbar – ja, grundlegende Mechanismen, wie beispielsweise die Wolkenbildung wären ohne die Partikel undenkbar. Diese besondere Bedeutung als Nukleationskeim (sowohl für die Flüssig-, als auch die Eisphase [Kumai, 1961; Santachiara et al., 2010]) wird im Abschnitt 2.4.3 beschrieben. Weitere Einflüsse erhalten Aerosole durch die Eigenschaft, den Wolkentropfen unterschiedlichste Beimengungen zuzuführen [Kulmala und Kerminen, 2008]. Bereits beschrieben (s. o.) ist die Bereitstellung von Ladungen und Soluten (z. B. Salzen). Aber auch organische Verbindungen (siehe 2.5) gelangen so verstärkt auf Tropfen und können damit wirksam in die Mikrophysik der Wolken eingreifen (z. B. durch Verdunstungshemmung) [Shulman et al., 1997]. Inwieweit Aerosolpartikel durch Regentropfen aufgenommen und damit der Erdoberfläche zugeführt werden, interessiert besonders im Hinblick auf die Auswaschung von Spurengasen (über Gas/Flüssigphasenchemie) und Schadstoffen, welche damit lokal stark angereichert deponiert werden können (*wash/fall out*).

Allen diesen Wirkungsweisen gemein ist die Notwendigkeit der Partikelaufnahme durch die Wolkentropfen. Dabei kommen mehrere Mechanismen zu Geltung, wobei träge Impaktion und elektrostatische Kräfte am wirksamsten und häufigsten auftreten [Nielsen und Hill, 1976b,a]. Für eine systematische Unterteilung der Sammelvorgänge kann man den Sammler in Ruhe oder in Bewegung betrachten. Der erste Fall gilt strenggenommen auch für die Tropfenbildung an Kondensationskeimen. Bei kleinsten Tröpfchen und Schwebteilchen (vergleiche Abbildung 2.5.2) ist keine nennenswerte Relativbewegung aufgrund von Sedimentation zu verzeichnen. Distanzen werden in diesem Regime oft durch Diffusion überbrückt (*Brown'sche Bewegung*<sup>34</sup> aufgrund von Stößen mit den Luftmolekülen). Eine Richtwirkung kann dabei durch phoretische Kräfte hervorgerufen und unterstützt werden (siehe auch Abschnitt 3.2.3). Beispielsweise erzeugt ein verdunstungsgekühlter Tropfen einen Temperaturgradienten in der Umgebung, der wiederum den Impuls der Luftmoleküle in dieser Richtung beeinflusst; ein Aerosolteilchen wird im Mittel durch schnellere Teilchen des wärmeren Gebietes in die kältere Zone, zum Tropfen hin „getrommelt“. Diesem Effekt gegenüber, bei kondensierenden Tropfen hingegen unterstützend, steht der sogenannte

<sup>34</sup>Nach ROBERT BROWN (1773-1858)

*Stefan-Fluss*<sup>35</sup>, hervorgerufen durch das diffusive Nachströmen von Wasserdampf zwischen den Luftmolekülen. Für die Fragestellungen und betrachteten Größenbereiche in dieser Arbeit sind beide Effekte eher zweitrangig, auch für das Sammeln durch träge Impaktion besitzen sie ergänzenden Charakter [Grover et al., 1977]. Dies ergibt sich aus einer gewissen Mindestgröße der Aerosolpartikel für die heterogene Gefrierkeimeffizienz [Cacciuto et al., 2004] und der Fokussierung auf elektrostatische Phänomene. Bei Wolkentropfen, welche wegen ihrer Größe kein laminares Strömungsverhalten zeigen, können durch aerodynamische Kräfte aufgrund des Nachlaufwirbels vermehrt Partikel auf der Rückseite gesammelt werden. Dieses Verhalten bedingt auch die erhöhte elektrostatische Abscheidung an der Leeseite fallender, geladener Tropfen [Battler et al., 1982].

Nach einem Kontakt zwischen Sammler und Aerosolpartikel setzen sekundäre Wirkungsketten ein, wie bereits in den vorhergehenden Abschnitten beschrieben. Aufgrund einer möglichen Umladung und damit verbundenen Abstoßung, wird je nach Randbedingungen (z. B. Oberflächenbeschaffenheit des Sammlers) zusätzlich ein Haftkoeffizient  $\zeta_c$  berücksichtigt. Dieser beschreibt die Wahrscheinlichkeit des dauerhaften bzw. wirkungsentfaltenden Kontaktes nach Impaktion oder Interzeption. Für den Fall flüssiger Tropfenoberflächen wird in der Regel von Haftung nach dem Kontakt ausgegangen ( $\zeta_c=1$ ).

## 2.6 Elektrisch geladene Wolkentropfen

Wie Eingangs beschrieben, können potenzielle Kopplungsmechanismen an die solare Aktivität über indirekte Effekte wirksam werden. Für die Wirkungskette eines Eingriffs in den globalen elektrischen Stromkreis (GEC, vergleiche Abbildung 2.1.1) müssen Wolkentropfen in irgendeiner Art manipulierbar sein, weil eine Klimarelevanz hochgradig mit dem Verhalten der niedrigen Wolken korreliert. Ob Wolkentropfen hierbei Vermittler oder Ursache elektrischer Einflüsse auf das terrestrische Klima sind, ist an dieser Stelle zweitrangig. Generell müssen sie, um in Wechselwirkung mit dem GEC zu treten, Ladungsträger aufweisen. Dies ist durch gelöste und dissoziierte Salze in der Atmosphäre gegeben. Selbst bei Tröpfchen aus reinem Wasser, stehen durch Autoprotolyse Ladungsträger zur Verfügung. Diese können durch Influenz räumlich verschoben und durch anschließende örtliche Trennung fixiert werden. Dabei kann einem neutralen Wassertropfen eine Nettoladung aufgeprägt werden.

Die für das Wirken der untersuchten ladungsbeeinflussten Mechanismen notwendige Nettoladung der Wolkentropfen kann auf zweierlei Wegen eintreten: 1.) durch Aufladung während der Tropfenentstehung und Entwicklung, sowie 2.) dem Aufbringen von Ladungsträgern aus einem externen Vorrat. Für eine alternative Klassifikation kann man weiterhin nach dem Ursprungsort der Ladungen (im äußeren elektrischen Feld der Erde, polarisierten Wolken oder Gewittern bzw. konvektiven Raumladungszonen) unterscheiden.

Die maximal mögliche Ladung eines Wolkentropfens ist durch das *Rayleigh-Limit*<sup>36</sup>, ab welchem *Coulomb-Instabilität*<sup>37</sup> auftritt, begrenzt (siehe Abschnitt 4.2.1). Diese Grenze steigt mit wachsender Tropfengröße. Aufgrund der konkurrierenden Koronaentladung im äußeren elektrischen Feld wird der Grenzwert nicht unbedingt erreicht. Allgemein kann man nach Berechnungen von Bourdeau und Chauzy [1989] von wenigen hundert Picocoulomb aller Größen, unter günstigsten Umständen, ausgehen. Dies deckt sich mit Messungen einer Obergrenze von 200 pC<sup>38</sup> für 3 mm große Tropfen [MacGorman und Rust, 1998]. Die reale Ladung variiert sehr stark mit den Umgebungsbedingungen und daraus folgenden mit den Wolkentypen. Man kann jedoch davon ausgehen, die größten Beträge in Anwesenheit starker konvektiver Zellen zu finden. Basierend auf den umfangreichen Messungen

<sup>35</sup>Nach JOŽEF ŠTEFAN (1835-1893)

<sup>36</sup>Nach JOHN WILLIAM STRUTT, 3. BARON RAYLEIGH (1842-1919)

<sup>37</sup>Nach CHARLES AUGUSTIN DE COULOMB (1736-1806)

<sup>38</sup>Die höchsten Werte wurde mit 200-400 pC gemessen, gelten aber als Einzel- bzw. Ausnahmeereignisse [MacGorman und Rust, 1998].



von TATSUMO TAKAHASHI ist außerhalb von Gewitterwolken eine Ladung von 50 pC und innerhalb von 100 pC (Cumulonimbus) für 1 mm große Eispartikel repräsentativ [Takahashi et al., 1999]. Für flüssige Tropfen existieren umfangreiche Beobachtungen, die in Takahashi [1973] zusammengefasst sind; eine Diskussion der gemessenen Werte findet sich in Beard und Ochs [1986] und MacGorman und Rust [1998]. Dabei wurden in warmen Wasserwolken (Stratus, Cumulus und Kombinationen) über  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  im Mittel 500  $\mu\text{m}$  große Tropfen mit 3 fC und in Gewitterwolken im Mittel 2 mm große Partikel mit durchschnittlich 3,3 pC gemessen. Der Maximalwert beträgt hierbei 67 pC bei etwa 4 mm Durchmesser. Bateman et al. [1999] fanden in einem heftigen Gewitter außerhalb der Tropen<sup>39</sup>, Wolken- und Niederschlagstropfen mit maximalen Ladungen von 2 pC ( $D_d=0,6\text{ mm}$ ) bis 220 pC ( $D_d=3,8\text{ mm}$ ). Die resultierenden Oberflächenladungsdichten erreichen dabei Werte wie in den hier vorgestellten Experimenten.

### Tropfenaufladung durch Eigenladungsträger

Wie bereits angedeutet kann chemisch reines Wasser durch Autoprotolyse beide Polaritäten an Ladungsträgern bereitstellen: negativ geladene Hydroxidionen ( $\text{OH}^-$ ) und positiv geladene Oxoniumionen ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) sowie deren Hydrate ( $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Durch Trennung dieser beiden Ionenarten ist eine Aufladung atmosphärischer Teilchen möglich. Dabei kann die Trennung durch äußere Felder oder intrinsisch erfolgen.

Die externen Felder werden durch die unterschiedlichen Ladungszustände der Erdoberfläche und der Atmosphäre erzeugt und wirken mittels Influenz. Die Feldstärke bei Schönwetterbedingungen beträgt dabei etwa 120 V/m [Pruppacher und Klett, 1997; MacGorman und Rust, 1998] und kann durch Wolken massiv beeinflusst werden. Einen Überblick gemessener Feldstärken gibt Tabelle 2.6.1. Die in diesen Feldern polarisierten Wolkentropfen

Tabelle 2.6.1: Zusammenfassung von Imjanitov und Ćubarina [1967] gemessener Parameter von Schichtwolken in nördlichen Breiten (ST. PETERSBURG). Als Variablen repräsentieren hierbei:  $N$  die Anzahl untersuchter Wolken des Typus,  $\Delta d$  die mittlere Wolkenmächtigkeit,  $z_{Basis}$  die mittlere Höhe der Wolkenunterseite,  $E_{80}$  des Feldstärkeintervalls von 80 % aller Messungen sowie den gefundenen Feldstärke-Extremwerten  $E_{min}$  und  $E_{max}$ . Die Daten werden durch weitere Untersuchungen gestützt [MacGorman und Rust, 1998].

Gattung	$N$	$\Delta d$ (m)	$z_{Basis}$ (m)	$E_{80}$ ( $\text{Vm}^{-1}$ )	$E_{min}$ ( $\text{Vm}^{-1}$ )	$E_{max}$ ( $\text{Vm}^{-1}$ )
Stratus	116	500	350	-300..100	-500	1500
Stratocumulus	357	500	1000	-400..200	-1400	1600
Cirrostratus	48	1100	5500	-400..200	-2000	900
Altostratus	218	950	3400	-600..100	-6450	1450
Nimbostratus	155	2100	900	–	-18 000	12 000

können nun durch trennende Mechanismen in zwei nettogeladene Teile gespalten werden. Die genauen Vorgänge sind dabei teilweise noch unerforscht, was an der Vielskaligkeit (von Ionendiffusionslängen bis hin zur Ausdehnung komplexer Sturmsysteme) und parallelem Auftreten bzw. dessen Untersuchung begründet ist [MacGorman und Rust, 1998]. Bereits nachgewiesen ist eine Trennung durch fragmentierende Vorgänge bei Coulomb-Instabilitäten (siehe Rayleigh [1882]; Duft et al. [2003]; Müller [2010]). Außerdem ist die Kollision mit anschließender Abstoßung (siehe Abbildung 2.6.2 [A], [Ristenpart et al., 2009]) polarisierter Wolkenpartikel (Tröpfchen, Regentropfen, Eiskristalle, Graupel) ein relevanter Vorgang. Dabei wird ein Teil der verschobenen Ladung des kleineren Partikels über ein Filament aus dem größeren Reservoir neutralisiert und damit eine Nettoladung

<sup>39</sup>Nahe LANGMUIR LABORATORY FOR ATMOSPHERIC RESEARCH, MAGDALENA MOUNTAINS, NEW MEXICO, USA

auf beiden erzeugt [Saunders, 2008]. Weiterhin können Fragmentationen der Eisphase zur Ladungserzeugung und -trennung identifiziert werden [Saunders et al., 1993]. Schmelzen die abgesplitterten Bruchstücke auf ihrem Weg, liegen ebenfalls geladene Tropfen vor [Latham und Mason, 1961a].

Bei der intrinsischen Aufladung bildet der Wassertropfen an der Phasengrenze eine elektrochemische Doppelschicht und wird in Dimensionen dieser Schichtdicke fragmentiert. Dieser *Lenard-Effekt*<sup>40</sup> wurde bereits vor über 100 Jahren an Wasserfällen nachgewiesen [Lenard, 1892]. Aktuelle Messungen von Laakso et al. [2007] bestätigen ihn als Quelle geladener, bodennaher Wassercluster und -aerosole. In kontinentalen Gebieten wirkt dieser Mechanismus, trotz begrenztem Vorkommen bodennah zerstäubenden Wassers, auch bei schmelzenden Eispartikeln in Wolken, die gelöste Gase in Form von Bläschen freisetzen und aufgrund ihres Falles innere Konvektionsströme beherbergen [Drake, 1968]. Über maritimen Flächen bekommt der Effekt Allgegenwart. Bei den oben beschriebenen Seesalzaerosolen entsteht während der Bläschenruptur ebenfalls eine Vielzahl geladener Tröpfchen (siehe Abbildung 2.6.1). Das Verhalten kann theoretisch beschrieben und experimentell nachgewiesen werden [MacGorman und Rust, 1998]. Es treten dabei meistens positiv geladene große Tropfen und negativ geladene kleinere Tröpfchen auf, die im Mittel etwa  $3 \cdot 10^{-10} \text{ Cm}^{-2}$  Oberflächenladungsdichte (bezüglich der Meeresoberfläche) und 50 mV Potenzialunterschied generieren [Bailey, 1988]. Iribarne und Mason [1967] fanden, dass bereits zerplatzende Gasbläschen von 400  $\mu\text{m}$  Durchmesser, bei einer Temperatur von  $2^\circ\text{C}$  (wie sie im stürmischen Nordatlantik vorherrscht), Tröpfchen mit etwa 2 pC Ladung erzeugen. Dieser Wert entspricht der doppelten Tropfenladung der durchgeführten Experimente.

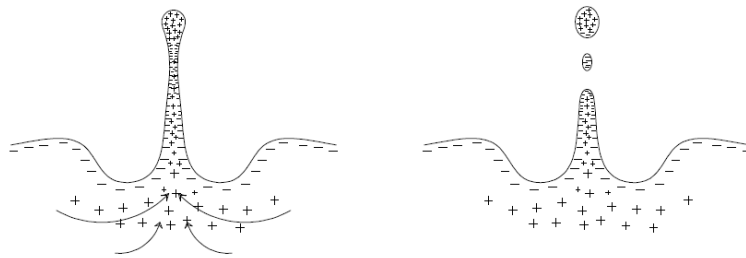


Abbildung 2.6.1: Schematische Erzeugung geladener Tröpfchen beim Zerplatzen von Luftblasen an der Grenzfläche Wasser/Luft, wie sie in Form der Gischt auf den Meeren allgegenwärtig auftritt. Voraussetzung ist die Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht. Abbildung nach Iribarne und Mason [1967]; Bailey [1988].

Weiterhin kann ein *thermoelektrischer Effekt* Ladungstrennung und nach anschließender räumlicher Separation, Nettoladung hervorbringen. Dieser begründet sich aus der unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeit der dissoziierten Wasserionen. Besonders ausgeprägt tritt er in Eis auf, wo die Beweglichkeit der Oxoniumionen und Protonen etwa eine Größenordnung höher als die der Hydroxidionen ist. Nach Latham und Mason [1961b] entsteht über einem Temperaturgradienten  $\delta T$  entlang der Strecke  $\delta x$  ein Potenzialgefälle von  $2\delta T \cdot [\text{mV}]$ .

Für die Eisphase können weitere Mechanismen, basierend auf kristallografischen Effekten angeführt werden. Dazu gehören Dislokationen in der Kristallstruktur, welche diffundierend den Ort wechselnd und anschließend mechanisch getrennt, eine Aufladung herbeiführen [Keith und Saunders, 1990]. Auch die Ausbildung eines Kontaktpotenzials zwischen unterschiedlichen Eisoberflächen bzw. Eisstrukturen (beispielsweise raue oder filigrane Eiskristalle gegenüber glattem Graupel) kann Ladung generieren [Caranti et al., 1985].

Generell kann man feststellen, dass das Zusammenwirken von Polarisation (aufgrund

<sup>40</sup>Nach PHILIPP LENARD (1862–1947)

äußerer Felder oder intrinsischer Ladungstrennung) und Fragmentation (Bläschenruptur, Tropfenseparation oder Eisfragmentation [Latham, 1963; Pereyra und Avila, 2002]) einen potenten Aufladungsmechanismus für atmosphärische Tröpfchen darstellt. Die Phasenübergänge des Wassers hängen dabei von den Umgebungsbedingungen oder Entwicklungsstadien der Wolken bzw. deren Typus ab.

### Aufladung durch Fremdladungsträger

Eine zweite Gruppe von Aufladungsmechanismen wird durch außerhalb der Tropfen generierte Ladungsträger gebildet. Diese können von freien Elektronen über Ionen, ionische Cluster bis zu geladenen Aeroslparkeln reichen. Diese Ladungsträger wandern attraktiv durch die Coulombkraft auf polarisierte Wolkentropfen. Sollte das äußere Feld des terrestrischen Kondensators nicht ausreichen um nennenswerte Coulombanziehung zu ermöglichen, ist immer noch eine Einfangwahrscheinlichkeit durch Diffusion oder Impaktion bei fallenden Tropfen möglich (dann allerdings nur bis auf wenige Elementarladungen) [Gentry und Brock, 1967; Hoppel, 1985]. Bereits sehr früh in der Geschichte der systematischen Atmosphärenforschung, noch bevor grundlegende Wolkenprozesse wie beispielsweise die Niederschlagsbildung befriedigend erklärt waren, wurde durch Wilson [1929] eine Elektrifizierung der Gewitter durch Ionen vorgeschlagen. Die Existenz der dafür notwendigen, freien Ladungsträger war bereits hinreichend bekannt [Lenard, 1892; Wilson, 1897; Köhler, 1921a]. Der Ursprung von Photoionen und gegebenenfalls freien Elektronen ist im Auftreten unterschiedlicher Arten von ionisierender Strahlung (hauptsächlich natürliche Radioaktivität, Ultraviolettstrahlung und Kosmische Hintergrundstrahlung in der oberen Troposphäre, in höheren Schichten alle Arten), dem äußeren Photoeffekt und chemischen Reaktionen von Spurengasen zu finden [Yair, 2008]. Ebenso kann durch Koronaentladungen innerhalb hochgeladener Gewitterwolken und den Resten des ionisierten Blitzkanals ein Ladungsträgerübergang auf Aeroslpartikel erfolgen, welche die Ladungen dann konservieren und anderenorts wieder auf Tropfen übertragen können.

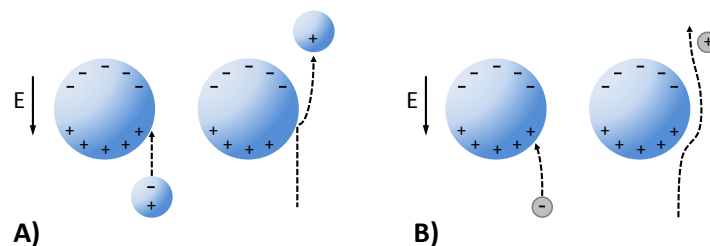


Abbildung 2.6.2: Aufladung eines ungeladenen Wolkentropfens, polarisiert durch ein äußeres elektrisches Feld: A) Ladungsübertrag durch ein abprallendes polarisiertes Partikel. B) selektiver Ladungsübertrag durch ein Ion (Ablenkung eines positiv geladenen Ions im rechten Teilbild). Tropfen und Partikel können zusätzlich eine Relativgeschwindigkeit zueinander aufweisen. Nach MacGorman und Rust [1998](Erläuterungen im Text).

Bei dem vorgeschlagenen induktiven Ladungs-Sammelmechanismus wird ein ungeladener Tropfen im äußeren elektrischen Feld polarisiert. Eine Vertikalbewegung kann unterstützend wirken. Kleine Ladungsträger (im Vergleich zum Tropfen; Ionen, aber auch geladene Aeroslpartikel) wechselwirken nun mit den Raumladungszonen auf der Tropfenoberfläche (siehe Abbildung 2.6.2 [B, links]) und tragen zu einer Nettoladung bei. Gleichnamig zur Tropfenunterseite geladene Partikel werden abgestoßen (Abbildung 2.6.2 [B, rechts]). Dies kann sich jedoch ändern, wenn die Driftgeschwindigkeit (hervorgerufen durch das elektrische Feld) größer als die Fallgeschwindigkeit des Tropfens ist. In diesem Fall kann der Ladungsträger, angezogen durch die Oberseite, den Tropfen auch nach der Passage erreichen.

Bei den geladenen Aerosolen als Fremdladungsträger können besonders die äolischen Mineralstäube und Eispartikel in Schneestürmen große Ladungsmengen bereitstellen<sup>41</sup> [Shinbrot und Herrmann, 2008]. Durch die Aufwirbelung und die damit verbundene Reibung der Sandkörner untereinander werden innerhalb der wenige Zentimeter dicken Grenzschicht Feldstärken bis zu 30 kV erzeugt [Kok und Renno, 2008]. Gelangen die Aerosole durch Scher- und Vertikalströmungen in den Bereich der Wolken, können sie als Ladungsträger (mit niedriger spezifischer, aber vergleichsweise hoher absoluter Ladung) mit den Wolkentropfen wechselwirken.

Die Aufladung über Fremdladungsträger ist durch die zunehmende repulsive Coulombkraft begrenzt. Mittels der oben genannten induktiven Abläufe finden sekundäre Entwicklungen statt, die sich wegen der Vielfalt an Wirkmöglichkeiten und Kombinationen je nach Umgebungsbedingungen ergänzen.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass eine Vielzahl an Aufladungsmechanismen möglich ist. Ihre vollständige Durchdringung und quantitative Beschreibung ist allerdings erst in wenigen Fällen erfolgt und gesicherte Aussagen sind nur begrenzt möglich. Dennoch ist ihr Wirken erheblich, wie man sich leicht an den gewaltigen elektrischen Entladungen eines Gewitters vergewissern kann. Dem interessierten Leser seien für weitere Ausführungen und eine Einführung in dieses eigenständige Fachgebiet die Abhandlungen von Mason [1971]; Latham [1981]; Beard und Ochs [1986]; MacGorman und Rust [1998]; Saunders [2008] empfohlen.

---

<sup>41</sup>Durch elektrostatische Abstoßung können dabei der Auftrieb enorm erhöht werden und die Partikel in die Lage versetzt werden, die Grenzschicht „springend“ zu verlassen, um vom Wind überhaupt weggetragen werden zu können.

# 3 Experimenteller Aufbau

## 3.1 Bereitstellung levitierter, charakterisierter Wolkentropfen

Wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben, gibt es eine Vielzahl an Effekten und Mechanismen, die auf Wolkenmikrotropfen wirken. Da für die vorliegende Arbeit nur Wechselwirkungen der Tropfen mit ihrer jeweiligen Umgebung von Interesse sind, werden Verfahren bemüht, die eine Wechselwirkung der Tropfen untereinander ausschließen. Im Gegensatz zu klassischen Kammerexperimenten, in welchen ein Tropfenensemble bis hin zur kleinskaligen Wolke simultan mit einer Beobachtung untersucht wird, waren bei den hier bearbeiteten Fragestellungen nur die Einzelereignisse angestrebt. Beide Verfahren haben gerade bezüglich der Messtechnik Unterschiede, die einen Vergleich erschweren. Daher sollen im Folgenden der experimentelle Aufbau, seine Komponenten und die Funktionsweise erläutert werden. Die vorgestellten Apparate und Techniken wurden nicht unbedingt parallel betrieben – die jeweilige Experimentbeschreibung zeigt spezifische Besonderheiten und Kombinationen auf. Die Qualitätsanalysen der Komponenten und Verfahren sowie die Fehlerbestimmungen der Messmethoden, insofern nicht charakteristisch für einzelne Untersuchungen, sind in diesem Kapitel mit aufgeführt.

### 3.1.1 Elektrodynamischer Levitator

Essenzieller Bestandteil der Experimentieranlage ist die Möglichkeit der berührungslosen Tropfenspeicherung (Levitation). Dieses Gerät, im Folgenden EDB (electro dynamic balance), *Paul-Falle*<sup>1</sup>, Levitator oder elektrodynamischer Speicher genannt, ermöglicht das freie Schweben elektrisch geladenen Mikrotropfen in einem Wechselfeld. Dieses Verfahren kam den durchgeführten Untersuchungen zugute, da die Eigenschaften elektrisch geladener Wolkentropfen hier von besonderem Interesse sind. Einen Überblick zur historischen Entwicklung dieser Technik liefert die Zusammenfassung von Davis [1997].

Die Methode der elektrodynamischen Speicherung wurde erstmals Mitte des vergangenen Jahrhunderts vorgestellt [Paul und Steinwedel, 1953; Fischer, 1959; Wuerker et al., 1959]. Ursprünglich zur Speicherung von Ionen und geladenen Clustern gedacht, konnte der Anwendungsbereich bis zur Speicherung einiger zehn Mikrometer großer Partikel erweitert werden. Die exakte Herleitung der zugrunde liegenden Feldgleichungen und Betriebsgrößen zur Beschreibung der Speicherung kann sehr detailliert und didaktisch klar aufbereitet bei March et al. [1989] nachgeschlagen werden. Hier soll nur eine kurze Zusammenfassung das Prinzip verdeutlichen, da die Technik mittlerweile als etabliert gilt und im Rahmen dieser Arbeit eher als Werkzeug denn als Gegenstand der Forschung eingesetzt wird.

Ausgehend von der Überlegung, dass zum Schweben die Gravitationskraft, in diesem Fall durch eine elektrische Kraft, kompensiert werden muss, sollte für eine ortsfeste Zentrierung gleichzeitig um das zu speichernde Teilchen das Minimum eines Potentials lokalisiert sein, sodass bei einer Auslenkung stets eine rücktreibende Kraft zum Zentrum wirkt. Aufgrund widersprüchlicher Forderungen an solch ein Potenzial kann eine ortsfeste Lokalisation nur im zeitlichen Mittel erfolgen. Dazu ist es notwendig, mittels eines Wechselfeldes ein effektives Potenzial zu erzeugen. Das bedeutet, dass das Wechselfeld schneller oszillieren muss, als die Trägheit des Teilchens eine erfolgreiche Fluchtbewegung durchführen kann. Das effektive Potenzial hält nun das geladene Teilchen für den Beobachter bis auf kleinste Schwingungen ortsfest, wobei das erzeugende Wechselfeld durch Generierung eines

<sup>1</sup>Nach Wolfgang Paul (1913-1993) welcher 1989 mit dem *Nobelpreis* für ebendiese Entwicklung (in ursprünglicher Anwendung als Ionenfalle) ausgezeichnet wurde.

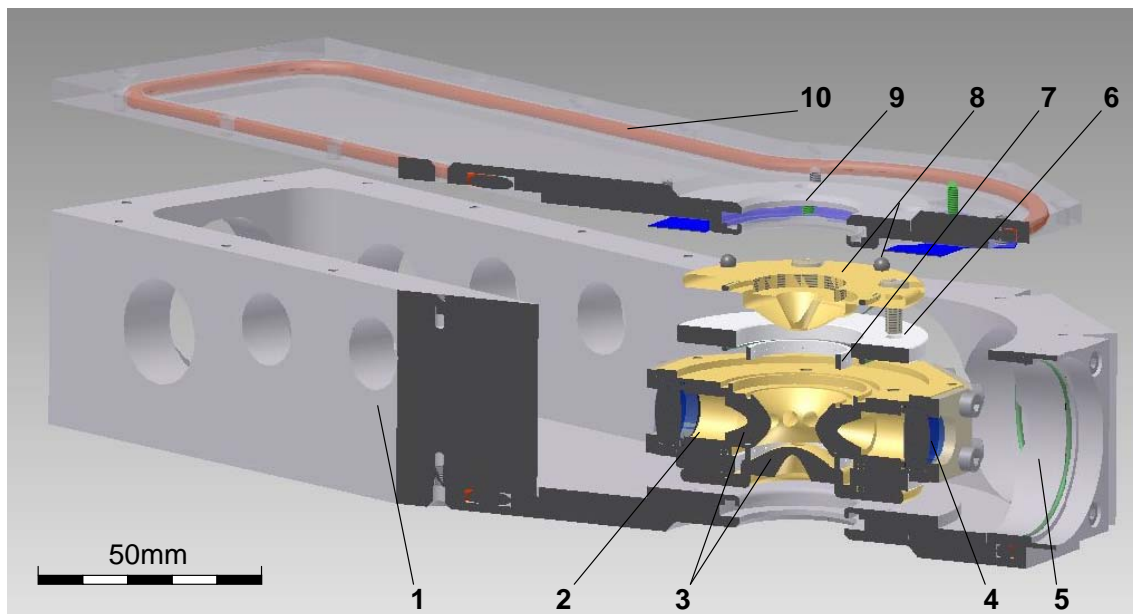


Abbildung 3.1.1: Querschnitt durch den Levitator innerhalb seiner Fassung. Die Falle ist formschlüssig, elektrisch isoliert fixiert. Folgende Komponenten sind bezeichnet: 1) Vakuumkammer mit Öffnungen für elektrische Durchführungen, 2) Fallenkorpus, 3) hyperbolische Elektroden, 4) optische Zugänge, vakuumdicht, 5) äußeres Kammerfenster, 6) keramischer Isolationsring, 7) Düsenring zum Gaseinlass, 8) Deckelektrode mit Durchgangsöffnung und Glasperlenlagerung, 9) Kammerdeckelfenster (der blaue Ring ist eine Tellerfeder zur Fixierung des Levitators) und 10) Vakuumkammerdeckel mit rotem Dichtring.

alternierenden parabolischen Potentials das abgleiten drohende Teilchen zum Zentrum zurückdrängt.

Der verwendete Partikelspeicher besteht aus einem achteckigen, ringförmigen Grundkörper mit 56 mm Außendurchmesser und 16 mm Höhe. Die Innenfläche des Grundkörpers ist hyperbolisch geformt und stellt die Mittelelektrode dar. Zur Temperaturhomogenisierung wurde Kupfer als Material gewählt, welches aus Gründen chemischer Beständigkeit vernickelt und anschließend vergoldet ist. Abbildung 3.1.1 zeigt einen Querschnitt durch das Vakuumgehäuse [1] in welchem der Levitator [2] durch eine Tellerfeder auf eine Glaslagerung geklemmt sitzt. Die hyperbolischen Elektroden [3] weisen dabei die Form der Äquipotenziallinien des eingesetzten Sattelpotentials auf. Das Verhältnis von horizontalem zu vertikalem Radius beträgt  $r_0/z_0 = \sqrt{2}$  mit dem realen Maß  $r_0=5$  mm. Der Grundkörper ist an den Stirnflächen durchbrochen, um Zugang zum Falleninneren zu gestatten [4,5]. Diese Anschlüsse nehmen Linsen zur visuellen Observation, Sensoren sowie den Tropfeninjektor auf und gestatten die Beleuchtung mittels Laserstrahl. Sämtliche Öffnungen sind vakuumdicht versiegelt. An der Ober- und Unterseite des Grundkörpers liegen auf jeweils einem Isolationsring [6] die beiden Kappenelektroden [8]. Diese besitzen ebenfalls eine Öffnung um auch vertikal Zugang in das Fallenvolumen zu gewähren [8,9]. Die Isolationsringe sind aus Aluminiumnitrid<sup>2</sup>, welches den Vorteil einer für Keramiken vergleichsweise hohen thermischen Leitfähigkeit bei gleichzeitig üblicher elektrischer Isolationsfähigkeit bietet. Diese Ringe fördern die isotrope Temperaturverteilung über den gesamten Fallenkorpus bzw. die drei Elektroden. Das Fallenvolumen kann über eine Zuleitung und einen Düsenring [7] mit Gasen gespült werden. Ein Zugangsfenster wird dafür nicht belegt.

Das Sattelpotenzial im Falleninneren wird erzeugt, indem die Mittelelektrode an eine bis zu 3 kV starke Wechselspannungsquelle mit maximaler Frequenz von 1 kHz ange-

<sup>2</sup>Handelsname SHAPAL-M (maschinell bearbeitbar)

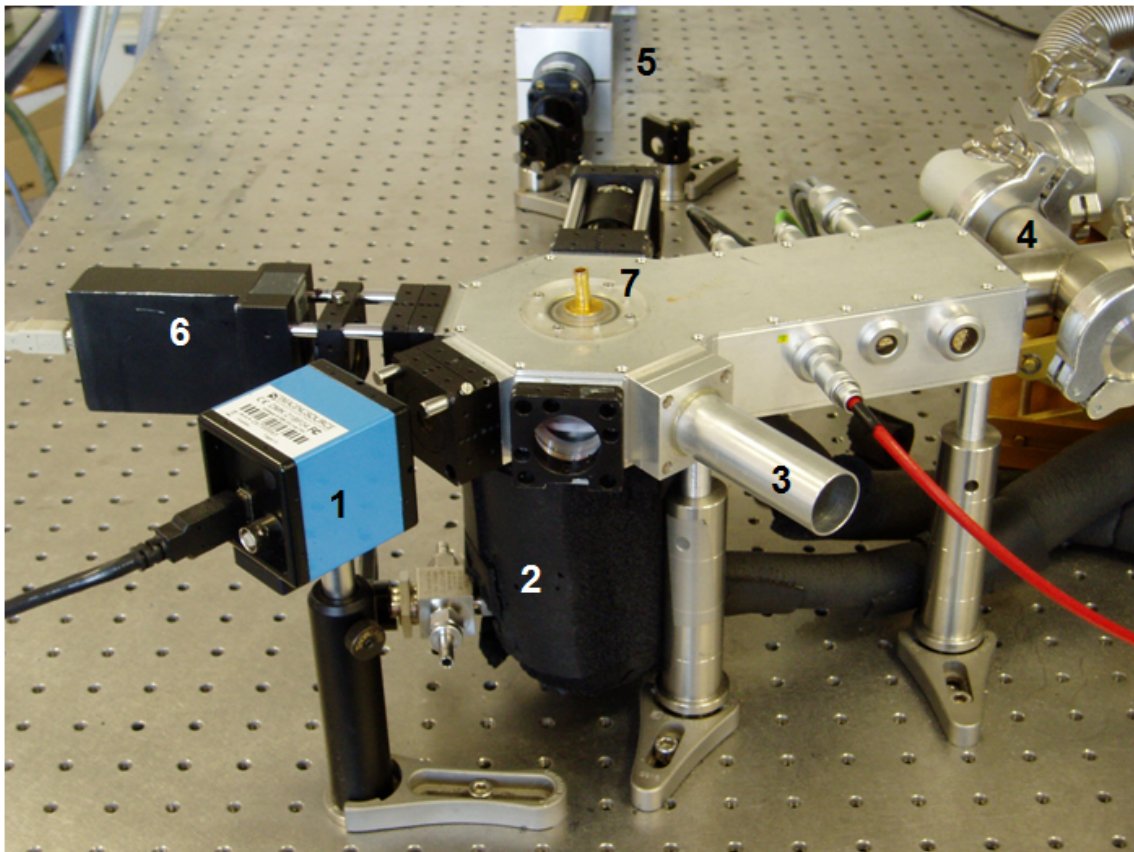


Abbildung 3.1.2: Ansicht des verwendeten Fallenaufbaus (ohne Versorgungsgeräte). Im Bildzentrum befindet sich die Vakuumkammer, welche den Levitator beherbergt. Die Bauhöhe ist durch die Forderung nach einem vertikalen, aufwärtsgerichteten Aerosolstrom bedingt. Folgende Komponenten sind markiert: 1) Monochromkamera mit Mikroskop zur Beobachtung und Größen- bzw. Phaseninformation, 2) Wärmetauscher zur Kühlung des Aerosolstromes (Eingang links), 3) Aufnahme des Tropfendispensers, 4) Versorgungsanschlüsse für Kühlmittelstrom und zur Vakuumerzeugung, 5) Laserbeleuchtung mit Strahlführung, 6) vertikale CCD-Zeile zur Positionskorrektur und Gefrierdetektion sowie 7) geöffneter Aerosolausgang bzw. Rest der Deckelektrodendurchführung (Bauteil während des Betriebs elektrisch und thermisch gekapselt). Als Maßstab kann der Abstand des Lochrasters der Tischplatte mit 25 mm dienen.

geschlossen ist. Die Boden- und Deckelektrode hingegen sind auf Nullpotenzial gegenüber der Wechselspannung kontaktiert. Der Anschluss eines entsprechenden Gegenpotenzials ist nicht notwendig, wie bei Nadolny [2008] gezeigt. Diese Verschaltung bietet einige Vorteile: Boden- und Deckelektrode können im Fall der Aerosolexperimente aus dem Gehäuse ragen, eine Gefährdung des Bedieners und Spannungsverluste durch die Aerosolleitungen werden dadurch minimiert. Die Gefahr von Hochspannungsüberschlägen zur Vakuumkammer ist ebenfalls minimiert, weil die Mittelelektrode ein höheres Spaltmaß aufweist. Für die Experimente bewährte sich eine Wechselspannungsamplitude von 1,4 kV bei 200 Hz.

Die zur Durchführung von Experimenten mit dem elektrodynamischen Levitator benötigten elektrischen Spannungen und Spannungspulse werden von einem in der Arbeitsgruppe entwickelten Versorgungsgerät DLC (*droplet levitation controller*) bereitgestellt. Dem interessierten Leser sei für eine detaillierte Beschreibung die Arbeit Nadolny [2007] empfohlen, die mehr einem Kompendium denn einem Betriebshandbuch gleichkommt. Für die Untersuchungen wurden zwei dieser Geräte (DLC-01 und DLC-02) eingesetzt, welche bis auf Details baugleich (aber mit verschiedenen Kalibrier- respektive Gerätefunktionen

behaftet) sind. Sie werden über eine Schnittstelle mittels Treiber-ähnlicher Grundprogramme von einem Personalcomputer angesprochen. Die Benutzerprogramme und Treiber sind in LABVIEW programmiert, der Mikrocontroller im Versorgungsmodul in ASSEMBLER-Sprache<sup>3</sup>.

Der Speicher ist in einem kompakten Vakuumrezipienten beherbergt (44 mm hoch). Dieser stellt gleichzeitig das äußere Gerüst zur Aufnahme peripherer Bauteile wie Optiken, Halter und Stative dar und erfüllt Isolationsaufgaben hinsichtlich thermischer und elektrischer Verluste. Das Vakuumgehäuse wird mittels eines kompakten Turbomolekularpumpstandes auf  $2 \cdot 10^{-4}$  mbar Restgasdruck evakuiert.

Eine typische Ansicht der Experimentiervorrichtung, hier für den Betrieb mit einem Aerosolstrom angepasst, bietet Abbildung 3.1.2. Die Bereitstellung von Kühlmittel und Aerosolstrom werden unten beschrieben, erregen aber kaum visuelles Interesse. Nicht alle Komponenten wurden permanent genutzt, weil sich teilweise die Konstellationen an den verfügbaren Beobachtungszugängen als ungünstig erwiesen oder schlichtweg nicht genug Beobachtungsstationen vorhanden waren. Ergänzende oder explorative Verfahren wie beispielsweise Leuchtdiodenillumination oder Gefrierdetektion mittels Polarisationsfilter und Photoelektronenvervielfacher wurden nur zu Test- und Kalibrationszwecken betrieben und werden daher nur an passender Stelle erwähnt.

#### 3.1.2 Automatische Positionskontrolle

Obwohl die ursprüngliche Entwicklung durch WOLFGANG PAUL für Experimente mit Ionen gedacht war, gibt es mittlerweile vielfältigste Anwendungen in Dimensionen die bis zu sechs Größenordnungen über dem eigentlichen Einsatzgebiet liegen [Davis, 1997]. Eine Modifikation des Levitators ist vorteilhaft: Die gespeicherten Tropfen können im Vergleich zu Ionen schwerlich mit vernachlässigbarer Masse angenommen werden. Eine Anpassung der speichernden Wechselspannungsamplitude und -frequenz ist zwar problemlos möglich, allerdings fallen geometrisches Fallenzentrum und Neutralisationspunkt von Potenzial und Gewichtskraft nicht zusammen. Der Tropfen „hängt“ daher etwas unterhalb des Zentrums. Zur Justage wird nun eine Gleichspannung  $U_{DC}$  ähnlich dem *Millikan-Kondensator*<sup>4</sup> appliziert. Das gespeicherte Partikel kann mittels der Kraftwirkung dieses elektrostatischen Feldes in vertikaler Richtung in die Fallenmitte verschoben werden. Die dort auftretenden elektrischen Feldkräfte der Wechselspannung sind vernachlässigbar gering und stellen für die durchgeführten Untersuchungen keine Fehlerquelle dar [Müller, 2010]. Abbildung 3.1.3 veranschaulicht die Wirkungsweise. Das Fallenzentrum und der dort levitierte Tropfen wird mittels eines Lasersrahls illuminiert. Das vom Tropfen unter einem Winkel von  $90^\circ$  in den optischen Zugang des Fallenkorpus (vergleiche Abbildung 3.1.1 [4] und Abbildung 3.1.2 [5, 6]) gestreute Licht wird über eine Sammellinse gebündelt und anschließend auf einer externen, vertikalen *CCD-Zeilenkamera*<sup>5</sup> abgebildet. Das verwendete Modell ist ein SPECTRONICS DEVICES *USB-Board* mit SONY *ILX554B*-Sensor (2048 Pixel mit  $56.0 \mu\text{m}$  mal  $14.0 \mu\text{m}$  Abmessungen). Die Beleuchtung des Tropfens geschieht wahlweise mit einem JDS UNIPHASE HeNe-Laser *1136P* (mit  $632,8 \text{ nm}$  bei  $10 \text{ mW}$ ) oder einem diodengepumpten Nd:YAG-Festkörperlaser ROITHNER *DPSSL-30* (frequenzverdoppelt auf  $532,0 \text{ nm}$  bei  $30 \text{ mW}$ ).

Das Streulichtsignal auf dem Zeilensensor kann bei kalibrierter Mittenposition<sup>6</sup> des Tropfens als Sollwert einem Regelkreis zugeführt werden. Jede Abweichung führt nun zu einer

<sup>3</sup>Diese Aufgaben wurden von JENS NADOLNY während seiner Diplomarbeit bearbeitet.

<sup>4</sup>Nach ROBERT ANDREWS MILLIKAN (1868–1953)

<sup>5</sup>*Charge-Coupled Device* (sinngemäß: ladungsgekoppeltes Bauelement): lichtempfindliche Detektormatrix die nach dem Eimerkettenprinzip durch Ladungsverschiebung sequenziell ausgelesen wird

<sup>6</sup>Das geometrische Fallenzentrum wird mittels eines festen Probekörpers bei zwei abwechselnden Frequenzen des Levitationsfeldes ( $200 \text{ Hz}$  und  $400 \text{ Hz}$ ) vermessen. Nach oben genannter Bedingung der Feldfreiheit im Mittelpunkt, sollte der Probekörper im Zentrum dem Frequenzwechsel minimal folgen. Ist er durch die Höhenkontrollregelung außerhalb der Mitte positioniert, moduliert sich die Korrekturspannung  $U_{DC}$  in demselben Maße wie der vorgegebene Frequenzwechsel.



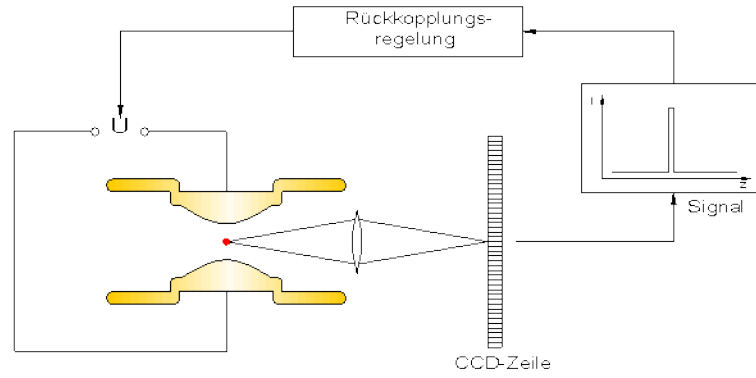


Abbildung 3.1.3: Wirkungsweise der automatischen Positionsregelung eines levitierten Mikropartikels. Das vom Tropfen unter  $90^\circ$  zur Einfallrichtung gestreute Laserlicht wird auf eine vertikale Kamerazeile fokussiert (Bildmitte). Diese Ortsinformation kann automatisiert ausgewertet werden und als Basis einer Sollwertregelung die ortsfeste Lokalisation erlauben. Dabei ist es möglich,  $U_{DC}$  im Bereich  $\pm 280$  V zu variieren.

Veränderung der Justagespannung  $U_{DC}$  und anschließendem Rückregeln auf die Sollposition. Außerdem erlaubt diese Methode bei aktiver Regelung auf eine feste Fallenposition, die präzise<sup>7</sup> Überwachung der spezifischen Ladung  $q/m$ . Deren Berechnung erfolgt so:

Ausgehend von einem Kräftegleichgewicht zwischen Gravitationskraft auf das Tröpfchen  $F_G$  und elektrostatischer Anziehung durch die Deckelektroden  $F_E$  gilt:

$$\vec{F}_G + \vec{F}_E = m_d \vec{g} + q_d \vec{E}_{DC} = 0 \quad (3.1.1)$$

(mit  $m_d$  und  $q_d$  als Tropfenmasse und -ladung sowie der Fallbeschleunigung  $g$ ). Die Feldstärke im Fallenzentrum  $E_{DC}$  weicht für den Fall des Levitators um einen Faktor  $k$  vom idealen Feld  $E_{kond} = U_{DC}/d$  eines ausgedehnten Plattenkondensators ab (Plattenabstand  $d$ ). Dieser Faktor wurde numerisch mittels der finite-Differenzen-Methode bestimmt [Wender, 2011]. Dabei ist zu beachten, dass unterschiedliche Elektrodengeometrien beispielsweise durch unterschiedlich große Öffnungen, wie hier im Fall der Aerosoldüsen, variierende Gerätefaktoren erzeugen. Insofern nicht anders angegeben, kamen in der vorgestellten Rechnung für  $k$  folgende Varianten vor: bei symmetrischen Deckelektrodenöffnungen von 3 mm Durchmesser ein Wert von  $k_{sym}=0,752$  und bei den eingesetzten Aerosolströmungselektroden ein Wert von  $k_{aero}=0,681$ . Damit gestaltet sich Gleichung 3.1.1 zu (Vektoren aufgrund identischer Wirkungslinie vernachlässigbar):

$$\frac{q_d}{m_d} = -\frac{gd}{kU_{DC}} \quad (3.1.2)$$

Die Variable  $d$  repräsentiert den Elektrodenabstand ( $d = \sqrt{2} \cdot 5$  mm, konstruktionsbedingt<sup>8</sup>). Wie aus Gleichung 3.1.2 ersichtlich, kann man aus einer Spannungsänderung der Positionsregelung die spezifische Ladung bestimmen. Wird experimentell die Tropfengröße und damit auch seine Masse konstant gehalten, lässt sich eine Ladungsänderung verfolgen. Ist die eingehende Tropfengröße und -dichte bekannt, kann aus Kenntnis von  $U_{DC}$  die Nettoladung des levitierten Tropfens bestimmt werden. Der Fehler der Ladungsbestimmung ergibt sich hauptsächlich aus dem Fehler der verwendeten Größenbestimmungsmethode (siehe Abschnitt 3.1.6), es können daher unterschiedliche Ladungsabweichungen auftreten.

Aufgrund konstruktionsbedingter Sollwertprotokollierung ist es prinzipiell notwendig, die real an den Deckelektroden der Falle anliegende Gleichspannung zur Tropfenposi-

<sup>7</sup>Die Schrittweite bzw. erlaubte Abweichung kann vorgegeben werden und betrug in den durchgeführten Experimenten 0,1 V, insofern nicht anders angegeben.

<sup>8</sup> $2z_0$ , bedingt durch  $r_0$ , siehe Abschnitt 3.1.1

tionskorrektur extern zu erfassen. Dieses elektrische Potenzial erfährt aufgrund des über die antistatischen Aerosolleitungen bzw. -schläuche (siehe 3.2.3) abfließenden Leckstromes teilweise einen Spannungsabfall. Letzterer kann mittels einer Kalibrationskurve aus den umgesetzten Sollwerten (gemessen mittels eines HP 34401A Digitalmultimeters) bestimmt werden. Alle im Weiteren angegebenen  $U_{DC}$ -Werte sind jeweils über folgende Funktionen korrigiert:

$$\begin{aligned} \text{für "DLC-01":} \quad U_{DC} &= 0,81 \cdot U_{1soll} \\ \text{für "DLC-02":} \quad U_{DC} &= 0,85 \cdot U_{2soll} \end{aligned} \quad (3.1.3)$$

Resümiert ist die Erfassung der Gleichspannungsregelung ein wichtiges Werkzeug bei der durchgeführten Art von Untersuchungen geladener Teilchen und erlaubt drei interessante Aussagen zum Forschungsgegenstand:

1. Bei bekannter Masse kann der Nettoladungszustand des levitierten Tröpfchens errechnet werden.
2. Aus der zeitlichen Entwicklung der nachgeregelten Spannung kann bei gleichzeitig konstanter Tröpfchenmasse eine Aussage zur Änderung des Ladungszustandes gewonnen werden. Und
3. Eine Analyse des Streulichtsignals lässt Rückschlüsse auf den Phasenübergang „flüssig → fest“ des Streuers zu.

#### 3.1.3 Detektion des Gefrierens der Mikrotropfen

Die automatische Positionskontrolle wird neben der Funktion als elektrostatische Waage weiterhin zur Detektion des Gefriervorganges benutzt. Diese Technik wurde erstmals von JENS NADOLNY bei der vorgestellten Art von Levitationsaufbau in seiner Diplomarbeit beschrieben [Nadolny, 2008]. Durch das Gefrieren eines transparent streuenden Tröpfchens bilden sich Kristallite und unregelmäßige Oberflächenformen aus. Diese erhöhen durch die nun vermehrten Streuzentren den Anteil des seitwärts gelenkten Lichtes. Im Signal der Zeilenkamera ist diese Änderung zu erkennen. Gleichzeitig orientiert sich ein gefrorener Tropfen im elektrischen Feld um<sup>9</sup> und es kommt zu einer sprunghaften Positionsverschiebung, welche ebenfalls eindeutig detektiert werden kann. Im vorliegenden Fall wird die erstgenannte Methode des Leuchtdichteanstiegs verwendet – ein Gefrierereignis ist ab einer spontanen Helligkeitszunahme von 7%, im Vergleich zur Leuchtdichte während des Messbeginns, detektiert. Die Methode funktioniert zuverlässig, trotz möglicher Teilchenbewegungen bis zum Rand des Sichtfeldes. Kalibrationsmessungen und Stichproben im laufenden Messbetrieb lieferten bei ideal justiertem Beleuchtungslaser und Streustrahlengang einen maximalen Fehler von 1% für falsch-negative Ergebnisse. Falsch-positive Detektionen rührten oft von einem kurzzeitigen Leuchtdichteanstieg während des Einfangvorganges. War dieser fluktuationsfrei eingestellt, konnte ebenfalls eine Genauigkeit von 99% erreicht werden. Nach dem Einpendeln der Tropfenposition (ein bis drei Sekunden, je nach Störung durch beispielsweise Gasfluss, gemessen an einer monotonen Steuerspannungskurve<sup>10</sup>) steigt die Zuverlässigkeit weiter an, kann jedoch aufgrund steigender Beobachtungsdauer nicht genauer als >99,0% angegeben werden. Die zeitliche Auflösung der Gefrierzeitmessung ist durch die Periodendauer des Regelkreises von 70 ms bestimmt. Um falsch-negative Ergebnisse zu reduzieren, wurde ein Gefrierereignis erst bei zweiter Detektion nach einer Periode, als eingetreten gewertet.

<sup>9</sup>Im Gegensatz zu den flüssigen Tropfen besitzen die Erstarrten nicht zwingend eine sphärische Gestalt, perfekt rund ist ein verschwindend geringer Bruchteil.

<sup>10</sup>Die Variation der stabilen Tropfenposition lag innerhalb des digitalen Rauschen bzw. der Schrittweite von 0,1 V der  $U_{DC}$ Spannung

## 3.1.4 Temperatureinstellung

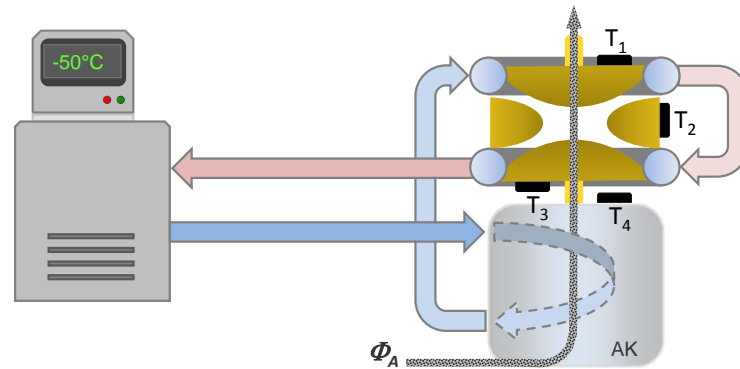


Abbildung 3.1.4: Schematische Darstellung des Kühlkreislaufes zur Aerosol- und Fallentemperierung. Vom links im Bild gezeigten Umwälzkryostataten strömt Ethanol in den Aerosolkühler [AK], gelangt dann in den oberen Kühlleitungsring des Levitators und wird durch den unteren Leitungsring dem Kühlmittelbad zurückgeführt. Diese Strömungsreihenfolge fördert thermische Isotropie im Levitatorcorpus und dem einströmenden Trägergas. Beschriftet sind der Aerosolstrom (grau)  $\Phi_A$  sowie die Temperatursensoren an den Fallenelektroden ( $T_1..T_3$ ) und der Aerosolleitung  $T_4$ .

Die notwendige Temperierung erfolgt über einen geschlossenen Kühlmittelkreislauf, der einem JULABO FP50-ME Umwälzkryostataten entnommen wird. Dieses Gerät zirkuliert einen Ethanolstrom von maximal 26 l/min, auf minimal -50 °C abgekühlt, mit einer Konstanz von  $\pm 0,01$  K. Das Kühlmittel durchströmt einen Wärmetauscher zur Aerosoltemperierung und den Levitatorrand. Die im Fallenzentrum einstellbaren Temperaturen sind repräsentativ für eine Atmosphärenhöhe bis 10 km [COESA, 1962], was einen Großteil der Troposphäre umfasst und auch homogene Nukleation von Wasserwolkenpartikeln ermöglicht. Eine Übersicht des Kühlkreislaufes zeigt Abbildung 3.1.4. Die in diesem Bild gezeigte Reihenfolge der durchströmten Bauteile minimiert den Temperaturgradienten im System – Bereiche höchsten Wärmeeintrags werden zuerst vom Kühlmittel durchflossen. Außerdem sind alle gekühlten Bauteile wärmeleitfähig verbunden.

## Temperaturüberwachung

Ein Großteil der Mechanismen in der Wolkenmikrophysik zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit. Aus diesem Grund ist die präzise Kenntnis der Temperatur bei den nachbildenden Experimenten wichtig. Im vorgestellten Experimentaufbau wurde großes Augenmerk auf die Vermeidung unbekannter Temperaturgradienten gelegt. Die Überprüfung erfolgte an mehreren Messpunkten (vgl. Abbildung 3.1.4) durch PT-100 Thermofühler der besonders geringen Rauschklasse 1/3 B ( $\Delta T = 0,1$  K nach DIN EN 60751). Diese wurden durch ein 8-kanaliges LAKESHORE Modell 218 Auslesegerät erfasst. Alle Messfühler wurden vor dem Einbau an einem zertifizierten Referenznormal kalibriert.

Abbildung 3.1.5 zeigt die Konstanz der Kühlungsregelung. Die gezeigte Temperaturverteilung wurde während eines zweieinhalbstündigen Experimentes aufgezeichnet – sie ist damit repräsentativ für die durchgeführten Messungen. Aufgrund hohen Wärmeeintrags in den Laborraum können Temperaturdriften im Tagesgang bis zu 0,02 K/h auftreten. Weil dies nicht ausgeschlossen werden kann, wird ein Unsicherheitsintervall von zwei Standardabweichungen gewählt. Der Messfehler geht damit zu 0,04 K in den Gesamtfehler ein.

Die Bestimmung der systematischen Messabweichung ist hingegen schwieriger, weil die Temperatur im Fallenzentrum nicht *in situ* während aller Experimente überwacht werden kann. Die außen angebrachten Temperatursensoren können nur die Elektrodentemperatur repräsentieren. Für den Fall des unbewegten Fallenvolumens kamen dazu die Berechnungen

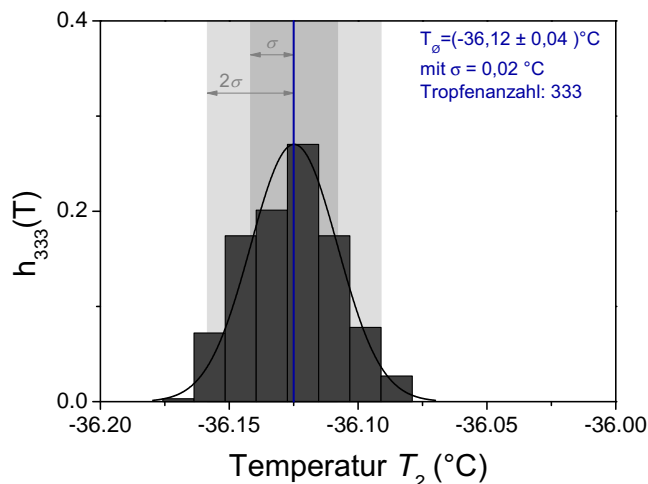


Abbildung 3.1.5: Darstellung der Temperaturverteilung während eines zweieinhalbstündigen Experimentes. Es gehen die Regelgenauigkeit des Kryostaten, die Stabilität der Umgebungsbedingungen und die Messunsicherheit der Temperaturerfassung ein.

des Temperaturfeldes durch eine in der Arbeitsgruppe entwickelte Software zum Einsatz. Dabei wird analog der elektrischen Feldverteilung die Mitten­temperatur aus der Temperatur der Elektrodenflächen berechnet. Für den Routineeinsatz ist es jedoch praktikabler die in Duft [2010] überprüfte Methode der Mittelung aller Elektroden­temperaturen bzw. Sensorwerte zu verwenden, welche denselben Wert ergibt. Für die Experimente mit einem Gasstrom durch den Levitator ist dies nicht gerechtfertigt, weil die Temperatur im Fallenzentrum maßgeblich durch die des Stromes bestimmt wird [Duft, 2011a]. Dazu wurde anhand einer fluiddynamischen Simulation untersucht, welchen Einfluss die für die Tropfenspeicherung in dieser Geometrie maximale<sup>11</sup> Gasströmung von 300 ml/min auf die Mitten­temperatur im Levitator hat. Wie in Abbildung 3.1.6 gezeigt, ist dazu ein, gemessen am beobachteten Gleichgewichtszustand, pessimistischer Temperaturgradient von 0,5 K Unterschied je Elektrode vorgegeben. Trotz dieses provozierten Wärmeeintrages nimmt das einströmende Trägergas bis zum Fallenzentrum nicht die Temperatur des bereits durchflossenen Abschnittes an. Daraus kann gefolgert werden, dass bei dem tatsächlich geringeren Temperaturgradienten entlang des Gasflusses die Fallenzentrumstemperatur in jedem Fall innerhalb der gezeigten Abweichung von etwa 0,5 K bzw. der Temperatur der zuerst durchströmten Elektrode (exakt bei 242,4 K) liegt.

Eine Überprüfung mittels einer 0,7 mm großen Thermoelementperle an der Tropfenposition bestätigte dies. Selbiges Verhalten ist in Hoffmann [2012] mittels eines Thermowiderstandes (größere Messfläche, dafür präziser kalibrierbar) für das verwendete System ebenfalls belegt. Aufgrund der thermischen Kopplung aller Komponenten und der zentralen Lage im Temperaturfeld unterschieden sich bei idealer Handhabe alle Temperatursensorwerte am Fallenkörper um  $\Delta T_{max}=0,3$  K – waren PT100 nicht hinreichend an die Oberfläche angekoppelt, sprang dieser Wert auf  $\Delta T_{max}>1$  K was gut zur Qualitätskontrolle herangezogen werden konnte.

Für alle Experimente mit temperierten Gasstrom durch das Fallenzentrum, wird daher die Temperatur der Bodenelektrode (vgl. Abbildung 3.1.4 [ $T_3$ ]) als repräsentativ für die Fallmitte angesehen. Die Genauigkeit der Temperaturerfassung bei Gasströmungen ergibt sich damit zu 98,5 % bzw. einem Fehler von 0,5 K im untersuchten Temperaturbereich. Für ruhendes Fallenvolumen kann die Temperatur im Zentrum mit einem Fehler von

<sup>11</sup>Dieser Wert gilt bezüglich der verfügbaren Haltespannungen. Die Strömungsgeschwindigkeit übersteigt dabei die Fallgeschwindigkeit eines vergleichbaren Wolkentropfens bereits um das Dreifache.

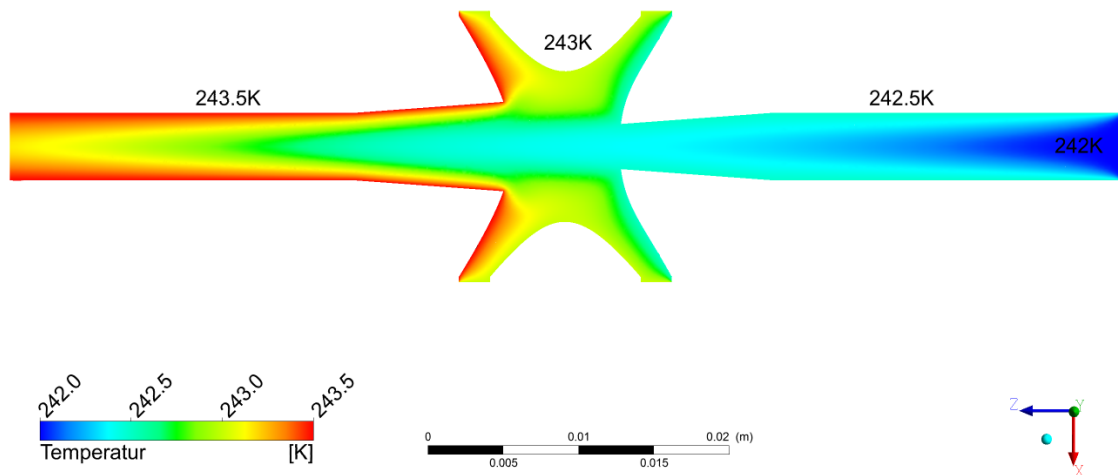


Abbildung 3.1.6: Simulierte Temperaturverteilung des Trägergasstromes beim Transfer durch den temperierten Fallenkörper. Von rechts kommend durchströmen 300 ml/min ( $v_g=1$  m/s) des vorgekühlten Gases die jeweils 0,5 K wärmeren Elektrodenkörper (Temperaturbeschriftung im Bild), dabei stellt sich im Fallenzentrum eine Erwärmung von ebenfalls etwa 0,5 K ein, was der Temperatur der bereits durchströmten Bodenelektrode entspricht. Der angenommene Temperaturgradient ist größer als der tatsächliche Verlauf, weswegen die gezeigte Mittentemperatur (242,4 K) als ungünstigster anzunehmender Fall betrachtet werden kann. Bild von Duft [2011a].

0,3 K bzw. einer Abweichung von 1% angegeben werden [Rzesanke et al., 2013]. Dieser Fehler scheint im Vergleich zur zufälligen Abweichung pessimistisch, ist aber durch viele störende Einflussgrößen wie beispielsweise Tagesgang der Labortemperatur (verfügbare Kühlleistung), abweichende Experimentbedingungen oder Wärmeeintrag durch Injektorheizung und -wartung gerechtfertigt.

### 3.1.5 Erzeugung elektrisch geladener Tropfen

Die Erzeugung geladener Mikrotropfen ist für die vorgestellten Experimente von grundlegender Bedeutung. Zum Einsatz kommt eine Sonderanfertigung (axialer Befüllzugang) des *SPIP Microdispensers* von GESIM – die spezifische Entwicklung dieses Produktes und Erläuterungen zur Herstellung sind umfangreich bei Howitz [1999] dargelegt<sup>12</sup>. Abbildung 3.1.7 zeigt eine Ansicht im gebrauchsfertigen Zustand. Der Dosierkopf selbst ist als Schichtstruktur aufgebaut. In ein Siliziumsubstrat sind Strukturen wie Kanäle, Reservoir und eine Düsenöffnung chemisch geätzt. Anschließend ist ein Glasdeckel durch anodisches Bonden aufgebracht. Auf der Unterseite des Siliziumsubstrates, direkt unter der Pumpkammer sitzt ein *piezoelektrischer* Kristall aufgeklebt. Durch einen Spannungspuls von 24 V bis 60 V (abhängig von der verwendeten Flüssigkeit bzw. deren Viskosität und Oberflächenspannung) mit einer Dauer von 120  $\mu$ s verformt sich dieser Kristall derart, dass auf die Pumpenkammer ein statischer Druck ausgeübt wird. Diese Druckfront entweicht durch die Düsenöffnung. Die ejizierte Flüssigkeit formt einen mikroskopischen Zylinder, welcher sich, bedingt durch die Oberflächenspannung, einschnürt und einen Tropfen freigibt. Durch stroboskopische Beleuchtung kann dieser periodisch-ausführbare Vorgang abgebildet werden. Dabei lässt sich außerdem die geringe Streuung der Tropfengröße (siehe am Ende des Abschnittes) mit maßstabskalibrierter Mikrofotografie überprüfen.

<sup>12</sup>Ebenso wie die Idee, diesen Injektor mit einem (akustischen) Levitator zu kombinieren

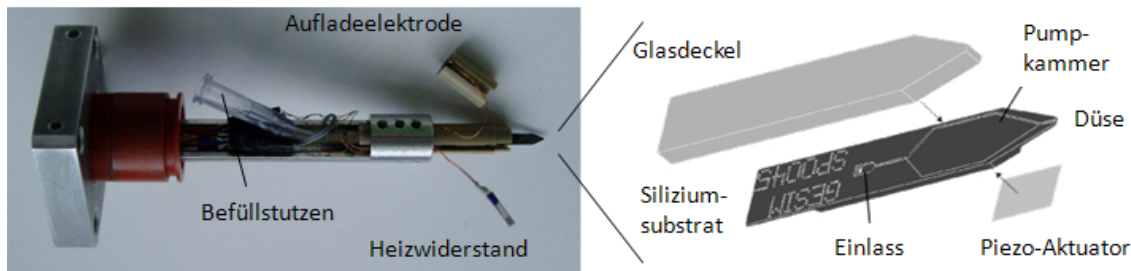


Abbildung 3.1.7: Darstellung des eingesetzten Tröpfcheninjektors. Im linken Teilbild ist eine Gesamtansicht des Dispensereinschubes zu sehen (vgl. Abb. 3.1.2 [3]). Als Maßstab kann der Heizwiderstand mit  $(2 \times 10)$  mm dienen. Der elektrische Anschluss erfolgt von links durch den roten Kunststoffzylinder. Die Aufladeelektrode ist abgezogen und gibt die Sicht auf den eigentlichen Dosierkopf frei. Dieser ist schematisch im rechten Teilbild dargestellt (adaptiert von Gast und Fiehn [2003]).

Die Befüllung des Injektors erfolgt über den im Bild 3.1.7 [links] zu sehenden *Luer-Lock*<sup>13</sup>-Anschluss. Auf dem Deckgläschen des Dispensers ist ein *PT100*-Widerstand<sup>14</sup> aufgebracht. Dieser wird als Heizwiderstand betrieben, um den Injektorkopf bei Gefrierexperimenten (er wird vom kalten Fallenkörper umschlossen) vor Vereisung zu schützen und eine gleichbleibende Viskosität der verwendeten Flüssigkeit zu gewährleisten. Da alle Gefrierexperimente zwischen  $-35\text{ °C}$  und  $-25\text{ °C}$  durchgeführt wurden, konnte ohne große Variation der Heizleistung gearbeitet werden, die Reservoirtemperatur betrug dabei circa  $35\text{ °C}$  (gemessen über Spannungsteilerschaltung mit dem PT100). Dennoch musste während langer Experimente der Injektor im Mittel alle 500 Tropfen kurzzeitig ( $<3$  min) zu Wartungszwecken entfernt werden, um Vereisungen der Aufladeelektrode zu entfernen oder das Injektorreservoir nachzufüllen.

Das vordere Ende des Tröpfcheninjektors bildet die Aufladeelektrode (vergleiche Abbildung 3.1.7 [links]). Diese besteht aus einer leitenden Metallscheibe die vor der Dispenserdüse mittels eines Kunststoffformstückes fixiert ist. Im Einsatz wurden Spannungen von 400 V bis 1,2 kV beider Polarität an diese Elektrode angelegt, um Tröpfchen mit bis zu 4 pC Nettoladung zu versehen. Die Aufladung selbst wird über den Effekt der Influenz vermittelt. Während der Auswölbung des Meniskus aus der Düsenöffnung geraten die molekularen Ladungsträger der Tropfenflüssigkeit in das elektrische Feld der Aufladeelektrode und werden polarisiert. Diese Ladungsverschiebung innerhalb der Flüssigkeitssäule (zum Aufladepotenzial gegenpolig geladene Ladungsträger werden in das Reservoir zurückgedrängt und gleichnamige an den Scheitelpunkt gezogen) wird nun durch das Einschnüren und Lösen des ejizierten Tropfens örtlich fixiert. Der nun Nettoladung einstellbaren Vorzeichens tragende Tropfen kann jetzt elektrisch manipuliert werden. Dieser simple Mechanismus setzt eine Restleitfähigkeit oder Autoprotolyse der verwendeten Flüssigkeit voraus, die bei dem verwendeten hochreinen Wasser mit  $5,5 \cdot 10^{-10}$  S/m gegeben ist.

Die erzeugten Wassertropfen messen etwa  $90\text{ }\mu\text{m}$  im Durchmesser, als Funktion des Spannungspulses (Amplitude und Dauer) sowie der Temperatur und Aufladespannung. Dieser Wert kann durch Variation der Einflussgrößen im Idealfall um etwa 15 % verschoben werden.<sup>15</sup> Die absolute Tropfengröße ist bei den vorgestellten Experimenten von untergeordneter Priorität – viel wichtiger ist eine homogene Größe, die Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit der untersuchten Ereignisse gewährleistet.

Die Varianz der Größenverteilung der für ein Experiment verwendeten Tröpfchen lässt sich aus Abbildung 3.1.8 ersehen. In dem Histogramm ist die Größenverteilung bei einem Gefrierexperiment aufgetragen. Dabei wurde jeder Mikrotropfen durchschnittlich zwei Se-

<sup>13</sup>Nach HERMANN WÜLFING LÜER

<sup>14</sup>Platin-Kaltleiter mit  $R_0=100\text{ }\Omega$  bei Standardtemperatur  $0\text{ °C}$

<sup>15</sup>Zur Erzeugung kleinerer Tröpfchen bietet der Hersteller ein geeigneteres Modell an.

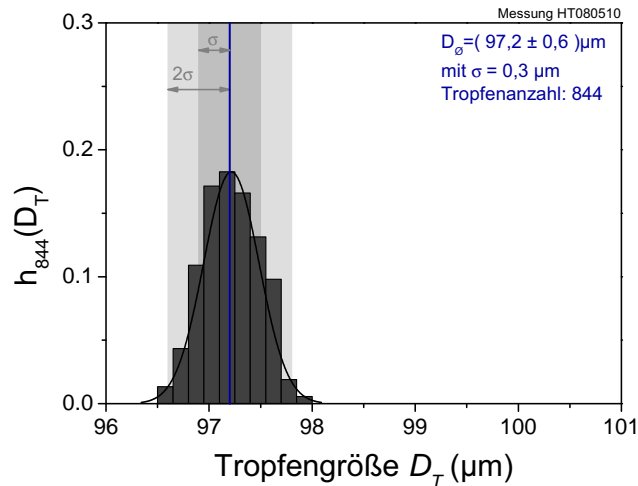


Abbildung 3.1.8: Größenverteilung einer Messung mit 844 Tropfen. Der mittlere Tropfendurchmesser beträgt  $97,2 \mu\text{m}$ . Die hinterlegten Bereiche zeigen das Intervall der doppelten (hellstes Grau) und einfachen Standardabweichung (grau). Die Standardabweichung beträgt  $0,3 \mu\text{m}$ . Das Experiment wurde von JENS NADOLNY durchgeführt.

kunden nach dem Verlassen des Dispensers und anschließender Speicherung im Levitator fotografiert und mittels automatischer Bilderkennung individuell vermessen (siehe Nadolny [2008] und 3.1.6.1).

Bei einigen Experimenten wurde die Tropfengröße aufgrund fehlender Überwachungsmöglichkeit (keine Kamerabeobachtung bei jedem Partikel möglich) nur stichprobenartig bestimmt, was aufgrund der Reproduzierbarkeit statthaft ist. Um den unentdeckten Fehlern Rechnung zu tragen, werden diese Messungen mit der erhöhten Unsicherheit von doppelter Standardabweichung der gezeigten Messung ( $\pm 0,6 \mu\text{m}$ ) beaufschlagt. Der Hersteller gibt einen Größenfehler des Dispensers von maximal 2% an<sup>16</sup>, was trotz eigener Qualitätsminderung für den vorliegenden Fall als zu pessimistisch eingestuft werden muss. Unabhängig vom noch aufzuschlagenden Fehler der im jeweiligen Experiment durchgeführten Größenbestimmung, wird die Äquivalenz der Tropfenerzeugung abschließend mit einer Abweichung von  $\pm 0,7\%$  bewertet.

### 3.1.6 Bestimmung der Tropfengröße

Die Bestimmung der Tropfengröße wurde direkt im levitierten Zustand vorgenommen, da eine Vermessung auf dem außerhalb gelegenen Injektorprüfstand nicht repräsentativ für die Experimentbedingungen ist. Je nach eingesetztem Equipment bzw. der Besonderheit des Experimentes war es notwendig, auf verschiedene Verfahren zurückzugreifen. Die jeweilige Methode ist in der Versuchsvorstellung deklariert.

#### 3.1.6.1 Schattenbildvermessung

Die intuitivste Möglichkeit, den Tropfendurchmesser zu ermitteln, stellt die Vermessung einer maßstäblichen Abbildung dar. Das Foto wird dafür mit einer hochauflösenden Kamera *SensiCam* von PCO (1376 x 1040 Bildpunkte) durch ein MITUTOYO *M Plan Apo 10x*-Objektiv erfasst. Das Schattenbild wird dann in einem bei Nadolny [2008] beschriebenen Verfahren einer automatischen Bilderkennungsprozedur unterzogen. Der Vergleich mit einem ebenfalls abgebildeten Maßstab kalibriert das Auflösungsvermögen der Optik und

<sup>16</sup>Die Angaben hierzu differieren zwischen 0,4% (1% Volumenfehler) auf der Hersteller-Website bzw. einer Produktinfo [GeSim, 2012] und 2% in einem Firmenprofil [Gast und Fiehn, 2003].

verknüpft die Dimension eines digitalen Bildpunktes mit einer Länge. Eine beispielhafte Bilderserie, aufgenommen während des Verdunstens eines Wassertropfens, zeigt Abbildung 3.1.9. Obwohl vom Beobachter aufgrund visueller Sinneseindrücke als vertrauenswürdig eingestuft, beträgt der Größenfehler  $1,0\ \mu\text{m}$  [Duft und Leisner, 2004a; Achtzehn et al., 2005]. Dies liegt in der Schwierigkeit der Definition des Randes bei einem Graustufenbild, einem Unsicherheitsbereich von einem Bildpunkt ( $1\ \text{px} = 0,65 \pm 0,02\ \mu\text{m}$ ) und geringer Schärfentiefe der Abbildung begründet [Müller, 2010]. Das Verfahren ist automatisierbar und liefert robuste Ergebnisse für ruhige Tropfenspeicherung (kein verschwommenes Bild aufgrund geringer Schärfentiefe von zitternder Tropfenposition).

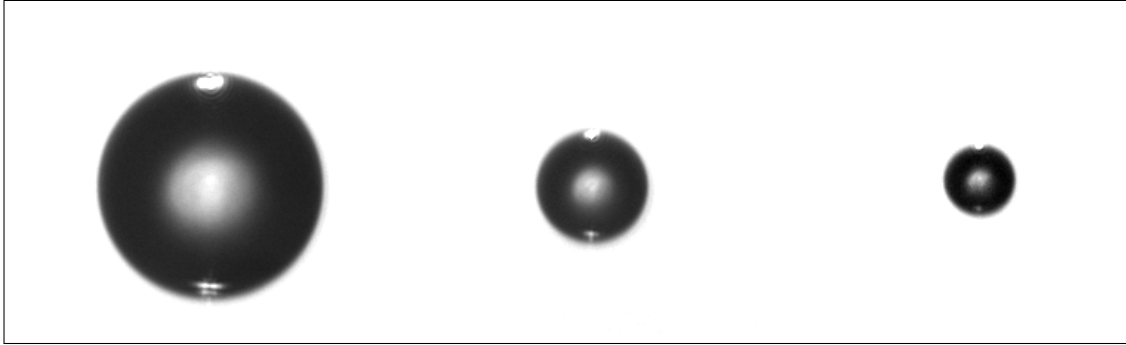


Abbildung 3.1.9: Bilderserie mikroskopischer Aufnahmen eines verdunstenden Wassertropfens. Die Schattenbilder wurden mittels Bilderkennung und einem kalibrierten Maßstab zu  $99,4\ \mu\text{m}$ ,  $49,4\ \mu\text{m}$  und  $31,2\ \mu\text{m}$  Durchmesser vermessen (von links nach rechts). Der Bildhintergrund ist abgezogen und die Helligkeit normiert.

#### 3.1.6.2 Größenbestimmung mittels Streulichtanalyse

Eine weitere Möglichkeit der Größenbestimmung des levitierten Mikrotropfens nutzt dessen charakteristische Streustrahlung [Taflin et al., 1988]. Basierend auf der *Lorenz<sup>17</sup>-Mie<sup>18</sup>-Lösung* der *Maxwell-Gleichungen* kann bei bekannter Brechzahl eines sphärischen Streumediums dessen winkelaufgelöste Intensitätsverteilung (*Phasenfunktion*) bei Wechselwirkung mit Licht bzw. elektromagnetischen Wellen berechnet werden. Genaugenommen ist die Lösung abhängig von dem Größenparameter  $X$  des Streuers, seiner Brechzahl und der des umgebenden Mediums, dem Polarisationszustand der einfallenden elektromagnetischen Welle sowie dem Beobachtungswinkel. Für den vorliegenden Fall beträgt der Größenparameter  $X = \pi D_d / \lambda = 531 < 1000$  was eine Verwendung des Mie-Algorithmus erlaubt [Bohren und Huffman, 1983].

Zur Erfassung der Phasenfunktion wird der gespeicherte Tropfen von einem Laser beleuchtet (siehe Abschnitt 3.1.2). Das gestreute Licht wird über eine Optik auf einer CCD-Kamera (Abbildung 3.1.2 [1], Modell *DMK 21BF04* von IMAGINGSOURCE) unter einem Winkel von  $45^\circ$  zur Laserstrahlrichtung (Vorwärtsstreuung) abgebildet und digital erfasst. Die gewonnenen Aufnahmen weisen ein charakteristisches Streifenmuster auf, wie aus Abbildung 3.1.10 [links] zu ersehen ist. Die Streulichtverteilung wird von einer Überstruktur eingeschlossen, die sich in zeitlichen Helligkeitsschwankungen oder breiten Streifen in Dimension der Tropfengröße äußert. Abbildung 3.1.11 [links] zeigt einen Äquatorialschnitt der beschriebenen Streulichtverteilung. Anschließend wird der gemessenen Verteilung die berechnete Struktur eines Streuers mit bekanntem Brechungsindex iterativ zugeordnet (Abbildung 3.1.11 [rechts]). Weil der abgebildete Raumwinkel konstruktiv bekannt ( $23,06^\circ$ ) und die Polarisationsrichtung des Laserlichtes mit  $45^\circ$  in der Wellenfrontebene ist, resultierte die Tropfengröße als einzig freier Parameter zur Anpassung. Die Auswertung bzw.

<sup>17</sup>Nach LUDVIG LORENZ (1829-1891)

<sup>18</sup>Nach GUSTAV MIE (1868-1957)



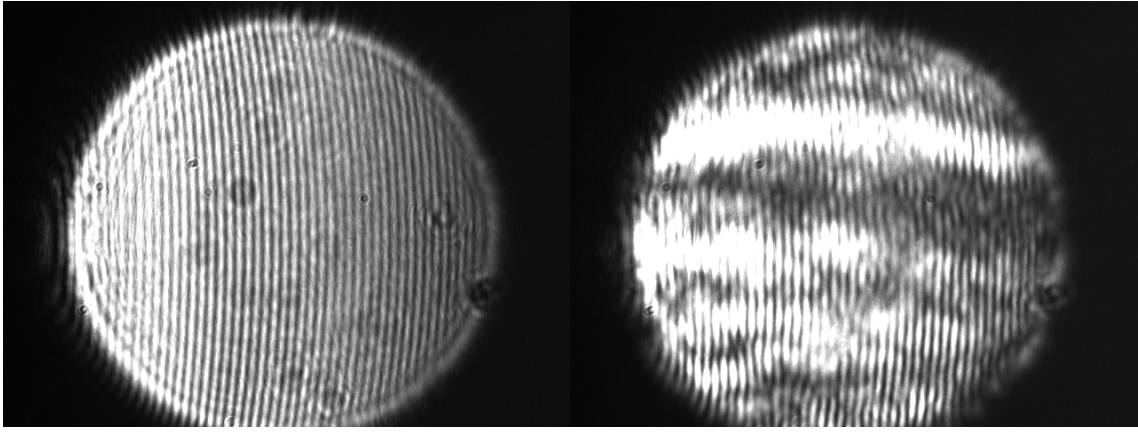


Abbildung 3.1.10: Streulichtaufnahmen der Beobachtungskamera eines flüssigen (links) und gefrorenen Tropfens (rechts). Deutlich ist das Streifenmuster der Mie-Streuung zu erkennen (bei monochromatischer Beleuchtung mit  $\lambda=532$  nm). Im gefrorenen Zustand wird dieses durch Interferenzen an Oberflächenrauigkeiten gestört. Das helle Tropfendrittel links im Bild wird durch eine Überstruktur verursacht (vergleiche Abbildung 3.1.11). Die konzentrischen Ringe im linken Teilbild sind Abbildungsfehler durch Beugung und Interferenzen, die Punkte Verunreinigungen der Optik.

Bewertung der Anpassungsqualität erfolgt dann mittels der Übereinstimmung der mittleren Anzahl von Mie-Moden pro Winkeleinheit. Die Brechzahl der Umgebung ist mit 1 idealisiert, die des Wassertropfens je nach Temperatur aus Duft und Leisner [2004b] entnommen.

Die numerische Berechnung der Miestreuung wird unter Verwendung eines in der Arbeitsgruppe vorhandenen Algorithmus durchgeführt. Dessen Funktionsweise und Verbesserungen sind bei Krämer et al. [1996]; Steiner et al. [1999] beschrieben.

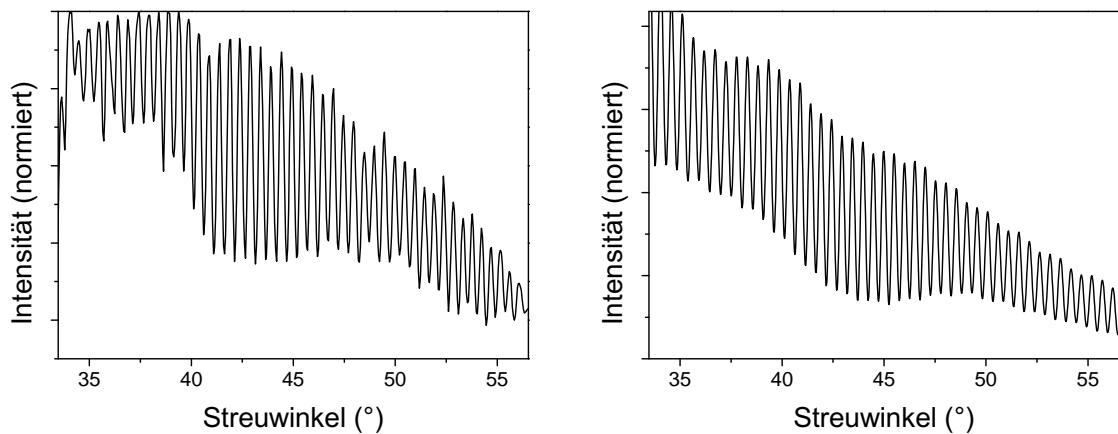


Abbildung 3.1.11: Winkelaufgelöste Darstellung der aus Bild 3.1.10 [links] entnommenen Streulichtverteilung (links) und der angepassten (rechtes Teilbild). Übereinstimmungskriterium ist die mittlere Modendichte im beobachteten und simulierten Winkelintervall von 1,9637 pro Winkelgrad. Abweichungen im linken Teilbild sind auf die Abbildungsqualität und eine Sensoraussteuerung während der Bildaufnahme zurückzuführen. Bei einer für die vorherrschende Temperatur  $-33,0$  °C angenommenen Brechzahl von Wasser  $n=1,3270$  (aus Duft und Leisner [2004b]) wurde der gezeigte Tropfen auf einen Durchmesser von  $(60,7 \pm 1,9)$   $\mu\text{m}$  vermessen.

Einzigster Unterschied besteht darin, dass ohne nennenswerte Qualitätseinbußen auf die Fourieranalyse der winkelaufgelösten Streulichtverteilung verzichtet werden kann, wenn die charakteristische Streifenstruktur (vgl. Abbildung 3.1.10) elektronisch erfassbar und zu zählen ist [Hesselbacher et al., 1991; Jakubczyk et al., 2001] (siehe Abbildung 3.1.11).

Das Verfahren der Streulichtanalyse konnte, wie in Abbildung 3.1.12 gezeigt, mit der oben vorgestellten Bildvermessung verglichen werden: Die Anpassung der Phasenfunktion zeigt eine mittlere Messunsicherheit von 3,2%. Dies ist in etwa soviel, wie durch Unsicherheit der Tropfenerzeugung selbst, der Genauigkeitsgrenze von 2% [Hesselbacher et al., 1991] aufgrund des Laserstrahlprofils sowie der Annahme ebener Lichtwellen und der Unsicherheit des Prüfnormals erwartet werden kann. Größte systematische Fehlerquellen sind eine mögliche Verkippung der Abbildungsachse und die Abbruchbedingung des Streulichtvergleiches. Hierbei können innerhalb nahezu konstanter Mie-Modendichte mehrere passende Durchmesserwerte ermittelt werden. Geringfügige Änderung des aufgezeichneten Winkels (Breite und Verkippung, letzte Mode genau auf der Intervallsgrenze) können diesen „entarteten“ Bereich verbreitern. Die Verwendung der Mie-Überstruktur bzw. der Einhüllenden der Phasenfunktion zur Qualitätsbeurteilung ist nur bedingt und dann bei geringen Helligkeiten nutzbringend, weil die Kamera einen automatischen und gewünschten Helligkeitsabgleich zur Bildoptimierung durchführt. Gemessen am Aufwand und der Qualität der Ergebnisse ist die vorgestellte Methode der Mie-Phasenfunktionsanpassung ein geeignetes Verfahren zur routinemäßigen Größenbestimmung der levitierten Mikrotropfen – die Größenänderung bzw. eine Messung der Verdunstungsgeschwindigkeit können bei Bedarf über die Erfassung der Regelspannung (vgl. Abschnitt 3.1.2) präziser protokolliert werden.

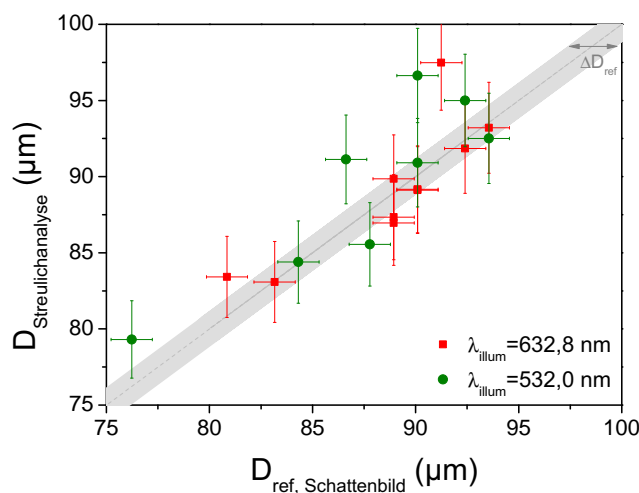


Abbildung 3.1.12: Vergleich der Tropfengrößenbestimmung über das Schattenbildverfahren und die Phasenfunktionsanalyse bei zwei verschiedenen Laserwellenlängen. Die gestrichelte graue Linie im Hintergrund gibt die Übereinstimmung  $D_{\text{mess}} = D_{\text{ref}}$  und das breite graue Band den Fehlerbereich der Schattenbildvermessung an.

Weiterhin bietet das Verfahren als sekundären Effekt eine visuelle Tropfenbeobachtung. Diese dient der Vergewisserung des Bedieners über Vorgänge im Fallenzentrum und einer Aussage zum Phasenübergang eines unterkühlten Wolkentröpfchens. Bemerkenswert ist, dass aus der visuellen Beobachtung des Tropfenstreulichtes weitere Informationen extrahiert werden können: Beispielsweise können Fällungsreaktionen in einer Verringerung der Streulichtamplitude bemerkt werden (Zuckeraerosol schwärzt Schwefelsäuretropfen). Besonders für die Kollisionsexperimente stellte sich dieser Sachverhalt als vorteilhaft heraus: Hierbei konnten durch kleinste Störungen des regelmäßigen Streifenmusters impaktierte, auf der Tropfenoberfläche schwimmende Partikel nachgewiesen werden. Dies ist dahinge-

hend wertvoll, dass ihre Existenz bewiesen, aber die erwartete Auswirkung noch nicht eingetreten war. Eine vermehrte Aufnahme von zusätzlichen Streukörpern vermindert die Abbildungsqualität bis zum diffusen Glimmen. Würde solch ein Kolloidtropfen dann eintrocknen, käme die Anordnung der Residualteilchen einem photonischen Kristall gleich. Bei regelmäßigem Aufbau und kleinen Streuzentren (Kolloide) würde das Streumuster durch Linien, ähnlich den *Kossel-Linien*<sup>19</sup> aus der Atom- bzw. Kristalloptik, überlagert werden [Jakubczyk et al., 2004].

### 3.1.6.3 Tropfengröße nach Millikan

Für Experimente mit Tropfen in einem Gasstrom, insbesondere bei den Entladungsexperimenten, konnte die Tropfengröße aufgrund der sphärischen Gestalt über die *Stokesreibung*<sup>20</sup> bestimmt werden. Wegen ihrer geringen Größe (<1 mm) kann eine Verformung der Tropfen im Gasstrom vernachlässigt und eine sphärischen Tropfengestalt angenommen werden [Pruppacher und Beard, 1970]. Durch die erzwungen ortsfeste Speicherung (siehe Abschnitt 3.1.2) erweitert sich Gleichung 3.1.1 um die Reibungskraft des Luftwiderstandes  $F_S$ . Dabei wurde die Flussrichtung so gewählt, dass die elektrische Kraft den Tropfen auf identischer Wirkungslinie gegen die Strömung in die Falle „drückt“<sup>21</sup>:

$$F_G + F_{E\Phi} = F_S = 3\pi D_d \mu v_\Phi \quad (3.1.4)$$

(mit  $D_d$  als Tropfendurchmesser,  $\mu$  der dynamischen Viskosität des Trägergases und  $v_\Phi$  dessen Geschwindigkeit am Ort des Tropfens. Der statische Auftrieb des Tropfens wurde hier, wie im Übrigen vernachlässigt, da er nur 1‰ der Gewichtskraft und 0,5‰ des Luftwiderstandes beträgt. Ist es nun möglich den Gasfluss kurz zu unterbinden (siehe Abbildung 3.1.13), ergibt sich mit den Kräftebilanzen 3.1.1 und 3.1.4 ein Gleichungssystem aus dem die Tropfengröße und -ladung als Lösungen hervorgehen, alle anderen Werte sind bei aktiver Positionskontrolle bekannt. Stellt man nun Gleichung 3.1.2 nach der Ladung um und substituiert diese in Gleichung 3.1.4 kann man die Tropfengröße ermitteln:

$$D_d = \sqrt{\frac{18\mu v_\Phi}{g\rho_d} \left( \frac{U_0}{U_0 - U_\Phi} \right)} \quad (3.1.5)$$

Die Spannung  $U_\Phi$  repräsentiert dabei die Gleichspannung unter Flussbedingungen,  $\rho_d$  die Dichte der Tropfenflüssigkeit und  $U_0$  die Haltespannung ohne Gasströmung.

Bei dieser Methode der Tropfengrößenbestimmung war eine Kalibrierung mit den beiden erstgenannten Verfahren zur Größenbestimmung kaum möglich, entweder war der Tropfen zu unruhig levitiert oder seine Brechzahl nicht hinreichend genau bekannt. Für statistisch unsignifikante Einzelfälle konnte ein Vergleich mittels *Mie-Streulichtanalyse* vorgenommen werden. Die dabei erhaltene Abweichung betrug im Mittel 3 µm-kleinere Durchmesser für das *Millikan-Verfahren*. Die Einführung eines Korrekturfaktors scheint aufgrund der geringen Stichprobenzahl noch nicht gerechtfertigt.

Es lässt sich die absolute Messabweichung nur unzureichend angeben. Die größte Unsicherheit erzeugt die Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit (siehe Abschnitt 3.2.3). Weiterhin ist die Geschwindigkeitsabhängigkeit des Luftwiderstandes im Levitatorzentrum eine steile Funktion des Ortes (vergleiche Abbildung 3.2.15). Ändert sich der Strom geringfügig, oder sitzt der Tropfen durch Verkippung der Falle im Gehäuse nicht im Zentrum, kann schnell eine Abweichung über 5 % erreicht werden. Der Fehler wird zu 8 % abgeschätzt. Das Verfahren erweitert trotzdem die zur Verfügung stehende Werkzeugpa-

<sup>19</sup>Nach WALTHER KOSSEL (1888-1956)

<sup>20</sup>Hierbei wird laminares Strömen vorausgesetzt, was eine fluiddynamische Simulation bestätigt.

<sup>21</sup>Dies erweitert den Betriebsbereich, weil die maximale Haltespannung begrenzt ist. Bei Tropfen niedriger spezifischer Ladung sinkt der Einfluss des *Millikankondensators* selbst bei maximaler  $U_{DC}$ , sodass die Gravitation die Rückstellkraft im aufwärtsgerichteten Strom unterstützt. Schaltet man den Fluss ab, dreht sich das Vorzeichen der Haltespannung und es gilt wieder Gleichung 3.1.1.

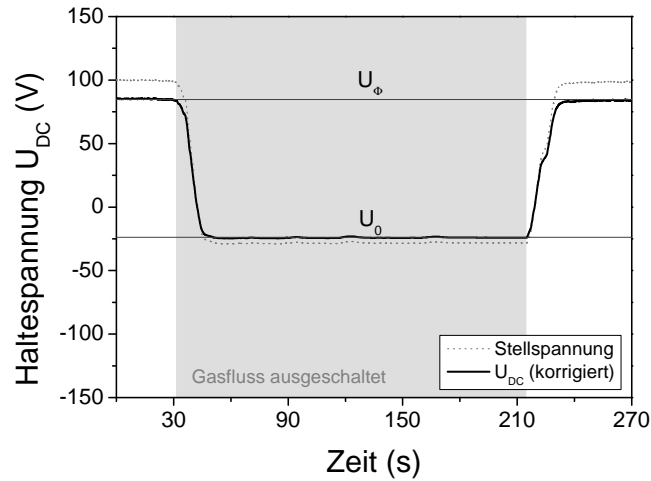


Abbildung 3.1.13: Zeitlicher Verlauf der Korrekturspannung  $U_{DC}$  bei der Größenbestimmung mittels *Stokesreibung*. Während der Abwesenheit des Gasstromes (grau hinterlegter Bereich) gilt die Beziehung 3.1.1 mit  $U_0$  als Haltespannung des Millikankondensators. Die Vermessung des hier gezeigten Schwefelsäuretropfens ( $\rho_{27\%_{wt}} = 1200 \text{ kg/m}^3$  [CRC, 2009]) ergibt einen Durchmesser von  $(70 \pm 5,6) \mu\text{m}$  bei einer Nettoladung von  $+(0,9 \pm 0,1) \text{ pC}$ .

lette in einen bisher unzugänglichen Bereich der Langzeitströmungsmessung. Es wird bei den Entladungsexperimenten von Schwefelsäuretropfen erfolgreich eingesetzt, weil deren Konzentration und damit deren Brechungsindex nach Wechselwirkung bzw. im Gleichgewicht mit der Umgebungfeuchte nicht ausreichend genau bekannt ist. Dafür behalten diese Tröpfchen ihre Masse bei einem Flusswechsel („an/aus“) annähernd bei bzw. ist die Masseänderung reversibel, sodass die Millikan-Methode hier zum Ziel führt.

## 3.2 Aerosolerzeugung und -handhabung

Die folgenden Abschnitte behandeln die Aufbereitung von atmosphärisch relevanten Modellpartikeln sowie deren Handhabung, Nachweis und Charakterisierung. Je nach Verwendungszweck der Aerosole (Träger von Ladungen oder Einsatz als heterogene Eiskeime) wurden die vorgestellten Techniken unterschiedlich kombiniert und teilweise modifiziert.

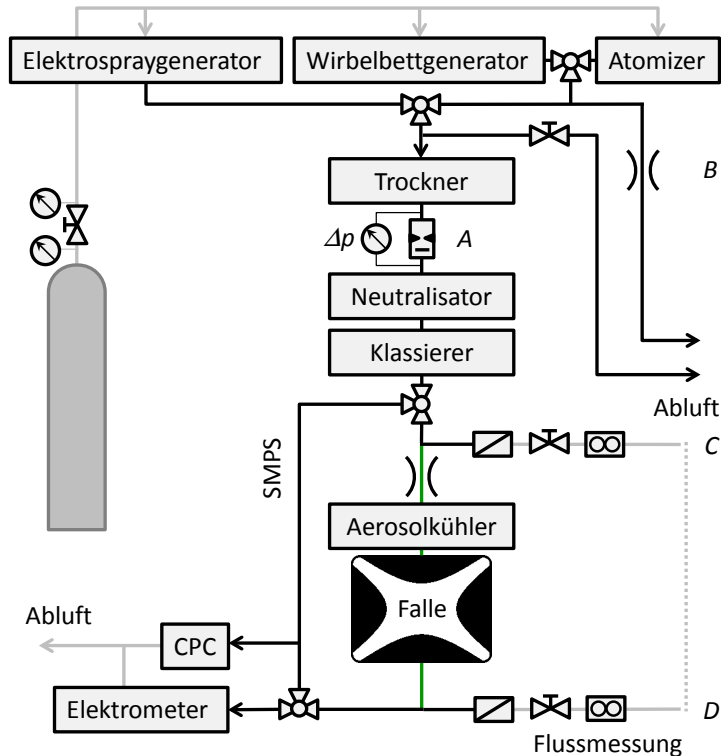


Abbildung 3.2.1: Flussschema des Aerosolsystems. Grau gefärbte Leitungen führen partikelfreies Trägergas, grüne sind zwei gleichlange Stücke antistatischen Schlauches zur Kontaktierung der Fallenelektroden (siehe Text). Das System wird durch den Gasdruck des Trägergases und die Vakuumpumpen der Abluftleitung sowie der beiden Partikelzähler angetrieben. Pfeile zeigen Quellen (vertikal ins System) und Senken (horizontal Richtung Bildrand) an. Bezeichnet sind: *SMPS*) Nebenschluss zur Kombination von Klassierer und Partikelzähler für die Bestimmung der Größenverteilung *A*) Differenzdruckmessung über Einengung zur Flussbestimmung mit anschließendem Impaktor zur Reduktion übergroßer Partikel im System, *B*) kritische Düse zur Überflussableitung bei Betrieb verbrauchsintensiver Generatoren, *C*) und *D*) absperrbare Nebenschlussleitungen zum Druck- bzw. Flussausgleich. Aerosole werden in beide Richtungen durch Filter entfernt und der Gas-Massenfluss thermisch gemessen. Die beiden Leitungsenden *C* und *D* können jeweils als Ein- oder Auslass eingesetzt sein (Wobei am häufigsten der Fall „ein Weg offen, der andere geregelt“ auftritt). Eine schaltbare Verbindung  $\overline{CD}$  erhält die Bilanz im System, stellt den Fallenfluss außerordentlich feinfühlig, bei gleichzeitig reduzierten Druckschwankungen, ein, beschränkt jedoch die Möglichkeiten des Aerosolangebotes bezüglich Menge und Größe aufgrund der balanzierten Flüsse zum Klassierer erheblich. Das System kann mehrere Flüsse gleichzeitig enthalten (Generatoren 1,1-20 l/min, Klassierer 0,1-10 l/min, elektrodynamische Falle 0-0,3 l/min und Partikelzähler 0,3 oder 1,5 l/min). Nähere Erläuterungen im Text. Nicht alle dargestellten Komponenten können gleichzeitig in Betrieb sein.

Einen Überblick der aufgebauten Anordnung gibt Abbildung 3.2.1. Damit sind die Anforderungen der Experimente erfüllt:

- Einfangen von Wolkentropfen und Betrieb des Levitators bei Anwesenheit einer Gassströmung von mindestens Fallgeschwindigkeit der Tropfen.
- kurze Einstellzeiten und geringe Totvolumina um unquantifizierbare Einflüsse des An- und Ausschaltens zu verhindern. Ideal können dem Trägergasstrom ohne Unterbrechung oder Druckschwankungen Aerosole eingeprägt oder entfernt werden.
- ausreichende Anzahlkonzentration luftgetragener Nanopartikel; die atmosphärisch nachgewiesenen Konzentrationen einer Größenklasse wurden oftmals überschritten um die Messzeit und damit die Wirkungen möglicher Trends und Fehlereinflüsse zu verringern.
- zeitlich konstante Verfügbarkeit; diese konnte bei den kleinsten Partikelgrößen über Stunden aufrechterhalten werden. Große Partikel über  $1\ \mu\text{m}$  besitzen einen nennenswerten Anteil der Gesamtmasse und leeren das Reservoir schneller, sodass nach wenigen zehn Minuten ein Nachfüllen oder anderweitige Interaktion des Bedieners notwendig wurde.
- ausreichend geringe Dispersität und Vermeidung von Agglomeraten.

Es wurden Partikelgrößen über drei Größenordnungen von  $15\ \text{nm}$  bis  $1,8\ \mu\text{m}$  hergestellt, wobei die kleinsten ausschließlich nass dispergiert und anschließend getrocknet wurden. Spezifische Eigenheiten der jeweiligen Versuchsdurchführungen sind in den entsprechenden Experimentbeschreibungen genannt und gegebenenfalls erläutert.

#### 3.2.1 Aerosolgeneratoren

Zur Erzeugung luftgetragener Partikel<sup>22</sup> kamen im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Techniken zum Einsatz. Dabei wurden einerseits die Schwebeteilchen direkt erzeugt und andererseits nur gasgetragen dispergiert. Aufgrund unterschiedlicher Anforderungen an den Generator, insbesondere hinsichtlich der erzeugbaren Anzahldichte, konnten innerhalb einer Fragestellung mehrere Geräte zur Anwendung kommen. Jede der vorgestellten Methoden besitzt einen günstigen Arbeitspunkt bezüglich des Volumenflusses an Trägergas. Daher mussten oft Kompromisse eingegangen oder die Geräte jenseits der optimalen Arbeitspunkte betrieben werden.

#### Düsenzerstäuber

Das zuverlässigste Gerät hinsichtlich der Erzeugung langzeitstabiler Partikelkonzentrationen stellt sicherlich der Zerstäuber (auch *atomizer*) dar. Aufgrund einfachster Konstruktion und keinerlei bewegter Teile kann mit diesem Gerät eine große Bandbreite an Partikeln zerstäubt werden.

Basierend auf dem *Prinzip von Bernoulli*<sup>23</sup> wird hierbei ein Trägergasstrom durch eine Düse geleitet. Durch die dabei hervorgerufene Druckdifferenz kann Flüssigkeit, die mit dem höheren Umgebungsdruck in Verbindung steht, in den Luftstrom gefördert und in feine Tröpfchen vernebelt werden. Die Düsengröße und der damit verbundene Druckabfall bestimmen den Förderstrom und die Düsengeometrie die Primärtropfen-Größenverteilung. Zu

<sup>22</sup>Die Erzeugung ist immer mit der Bereitstellung eines entsprechend konditionierten (z. B. trockenen oder lösungsmittelgesättigten) Trägergasstromes verbunden.

<sup>23</sup>Nach DANIEL BERNOULLI (1700-1782) besagt es, dass die Summe aus Staudruck und statischem Druck für inkompressible Fluide (was im vorliegenden Fall auch für Gase statthaft ist) konstant bleibt:  $\frac{\rho v^2}{2} + p_0 = \text{const.}$  Sie ist damit eine mögliche Lösung der *Navier-Stokes-Gleichung* bei Wirbelfreiheit. Allerdings begünstigen starke Scherkräfte die anschließende Zerstäubung sodass laminares Strömen nicht konstruktiv unterstützt werden braucht.

große Tropfen oder Agglomerate können bauartbedingt wieder in das Vorratsgefäß zurück-sedimentieren. Die fortgerissenen Tröpfchen passieren nun eine Diffusions-Trockenstrecke<sup>24</sup> und werden auf ein Residuum reduziert.

Es sind nun zwei Verfahren zur Aerosolerzeugung möglich, die zwar jeweils spezifische Grenzen aufweisen, generell jedoch äußerst robust arbeiten und hohe Anzahldichten (über alle Größenklassen bis  $10^7 \text{ cm}^{-3}$ ) liefern können:

1. Erzeugung löslicher Partikel: Hierbei wird eine Lösung des Partikelmaterials versprüht und das Lösungsmittel entfernt. Aufgrund der breiten Primärtröpfchengrößenverteilung<sup>25</sup> kann hierbei nur polydisperses Aerosol erzeugt werden. Durch Variation der Solutkonzentration kann das Maximum der Größenverteilung verschoben werden. Da oftmals eine große Menge besonders kleiner ( $<1 \mu\text{m}$ ) Partikel gewünscht ist, muss die Lösung verdünnt werden, was zu Lasten der Anzahlkonzentration erfolgt. In den durchgeführten Experimenten wurden vielfältigste Substanzen eingesetzt (beispielsweise Natriumchlorid, Saccharose, Ammoniumsulfat in Wasser und Silberjodid in Cyclohexanon oder Aceton).
2. Erzeugung unlöslicher Partikel: Bei diesem Verfahren wird eine Suspension versprüht. Dabei enthalten die erzeugten Primärtropfen bereits die endgültigen Aerosolpartikel in ungelöster Form. Die erreichbare Anzahldichte ist hierbei hauptsächlich von der Größe und den Oberflächeneigenschaften der vorgelegten Kolloide abhängig. Dieses Verfahren eignet sich besonders für natürlich vorliegende Staubproben geringer Stoffmenge. Bei ausreichender Verdünnung kann die Agglomeration minimiert und gleichzeitig maximal mögliche Konzentration durch idealerweise ein Partikel pro Primärtropfen erreicht werden. Weiterhin eignet sich dieses Verfahren, um aus einer weiten Palette künstlich hergestellter Nanopartikel einen Größenstandart mit hoher Konzentration zu erzeugen. Dabei ist wieder die Agglomeration mit anschließender Sedimentation im Vorratsgefäß das limitierende Kriterium. Eingesetzt wurden Suspensionen verschiedener natürlicher Staubproben (Saharastaub, ARIZONA TEST DUST<sup>26</sup>, Ton- und Eisenminerale) sowie viele Größen künstlich hergestellter Modellpartikel und Standards (Siliziumdioxid MONOSPHERE<sup>27</sup> und LUDOX<sup>28</sup> sowie Polystyrol-Latex (PSL) verschiedener Hersteller).

Der Atomizer kann zur Erzeugung monodisperser Partikelfractionen genutzt werden, indem entweder monodisperse Primärpartikel in großer Verdünnung vorgelegt werden (geringe Anzahldichte!) oder das polydisperse Aerosol mittels geeigneter Verfahren (z. B. Klassierer, Impaktoren oder Zyklone bzw. Kombinationen derer) gefiltert wird. Die erzeugten Teilchen sind aufgrund der enormen Reibung elektrostatisch hochgeladen (als Funktion der Größe; zur genauen Bestimmung siehe Forsyth et al. [1998]), sodass ein Weitertransport nur nach entsprechender Neutralisation (siehe 3.2.2.1) sinnvoll möglich ist.

<sup>24</sup>Unter „trocknen“ wird hier die Entfernung des Lösungs- bzw. Dispergiermediums verstanden. Im Fall von Wasserlösungen oder -suspensionen wird dazu eine hygroskopische Schicht (z.B. Kieselgel) überströmt oder durch eine permeable Membran trockenes Gas im Gegenstromverfahren bereitgestellt. Bei organischen Lösungsmitteln kommen Molekularsiebe und Aktivkohlestrecken zur Anwendung.

<sup>25</sup>Die erzeugten Tröpfchen sind typischerweise  $4 \mu\text{m}$  bis  $20 \mu\text{m}$  im Durchmesser, abhängig von Düsendröße, Druckunterschied sowie Viskosität und Oberflächenspannung der verwendeten Flüssigkeit.

<sup>26</sup>Auch *Arizona Road Dust*; Handelsname eines spezifizierten Mineralstaubgemisches vertrieben durch POWDER TECHNOLOGY, INC., South Burnsville, MN 55306, USA. Aufgrund des hohen Anteils (bis 10 %) der kleinsten technischen Größenfraktion ( $<5 \mu\text{m}$ ) erfreut sich dieser Staub in vielen Laboren zu Test- und Vergleichszwecken großer Beliebtheit.

<sup>27</sup>Handelsname der Firma PALAS GMBH, 76229 Karlsruhe, D, Größen ab etwa  $100 \text{ nm}$

<sup>28</sup>Handelsname, bezogen von W.R. GRACE & CO.-CONN. Baltimore, MD, USA, Größen  $<50 \text{ nm}$

#### Elektrospraygenerator

Zur Erzeugung wenige Nanometer großer Partikel in hohen Konzentrationen kann ein Elektrospraygenerator verwendet werden. Dieser bietet den Vorteil einer quasi monodispersen Partikelquelle und könnte gegebenenfalls ohne nachgeschaltete Klassierung betrieben werden. Ein weiterer Vorteil ist die jeweils geringe Menge an benötigtem Probenmaterial, die für lange Betriebsdauern ausreicht. Wie beim Atomizer können auch hier Lösungen oder Suspensionen versprüht werden. Allerdings ist zu beachten, dass aufgrund der Funktionsweise nur Kolloide bis etwa 100 nm eingesetzt werden können. Außerdem kann die notwendige Pufferlösung aus chemischer Sicht einige Substanzen verbieten oder zu inakzeptabel hohen Agglomerationsraten führen, wenn beispielsweise eine elektrochemische Stabilisierungsschicht<sup>29</sup> beeinflusst wird.

Das eingesetzte Modell ist ein *3480 Electrospray Aerosol Generator* von TSI. Die zu versprühende Flüssigkeit wird mit einer elektrisch leitfähigen Pufferlösung<sup>30</sup> versetzt und über eine Kapillare ( $\varnothing=25\ \mu\text{m}$ ,  $30\ \mu\text{m}$  oder  $40\ \mu\text{m}$ ) der Sprühkammer zugeführt. Gleichzeitig wird die Probenflüssigkeit mittels einer eintauchenden Platinelektrode auf ein elektrisches Potenzial von bis zu  $+2,2\ \text{kV}$  gebracht. Da an der Sprühkammer Nullpotenzial anliegt, bildet sich der hochgeladene Flüssigkeitsmeniskus zu einem *Taylor Konus*<sup>31</sup> aus und emittiert an der Kegelspitze einen nanoskopisch feinen Flüssigkeitsstrahl. Je nach Oberflächenspannung und Viskosität der Flüssigkeit zerfällt dieser rasch in Primärtropfen, die im vorliegenden Fall einen Durchmesser von etwa 150 nm aufweisen [TSI, 2007]. Über ringförmig angeordnete Düsen wird dieser Tropfenkette ein konzentrischer Schleierluftstrom angelegt. Dieser besteht aus Stickstoff oder synthetischer Luft, dem je nach Potenzialstärke etwa ein Zehntel Teil Kohlendioxid zugemischt wird. Der Schleierluftstrom erfüllt drei Aufgaben: 1.) trocknet er die Primärtropfen auf das als Aerosolpartikel gewünschte Residuum ein, 2.) führt er diese hochgeladenen Partikel durch eine abschließende Düse in die Ionisationskammer und 3.) verhindert das zugemischte Kohlendioxid aufgrund seiner hohen Elektronenaffinität die Ausbildung einer Koronaentladung zwischen dem hohen Flüssigkeitspotenzial und der Sprühkammer.

In der anschließenden Ionisationskammer ist diese Gasbeimischung vorteilhaft, wobei hier ähnlich einem klassischen Zählrohr die Moleküle als Stoßpartner auftreten. Die entstandenen Aerosolpartikel sind maximal geladen [Bailey, 1988] und würden daher sehr schnell elektrophoretisch abscheiden und damit verlorengehen. Außerdem könnte während des Verdunstens eine kritische Oberflächenladungsdichte erreicht werden, welche Sekundärtröpfchen aus einer *Coulomb-Instabilität* erzeugen und damit die Aerosolgrößenverteilung verbreitern würde. Aus diesem Grund befindet sich direkt im Anschluss eine Ionisationskammer (siehe Punkt 2). Hier wird das Trägergas teilweise ionisiert<sup>32</sup> und die entstehende Raumladungswolke rekombiniert die Partikelladung zu einem großen Teil.

Dieses Verfahren kann eine sehr große Zahl ( $> 10^7\ \text{cm}^{-3}$ ) vornehmlich kleinster Nanopartikel (2 nm bis 100 nm) zur Verfügung stellen. Allerdings ist zu beachten, dass aufgrund des Zumischens von trockenem Trägergas eine dem Probenförderstrom äquivalente Menge an Restfeuchte im Aerosolstrom verbleibt, der diesem im vorliegenden Fall einen Taupunkt um  $-30\ ^\circ\text{C}$  verleiht. Dieser Wert stellt somit die Temperaturuntergrenze für Kollisionsexperimente elektrosprühter Aerosole mit Flüssigwassertropfen (ohne zusätzlichen Trocknungsaufwand) dar. Gleichzeitig kann bei dieser Temperatur nahe der Sättigungsfuchte

<sup>29</sup>Viele Kolloide werden über Gegenionen an ihrer Oberfläche elektrochemisch aufgeladen, um eine Abstufung der Partikel untereinander und damit Gewährleistung der Primärgröße zu erreichen.

<sup>30</sup>Im vorliegenden Fall wurde ein 20 mM Ammoniumacetatpuffer (pH 6.7) verwendet, der durch Zugabe von 1 M Ammoniumhydroxid auf einen günstigen Arbeitspunkt von pH 8 bei einer Leitfähigkeit von 0.2 S/m eingestellt war. Je nach eingesetztem Partikelmaterial kann eine Abweichung von diesem Wert erforderlich sein.

<sup>31</sup>Nach SIR GEOFFREY TAYLOR (1886-1975), welcher zeigte, dass sich eine hochgeladene Flüssigkeitsschicht zu einem Kegel mit einem universalen Spitzenwinkel von  $98.6^\circ$  spannen kann.

<sup>32</sup>Dazu wird oft eine *Koronaentladung* genutzt. Im vorliegenden Fall erfüllte allerdings eine 185 MBq aktive Polonium 210-Quelle ( $\alpha$ -Strahler mit 5,3 MeV) diesen Zweck.



gearbeitet werden, was bei Langzeitmessungen die Tropfenverdunstung minimiert.

In dieser Arbeit wurden als Substanzen Saccharose- und Ammoniumacetatpartikel erzeugt und Siliciumdioxidnanopartikel dispergiert. Ein detaillierter Einblick in das verwendete Gerät kann bei Chen et al. [1995] und in diese Technik allgemein bei Bailey [1988] gewonnen werden.

### Wirbelbettgenerator

Für den Einsatz natürlicher Mineralstaubproben zur Aerosolerzeugung scheidet in einigen Fällen die beiden erstgenannten Generatoren aus, da sie die Partikel immer über eine Flüssigphase prozessieren. Beispielsweise können Eigenschaften der Partikel durch eine Benetzung grundlegend verändert werden – quellfähige Substanzen verändern ihre Größe und können meist nur sehr schwer durch Ausheizen getrocknet werden oder eine Grenzflächenwechselwirkung wird massiv gestört. Aus diesem Grund wurde für die Trockendispergierung ein Wirbelbettgenerator entwickelt und zur Einsatzreife gebracht. Die Bauart orientiert sich dabei an der von Prenni et al. [2000] vorgestellten, benötigt jedoch eine deutlich geringere Probenmenge zum Betrieb. Weiterhin ist es durch einen modularen Aufbau möglich die Dimensionen der einzelnen Bauteile (siehe Abbildung 3.2.2) leicht an die zu zerstäubende Substanz und deren Einsatzmenge anzupassen. Das Gerät kann mit allen rieselfähigen Stäuben bestückt werden. Je nach Dichte der Substanzen ist jedoch eine Fluss- und Druckdifferenzanpassung sowie gegebenenfalls ein Zusatz von Stoßpartnern (Bronze- oder Siliziumdioxid-Mikropartikel) erforderlich.

In einem Glaszylinder befindet sich eine austauschbare Fritte<sup>33</sup>, die die Staubprobe trägt. Von unten strömt ein gefilterter Trägergasstrom ein und wird durch ein Drahtgeflecht auf den ganzen Zylinderquerschnitt aufgeteilt und laminarisiert. Bei ausreichender Stärke bringt dieser nun den Staub zum brodeln und verbläst die kleinste Partikelfraktion inner-

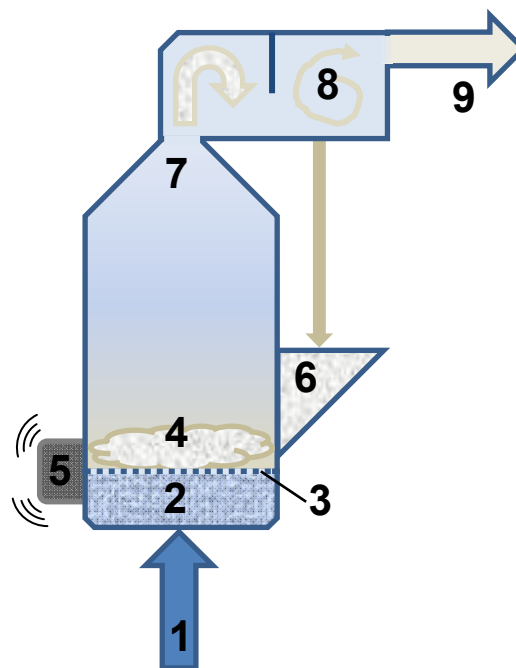


Abbildung 3.2.2: Schematische Darstellung des entwickelten Wirbelbettgenerators, bestehend aus folgenden Komponenten: 1) Trägergasstrom, 2) Gleichrichterelement, 3) Fritte, 4) Staubprobe, 5) Vibrationselement, 6) Vorratsgefäß mit druckfester Schneckenförderung, 7) Sedimentationsstrecke mit Impaktor, 8) Zyklon mit Materialrückführung, 9) Aerosolstrom.

<sup>33</sup>Standardmäßig der Porenklasse 0, jedoch können je nach erforderlichem Differenzdruck alle gängigen Größen eingesetzt werden.

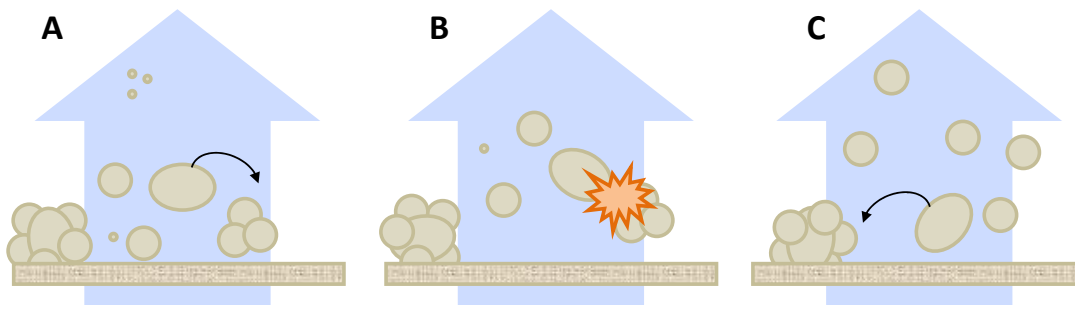


Abbildung 3.2.3: Funktionsprinzip des Wirbelbettes zur Deagglomeration. Das Staubreservoir (grau) wird von unten mit einem Trägergasstrom (blau) belegt. Teilbild A zeigt das Ausblasen kleinster Partikelfractionen und Beginn des „Springens“. In B kollidieren größere Agglomerate, brechen auf und starten den in Teilbild C gezeigten konstanten Partikelaustritt (stationärer Zustand).

halb weniger Sekunden. Sollten sich Vorzugskanäle bilden, was besonders bei sehr feinen oder klumpigen Proben der Fall ist, können diese mit einem Vibrationselement (hochdrehender Motor mit einer Unwucht) zugerüttelt werden. Dadurch wird der Luftstrom ständig in andere Bahnen gezwungen und das Reservoir gut durchmischt. Ohne die leichtflüchtige, kleinste Größenfraktion verbleiben nur noch agglomerierte Teilchen (bei ähnlicher Primärpartikelgröße, was bei den meisten reinen Mineralstäuben der Fall ist). Aufgrund ihrer geringen Größe von wenigen Nanometern sind die Wechselwirkungskräfte<sup>34</sup> zwischen den Monomeren derart stark, dass es kaum Möglichkeiten gibt die notwendigen enormen Scherkräfte zur Trennung aufzubringen. Eine Variante ist das sogenannte „Springen im Wirbelbett“, bei dem durch ähnlich große Stoßpartner maximale Energie zum Aufbrechen übertragen werden kann. Abbildung 3.2.3 zeigt dieses Prinzip schematisch. Reibungsbedingte elektrostatische Aufladung begünstigt den Auftrieb [Kok und Renno, 2008], führt bei ungenügender Abführung aber auch zum Niederschlag an den Wandungen und Abschirmeffekten. Die Stoßpartner können auch durch Zugabe hinreichend großer bzw. schwerer Bronze- oder Glasnanopartikel bereitgestellt werden (oft wird allerdings mit erheblich größeren Fremdpartikeln aufgrund besserer Trennbarkeit gearbeitet, diese wirken dann eher wie Mahlzusätze und erhöhen den Anteil kleiner Fractionen durch Deaggregation<sup>35</sup>). Sollten durch einen anderweitig geforderten, prinzipiell zu hohen Trägergasstrom nicht nur die gewünschte Größenklasse fortgetragen werden, können diese größeren Aerosole und Agglomerate sowie die schwereren Zuschlagstoffe zu einem großen Teil über eine anschließende Sedimentationszone, einen Impaktor und einen Zyklon<sup>36</sup> (jeweils unterschiedlicher Arbeitspunkt – empirisch bestimmt) über das Vorratsgefäß mittels einer Förderschnecke dem Reservoir zurückgeführt werden (vgl. Abbildung 3.2.2 [ 7, 8, 6]).

Aufgrund der prinzipbedingten Reibung laden sich die Staubteilchen ebenfalls auf [Forsyth et al., 1998] und bedürfen eines Neutralisators zur Entladung.

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Proben waren die Tonminerale Kaolinit, Illit und Montmorillonit sowie Silberjodid<sup>37</sup>. Die erreichbaren Anzahldichten betragen je nach Substanz und Betriebsbedingungen bis zu  $10^3 \text{ cm}^{-3}$ , konstant über zwei Stunden.

<sup>34</sup>Hauptsächlich wirken hier *London-van der Waals Kräfte*, seltener auch makroskopisch-elektrostatische Coulombkräfte aufgrund von angelagerten oder Kristallitladungen.

<sup>35</sup>Der Unterschied ist hier per definitionem die Bindungsfestigkeit: Aggregate bestehen aus gefügeverbundenen Monomeren z. B. gesinterte Werkstoffe

<sup>36</sup>Der Gasstrom wird hierbei in einen Kreiswirbel gezwungen und axial nach oben abgesaugt. Aufgrund ihrer Trägheit können die schwersten Aerosole dieser Bewegung nicht folgen und prallen an die Wand. Dadurch sind sie dem Strom entzogen und können sogar in einem unterhalb angebrachten Vorratsgefäß gesammelt werden. Ein mögliches Verstopfen wie beim Impaktor ist nahezu ausgeschlossen.

<sup>37</sup>Aufgrund dessen photolytischen Zerfalls muss dazu das Gerät lichtdicht abgeschirmt werden.

### 3.2.2 Aerosolbehandlung, -erfassung und -charakterisierung

Die folgenden Abschnitte geben einen kurzen Überblick zu den eingesetzten Methoden, luftgetragene Partikel zu untersuchen und hauptsächlich deren Größe und Anzahldichte zu bestimmen. Als bildgebendes Verfahren kann die Rasterelektronenmikroskopie (*REM*) eingesetzt werden, deren Funktionsweise in Goldstein [2003] recht anschaulich nachzulesen ist. Zur chemischen Analyse wurde bei unklaren Fragestellungen eine energiedispersive Röntgenspektroskopie (*EDX*) durchgeführt. Aufgrund des sporadischen Einsatzes soll an dieser Stelle auf eine Funktionsbeschreibung verzichtet werden. Ebenso wurde mittels eines aerodynamischen Partikel-Spektrometers<sup>38</sup> (*APS*) für Strömungsexperimente und zur Charakterisierung des experimentellen Aufbaus der aerodynamische Durchmesser<sup>39</sup> und die Lichtstreuungseigenschaften von Aerosolpartikeln bestimmt. Im Folgenden sind die unverzichtbaren Standardgeräte vorgestellt.

#### 3.2.2.1 Neutralisator

Wie bereits erwähnt, sind die Generationsverfahren in der Regel mit einer hohen Aufladung der Aerosolteilchen verbunden. Diese Ladung kann einerseits elektrophoretisches Abscheiden provozieren und ist andererseits höchst unspezifisch, wenn, wie im vorliegenden Fall die elektrischen Eigenschaften luftgetragener Partikel von Bedeutung sind. Aus diesem Grund wird in der Partikelmesstechnik ein sogenannter Neutralisator eingesetzt, der hohe Nettoladungen kompensiert und einen definierten Ladungszustand als Funktion der Partikelgröße [Woessner und Gunn, 1956] erzeugt. Dazu strömen die Partikel an einer Ionisationsquelle sowie der durch diese erzeugten Raumladungswolke vorbei und rekombinieren in bekanntem Maß ihre Überschussladung. Aufgrund fundamentaler, thermisch bedingter Diffusionsprozesse [Gunn, 1955] ist es dabei unbedeutend, welche Quelle die Raumladungswolke besitzt – zum Einsatz kommen radioaktive Präparate, Röntgen- oder Ultraviolettstrahler und elektrische Entladungen.

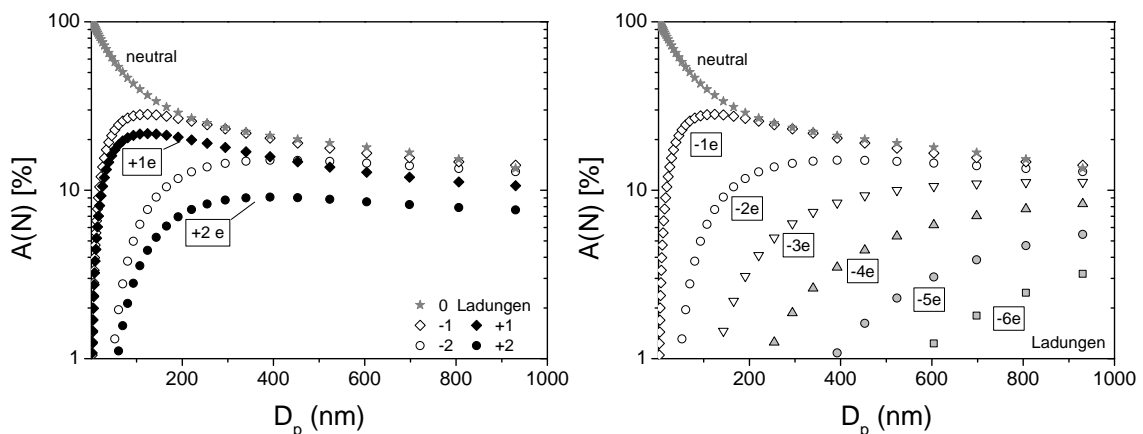


Abbildung 3.2.4: Anteil geladener Aerosolpartikel nach Passage einer bipolaren Raumladungswolke in Luft als Funktion des Partikeldurchmessers und des Ladungszustandes  $n_p$ . *Links*: Anteil ein- und zweifach geladener Aerosolpartikel mit jeweils beiden Vorzeichen nach FUCHS. Deutlich ist das ungleiche Verhältniss (0,875) der positiven zu negativen Ladungen zu erkennen. *Rechts*: Anteil geladener Partikel mit ausschließlich negativen Überschussladungen (-3e..-6e nach GUNN). Die Gültigkeit der gezeigten Berechnungen ist experimentell bestätigt [Wiedensohler und Fissan, 1988].

<sup>38</sup>APS® 3321 von TSI

<sup>39</sup>Es gibt viele Größen um Aerosole zu charakterisieren. Allein für den Durchmesser sind verschiedene Definitionen (je nach Fragestellung) gebräuchlich. Einen Überblick dazu liefern Davis und Schweiger [2002]. Insofern nicht explizit genannt, ist bei „Partikelgröße“ immer der *Mobilitätsdurchmesser* gemeint (siehe 3.2.2.2).

### 3 Experimenteller Aufbau

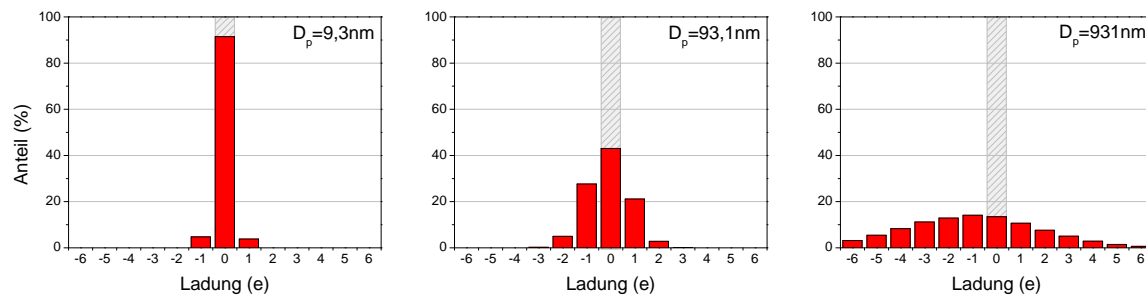


Abbildung 3.2.5: Vergleich der Ladungsverteilung nach FUCHS und GUNN dreier unterschiedlich großer Partikelfractionen. Deutlich erkennbar ist, dass die 9.3 nm kleinen Aerosole fast vollständig (91 %) und bei den 93.1 nm großen Teilchen annähernd die Hälfte neutralisiert werden, wohingegen bei den 931 nm Partikeln nur noch 13,5 % entladen werden. Gleichzeitig ist erkennbar, dass eine vollständige Entladung bei steigender Partikelgröße immer unwahrscheinlicher wird. Daraus lässt sich ersehen, dass beispielsweise zur konstanten Produktion einfach, positiv geladener Aerosole der beiden letzten Größen die Menge der primär erzeugten Partikel verdoppelt werden muss. Je nach Material und Generator faltet dazu noch eine Verteilungs- bzw. Gerätefunktion ein.

Die einzige Unterscheidung ist hinsichtlich der Polarität der freien Ladungsträger zu treffen – während ionisierende Strahler in der Regel bipolare Ladungsverteilungen erzeugen, kann durch elektrische Entladungen auch eine Sorte monopolarer Ladungsträger direkt emittiert werden. In den durchgeführten Experimenten wurden Polonium 210 (185 MBq,  $\alpha$ -Strahler mit 5,3 MeV) und Krypton 85 (370 MBq,  $\beta^-$ -Strahler mit 0,7 MeV) als Ionisationsquellen eingesetzt. Damit ist ein verlustarmer Aerosolfluss überhaupt erst möglich. Die verwendeten Quellen sind, gemessen an der jährlich empfohlenen Dosisleistung, stark, dafür ist es aber möglich, Mengen von bis zu  $10^8 \text{ cm}^{-3}$  bei 10 nm Durchmesser umzuladen [TSI, 2009]. Dies ist notwendig, weil je nach Größe des Aerosols tatsächlich mit einem Großteil an absolut neutralisierten Partikeln zu rechnen ist (vgl. Abbildung 3.2.4 *links*, 90 % der 10 nm-Partikel werden vollständig neutralisiert).

Für eine mögliche Größenklassierung aufgrund unterschiedlicher elektrischer Mobilität von polydispersen Aerosolteilchen ist es essenziell, den genauen Ladungszustand selbiger zu kennen. Aufgrund der Komplexizität einer analytischen Lösung wurde mittels Approximation ein adäquates Verfahren zur schnellen Berechnung gefunden [Fuchs, 1963]. Dieses wurde experimentell bestätigt [Wiedensohler et al., 1986; Wiedensohler und Fissan, 1988] und anschließend weiter präzisiert [Wiedensohler, 1988]. Bemerkenswert ist dabei die vermehrte Bildung negativ geladener Partikel, wie in Abbildung 3.2.4 *links* zu beobachten ist (Verhältniss +/- beträgt 0,875). Dies liegt in der unterschiedlichen Ionenmobilität sowie einem verbleibenden Rest freier Elektronen begründet. Weil diese Konzentration negativer Ladungen schwankt und entsprechend der Umgebungsbedingungen, wie Trägergasart, Wasserdampfpartialdruck, Konzentration elektronenaffiner Moleküle (z. B.  $\text{O}_2$ ) oder Rekombinationsverhalten bzw. Bildung der Clusterionen, verschieden sein kann, empfiehlt sich für stabilen Betrieb die Klassierung positiv geladener Partikel.

In den vorgestellten Experimenten wurde, wenn nicht ausdrücklich hingewiesen, immer einfach<sup>40</sup>, positiv geladenes Aerosol verwendet. Aus Abbildung 3.2.5 wird deutlich, warum zur Erzeugung gleicher Anzahldichten unterschiedlich großer, monodisperser Partikel sehr variierende Eingangskonzentrationen vorgelegt werden müssen: Je nach Größenklasse wird ein Großteil, bei 10 nm großen Positiv-Partikeln beispielsweise 96 %, aller Primärteilchen verworfen. Die entsprechende Ausbeute an monodispersen Partikeln verringert sich bei material- und erzeugungsspezifischen Größenverteilungen weiter.

<sup>40</sup>Realisierung durch mechanisches Trennen höher geladener, größerer Partikel gleicher Mobilität (siehe 3.2.2.2)

Mit ansteigendem Aerosoldurchmesser nimmt auch der Anteil höherer Ladungszustände zu, sodass bereits ab etwa 1  $\mu\text{m}$  Größe bis zu sechsfache Elementarladungen signifikant ( $>1\%$ ) auf den Partikeln vorkommen und eine technische Anwendbarkeit der Neutralisierung<sup>41</sup> massiv eingeschränkt bis gänzlich unterbunden wird (vgl. 3.2.4 *rechts*).

### 3.2.2.2 Klassierer

Ein wichtiges Werkzeug zur Erzeugung und Untersuchung monodisperser, einfach geladener Aerosolpartikel ist die im Folgenden vorgestellte Klassiererplattform 3080 von TSI. Erläutert werden die Bestandteile und ihre Funktionen, sowie die Betriebsmodi des Apparates. Das Gerät ist mit vielfältigen Hilfssystemen ausgestattet, welche das Herzstück – den differentiellen Mobilitätsanalysator 3081 (DMA) – unterstützen. Diese bestehen hauptsächlich aus einem Impaktor zur Größenvorselektion<sup>42</sup>, Gasflussmessgeräten, kritischen Düsen, einer steuerbaren Hochspannungsquelle und einer mikroprozessorgesteuerten Überwachungseinheit. Das Funktionsprinzip basiert auf Selektion nach elektrischer Mobilität  $Z_p$ , mittels elektrostatischer Anziehung senkrecht zur Ausbreitungsrichtung in einem Gasstrom, auf eine Blendenöffnung.

Abbildung 3.2.6 zeigt schematisch Aufbau und Funktionsweise des DMA<sup>43</sup>. Zur Selektion gelangt *definiert geladenes* (siehe oben) Aerosol unterschiedlicher Größen (polydispers) ohne Verwirbelung in einen hochgradig laminarisierten Schleierluftstrom und wird durch eine auf Hochspannungspotenzial bis -10 kV anliegende Zentralelektrode abgelenkt (vgl. Abbildung 3.2.6 [1-4]). Die Aerosolpartikel werden durch den Schleierluftstrom aufgenommen und innerhalb weniger Millimeter auf dieselbe Geschwindigkeit beschleunigt. Sämtliche Innenwände sind technisch maximal glatt poliert, um jegliche Wirbelbildung zu vermeiden. Dadurch ist eine störungsfreie Partikelenausbreitung in axialer Richtung gewährleistet. Je nach anliegender Hochspannung wird nun ein enger Bereich elektrischer Mobilität ausgewählt und über eine Schlitzblende zur weiteren Verwendung aus dem System geführt. Negativ geladene Aerosole impaktieren bereits bei Eintritt an der auf Nullpotenzial liegenden Außenwandung, positive je nach Größe, Gewicht und Ladungsmenge entweder an der Innenelektrode oder in die Austrittsöffnung. Elektrisch neutrale Partikel verbleiben im Schleierluftstrom und werden aus dem DMA getragen. Nach einer Filterung<sup>44</sup> kann dieser Gasstrom wieder in das System gespeist werden.

Will man nun die Betriebsparameter und Selektionseigenschaften (Transferfunktion) des Klassierers bestimmen, sind außer der genauen Kenntnis geometrischer Maße und Gasflüsse folgende Überlegungen notwendig (ausführlich nachzuschlagen in Baron und Willeke [2001] sowie Stolzenburg und McMurry [2008]):

Gelangt ein nanometergroßes, geladenes Aerosolteilchen in einen Hüllstrom, bewegt es sich alsbald mit derselben terminaler Geschwindigkeit und ist damit quasi kräftefrei<sup>45</sup>. Bei Anwesenheit eines radialen elektrischen Feldes wirkt nun eine Kraft auf die getragene Ladung und drängt diese normal zur Flussrichtung ab. Dieser Bewegung ist einzig die entstehende *Stokes-Reibung* entgegen gerichtet. Daher kann man ein Kräftegleichgewicht

<sup>41</sup>Hierbei ist hauptsächlich die Selektion aufgrund elektrischer Mobilität gemeint. Eine elektrostatische Filterung ist weiterhin möglich, bedarf allerdings keinerlei definierter Ladungsverteilung.

<sup>42</sup>Hierbei werden durch geeignete Wahl einer Düse die Aerosolpartikel beschleunigt und dann abrupt um eine rechtwinkelige Biegung geführt. Abhängig vom Gasfluss prallen nun die größten und damit schwersten Partikel aufgrund ihrer Trägheit an die Wandung und werden somit aus dem Strom entfernt. Dies dient zweierlei Zwecken: Einerseits werden, um die Verschmutzung zu minimieren, große Mengen unerwünschter Partikel vor dem System entfernt, und andererseits begrenzt die Düse den Trägergasstrom auf einen konstanten Wert.

<sup>43</sup>Dieser ist von zylindrischer Gestalt (HEWITT-Design – weitere Geometrien sind möglich; z. B. VIENNA-Typ). Die Funktionsweise ist allen Anordnungen gemein.

<sup>44</sup>Für Nanopartikel werden dazu üblicherweise sogenannte HEPA-Filter (*High Efficiency Particulate Air-filter* - hocheffektive Schwebstoff-Luftfilter) verwendet, deren Abscheidevermögen zertifiziert ist und mit praktisch 100% angesehen werden kann.

<sup>45</sup>Die Gewichtskraft kann aufgrund der geringen Größe vernachlässigt werden und Stöße mit umgebenden Gasmolekülen sind aufgrund der Strömung eher gerichteter Natur, was diffuse Bewegungen minimiert.

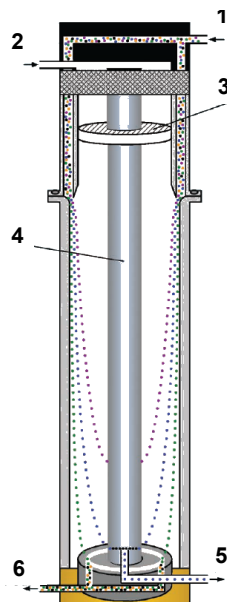


Abbildung 3.2.6: Schematische Darstellung eines differentiellen Mobilitätsanalysators (DMA), folgende Bestandteile enthaltend: 1) Zuführung polydispersen Aerosols, 2) Zuströmen von gefilterter Schleierluft, 3) Gleichrichter zur Erzeugung eines wirbelfreien Strömungsfeldes mit anschließendem flachem Eintritt der Aerosole in selbiges, 4) hochspannungsgeladene, zylindrische Innenelektrode, 5) Schlitzblende zum Ausgang des monodispers selektierten Partikelstromes und 6) Ausgang des verunreinigten Schleierluftstromes; Da das Gerät nahezu differenzdruckfrei betrieben wird, sind die Flüsse von [1] und [5] sowie [2] und [6] jeweils identisch. [Grafik adaptiert von TSI].

zwischen Luftwiderstand und elektrischer Kraft ansetzten um die elektrische Mobilität  $Z_p$  zu bestimmen. Diese ist damit ein Maß für die Fähigkeit des geladenen Partikels, sich trotz seiner Dimension in einem elektrischen Feld zu bewegen und ist definiert als:

$$Z_p = \frac{n_p e C}{3\pi\mu D_p} \quad (3.2.1)$$

mit  $n_p$  als der Anzahl an Elementarladungen  $e$  ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  As) auf einem Aerosolpartikel, der dynamischen Viskosität  $\mu$  (hier für Luft, temperaturabhängig, beispielsweise  $18,5 \mu\text{Pas}$  bei  $25^\circ\text{C}$  und Normaldruck [Kadoya et al., 1985]) und dem Partikeldurchmesser  $D_p$ . Mit  $C$  wird der *Cunningham-Korrekturfaktor*<sup>46</sup> bezeichnet. Dieser ergänzt die Kontinuumsmechanik wenn die Dimension der bewegten Körper in den Bereich der mittleren freien Weglänge<sup>47</sup>  $\lambda_{mol}$  des Trägermediums gerät [Cunningham, 1910]. Eine aktuelle und akzeptierte Parametrisierung wurde von Allen und Raabe [1985] experimentell bestimmt und ist Basis aller hier verwendeten Werte von  $C$ :

$$C = 1 + \frac{2\lambda_{mol}}{D_p} \left( 1,142 + 0,558 \exp\left(\frac{-0,999D_p}{2\lambda_{mol}}\right) \right) \quad (3.2.2)$$

Alternativ kann man aus der Trajektorie der gewählten Partikel ebenfalls eine Mobilität  $Z_G$  definieren, diesmal allerdings mit geräteabhängigen Variablen (nach Knutson und Whitby [1975]). Diese Mobilität repräsentiert den Schwerpunkt der sogenannten Transferfunktion<sup>48</sup> des DMA.

<sup>46</sup>Nach EBENEZER CUNNINGHAM (1881-1977)

<sup>47</sup>Im vorliegenden Fall wurde ein Wert von  $69.1 \text{ nm}$  bei  $25^\circ\text{C}$  und Normaldruck angenommen [CRC, 2009]

<sup>48</sup>Die Transferfunktion gibt die Wahrscheinlichkeit der Traversierung eines Teilchens durch den Klassierer,

$$Z_G = \frac{\Phi_S}{2\pi l U_{DMA}} \ln \left( \frac{r_a}{r_i} \right) \quad (3.2.3)$$

Durchfliegt ein Partikel der Mobilität  $Z_p$  nun erfolgreich den Klassierer, erfüllt es die Wahrscheinlichkeit »Eins« und nimmt den Schwerpunkt der Wahrscheinlichkeitsverteilung an:  $Z_G$ . Daher gilt:  $Z_p = Z_G$ . Nun ist es möglich aus den Gleichungen 3.2.1 und 3.2.3 einen Ausdruck zu formen, der die zu selektierende Partikelgröße  $D_p$  mit den einstellbaren Betriebsparametern des DMA – Schleierluftstrom  $\Phi_S$  und Hochspannung der Mittelelektrode  $U_{DMA}$  – verknüpft.

$$\frac{D_p}{C} = \frac{2n_p e l U_{DMA}}{3\mu \Phi_S \ln \frac{r_a}{r_i}} \quad (3.2.4)$$

Dabei repräsentieren  $r_a$  und  $r_i$  den Außen- bzw. Innenradius des aerosoldurchfluteten Hohlzylinders – für das Modell 3081 sind das 19,61 mm und 9,37 mm. Der Abstand  $l$  zwischen Aerosoleintritt ins Strömungsfeld und der Austrittsblende beträgt 443,69 mm.

Unter Berücksichtigung des Ladungszustandes des Aerosols kann nun durch geeignete Wahl der Betriebsparameter des DMA eine Partikelgröße aus dem polydispersen Teilchenstrom separiert werden.

### Bereitstellung monodisperser, einfach geladener Aerosolpartikel

Aufgrund der dargestellten Selektionseigenschaft des DMA kann dieser als monodisperse Partikelquelle verwendet werden insofern er mit Primärpartikeln versorgt ist. Da eine Bereitstellung von polydisperssem Eingangsaerosol vergleichsweise einfach realisiert werden kann, bietet dieses Kombinationsverfahren die Möglichkeit zur Erzeugung kleinster Partikelgrößen innerhalb eines großen Einstellbereiches. Mit dem vorgestellten Gerät können Teilchen von 10 nm bis 1000 nm ausgegeben werden. Gleichzeitig werden aufgrund des Funktionsprinzips nur monopolar geladene Aerosole transferiert, was für die hier vorgestellten Experimente essenziell war. Außerdem wirkt ein DMA ohne angelegte Hochspannung nahezu als Absolutfilter, wodurch ein Zu- und Abschalten des Aerosols ohne Änderung des Trägergasstromes möglich ist.

Eine Einschränkung bzw. Unsicherheit des Verfahrens stellen mehrfach geladene, aber schwerere Partikel dar, welche identische elektrische Mobilität wie die gewünschten einfach geladenen Aerosole aufweisen. Es ist nicht möglich, diese durch einen DMA voneinander zu trennen. Zwar könnten diese durch die bekannte Ladungsverteilung quantitativ erfasst und korrigiert werden [Hoppel, 1978, 1985], allerdings gibt es Anwendungen, die absolut identisch große Partikel fordern. Die Abbildung 3.2.7 zeigt diese Problematik mehrerer Größenklassen innerhalb der gewünschten Mobilitätsklasse.

Ein weiterer Malus der Mobilitätsanalyse ist, dass nur ein geringer Bruchteil des prozessierten Aerosols aufgrund des Ladungszustandes und der Größe überhaupt selektierbar und damit für die Experimente verfügbar ist. Die Infografik 3.2.8 bilanziert diesen Anteil beispielhaft: Aus dem oberen Teilbild wird deutlich, dass durch die definierte Aufladung nur 16,2 % aller Partikel eine positive Nettoladung tragen. Wählt man aus dieser Menge eine gewünschte Größe aus, reduziert sich der enthaltene Anteil je nach Größenintervall und Übertragungsbreite des Klassierers. Für die angewendete Mobilitätsanalyse (unteres Teilbild in Abbildung 3.2.8) wird, ausgehend von einer Gleichverteilung über alle Partikelgrößen, die in der Realität schwerlich erreichbar ist, zur Abtrennung 300 nm großer, einfach positiv geladener Teilchen an die Mittelelektrode eine Spannung  $U_{DMA}$  von -2795,1 V appliziert. Dadurch werden sämtliche positiven Partikel identischer Mobilität ( $Z_p = 4,79 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{Vs}$ , siehe Abbildung 3.2.7) angezogen. Das sind bei Gleichverteilung über alle Größen laut Ladungsverteilung 34,6 % aller Partikel dieser Größenklasse<sup>49</sup>. Davon

aufgetragen gegen die Partikelmobilität, an.

<sup>49</sup>Durch die teilweise numerischen Berechnungen und die Geräteeigenschaft, die Spannung nicht kontinuierlich zu verstellen (Digitalisierung), wird das Aerosolgrößenspektrum in einzelne Klassen aufgeteilt.

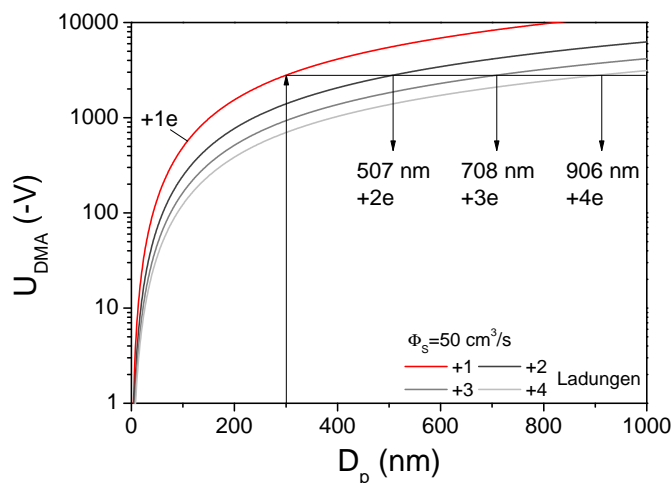


Abbildung 3.2.7: Transfervermögen des eingesetzten DMA als Funktion der Partikelgröße. Im gezeigten Beispiel wird eine Spannung von  $-2795,1$  V zur Selektion  $300$  nm großer positiv geladener Partikel eingestellt. Aufgrund identischer elektrischer Mobilität werden bei dieser Spannung ebenso höherwertig geladene, geometrisch größere Partikel mittransferiert. Im „monodispersen“  $300$  nm-Aerosol finden sich daher Anteile von  $507$  nm,  $708$  nm und  $906$  nm großen Teilchen. Bei sinkendem Schleierluftstrom erfahren die Graphen eine Drehung im Uhrzeigersinn um den Koordinatenursprung.

sind jedoch  $48\%$  Partikel größer  $300$  nm und tragen Mehrfachladungen. Faltet nun noch eine oben hypothetisch ausgeschlossene Größenverteilung und ein Formfaktor (Orientierung unspährischer Partikel im Feld) ein, müssten die erzielten Ausbeuten entsprechend gewichtet werden, was die quantitative Berechnung verkompliziert und die Unsicherheit erhöht.

Um den alleinigen Transfer der gewünschten Aerosolgröße zu gewährleisten, muss ein zweites Verfahren, welches nicht die elektrische Mobilität nutzt, kombiniert werden. In den durchgeführten Experimenten wurden dazu Impaktoren oder Zykclone am Aerosoleingang des DMA benutzt. Deren Arbeitspunkt<sup>50</sup> lag durch geeignete Auswahl und Anpassung der Flussbedingungen knapp über dem gewünschten Größenbereich, im Beispiel aus Abbildung 3.2.7 etwa bei  $400$  nm. Somit ist es insgesamt möglich, die Größenverteilung des erzeugten Aerosols zu minimieren und gleichzeitig die Existenz jeweils einer positiven Elementarladung pro bereitgestelltem Partikel zu garantieren.

Die Qualität der monodispersen Aerosolerzeugung kann mittels der Übertragungsfunktion des DMA bewertet werden. Eine genaue Analyse dieser Kenngröße kann bei Stolzenburg und McMurry [2008] nachgelesen werden. Hier sei kurz erwähnt, dass ein Maß für die Größenverteilung am Ausgang die Basishalbwertsbreite  $\Delta Z_p$  der Übertragungsfunktion ist. Gleichung 3.2.5 zeigt deren Definition mit den Größen  $\Phi_A$  für den entnommenen Aerosol-Trägergasstrom und  $\Phi_S$  für den Schleierluftstrom.

$$\Delta Z_p = \frac{\Phi_A}{\Phi_S} Z_G \quad (3.2.5)$$

Der Hauptgrund mangelhafter Güte ist die Diffusion der Nanopartikel innerhalb des differentiellen Mobilitäts-Analysators. Je mehr Stöße die Partikel von den umgebenden Gasmolekülen erfahren, umso unsicherer ist deren Austritt durch die Schlitzblende – die aus-

Für den gezeigten Fall war die benutzte Größenklasse rund  $40$  nm breit, d.h. alle Partikel im Intervall  $280$  nm bis  $320$  nm gelten als  $300$  nm groß.

<sup>50</sup>Wendepunkt des sigmoidalen Ansprechverhaltens (hier als Funktion der Größe, eigentlich Masse) dieses nichtidealen Prozesses, bei dem die Hälfte aller Partikel bereits abgeschieden ist, auch  $D_{50\%}$ -cut point oder -Mediandurchmesser genannt.



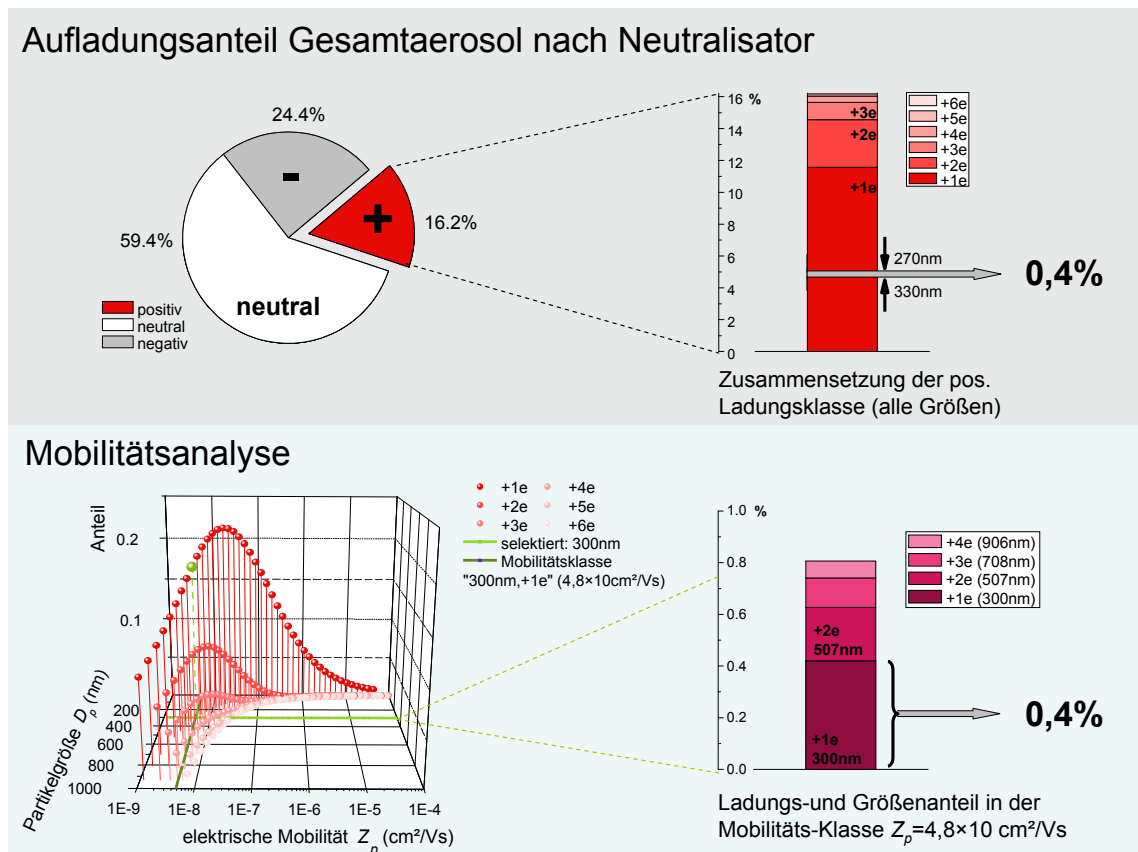


Abbildung 3.2.8: Maximal erwartbarer Ertrag der ladungs-selektierten Größenklasse 300 nm von 0,4 % (aller dispergierten Partikel). Es wurde eine ideale Gleichverteilung über alle Größenklassen, eine ideale Übertragung und keinerlei Wichtung außer der Ladungsverteilung angenommen. Die Einstellungen am Gerät entsprechen dem Wunsch, einen 300 ml/min-Strom 300 nm großer, einfach positiv geladener Aerosolpartikel zu erzeugen. Wie aus der Bilanz unten rechts zu ersehen ist, wären in diesem Fall 48 % der ausgegebenen Partikel nicht von der gewünschten Größe (vergleiche Abbildung 3.2.7).

gegebenen Teilchen weisen eine verbreiterte Größenverteilung auf, da auch benachbarte Größenklassen in den Austrittsspalt diffundieren können. Um die Diffusionsverbreiterung zu begrenzen, sollte die Verweildauer im System so kurz wie möglich gehalten werden. Dies vermindert gleichzeitig auch die Diffusionsverluste zu den Wänden. Wie aus Gleichung 3.2.5 zu erkennen ist, verringert sich die erhaltene Basishalbwertsbreite mit Abnahme des Aerosolflusses, was in der Praxis jedoch nur begrenzt möglich ist, da dieser oft den Fluss im gesamten Aerosol-Nutzsystem bestimmt oder maximalhoch gefordert ist. Eine Erhöhung des Schleierluftstromes führt ebenfalls zur gewünschten Größenbegrenzung. Für adäquate Ergebnisse sollte mindestens das Verhältnis  $\Phi_A:\Phi_S=1:10$  gewählt werden.

### Betrieb als SMPS

Im vorhergehenden Abschnitt wurde die Wirkungsweise eines differentiellen Mobilitäts-Analysators skizziert und angedeutet, dass es sich bei dieser Technik um ein etabliertes Verfahren in der Aerosolerzeugung und -charakterisierung handelt. Für eine Charakterisierung der selektierten Partikel ist auch die Bestimmung der Anzahlkonzentration – direkt oder indirekt – wünschenswert. Die beiden gebräuchlichsten Verfahren werden im anschließenden Abschnitt vorgestellt. Kombiniert man nun einen Klassierer mit der Möglichkeit die selektierten Partikel zu zählen, erhält man ein *SMPS-Spektrometer* (*Scanning Mobility*

*Particle Sizer*, sinngemäß: automatische Abtastung aller Mobilitäten zur Partikelgrößenbestimmung). Dafür ist es notwendig, dass das Zählgerät automatisch die Klassiererspannung  $U_{DMA}$  beeinflussen kann (eingeführt von Wang und Flagan [1990]). Ist dies nicht der Fall, bleibt die Möglichkeit durch manuelles Einstellen verschiedener zu selektierender Mobilitäten das Partikelgrößenspektrum abzutasten, wie bereits 1976 vorgeschlagen [Knutson, 1976]. Man spricht dann von einem *DMPS* (*Differential Mobility Particle Sizer*).

Beim automatisch arbeitenden SMPS erfolgt die Steuerung durch den Partikelzähler. Die Auswertung der Messdaten geschieht meist extern in einem angeschlossenen Personalcomputer, da teils erheblichen Rechenaufwand erfordernde Korrekturen, wie beispielsweise Entfaltung der Ladungsverteilung, Berichtigung der Diffusionsverluste oder Entfaltung etwaiger Partikelorientierungen<sup>51</sup>, gefordert sein können. Weiterhin werden durch die Auswertesoftware die abgetasteten Spannungen in Mobilitäten und deren Äquivalentdurchmesser umgerechnet. Anschließend werden die synchronisierten Zählereignisse den erzeugten Größenklassen (*bins*) zugeordnet und ein Spektrum erzeugt. Die Rohdatenaufnahme bedarf hingegen keiner besonderen Rechenleistung. Einziges Kriterium ist die Kenntnis der Transferzeit selektierter Aerosole vom DMA zum Partikelzähler, damit eine Zuordnung der vom Zähler eingestellten Spannung bzw. Mobilität und der Anzahl der zugehörigen Zählereignisse bzw. Partikeldetektionen getroffen werden kann. Moderne Geräte benötigen mit Abstrichen bei der Qualität 30 Sekunden für einen Durchlauf. Möchte man mit höchster Auflösung messen, dauert dies je nach Form der gesetzten Spannungskennlinie etwa 6 Minuten.

Dieses System eignet sich nun hervorragend um Nanopartikelquellen hinsichtlich der erzeugten Größenverteilung und Anzahldichte zu untersuchen. Abbildung 3.2.9 zeigt beispielsweise die Größenverteilung der vom Elektrospraygenerator TSI 3480 erzeugten Aerosole, welche oftmals als monodispers bezeichnet wird.

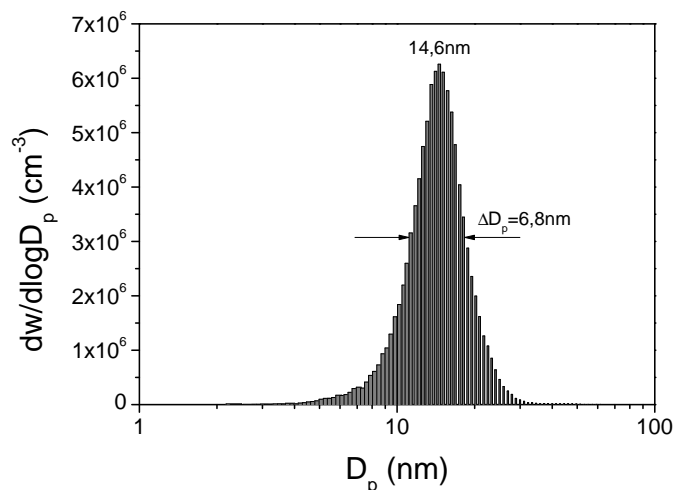


Abbildung 3.2.9: SMPS-Spektrum einer 0,1%wt Saccharoselösung in Ammoniumacetatpuffer, versprüht mit dem Elektrospraygenerator TSI 3480. Das Maximum liegt bei 14,6 nm. Obwohl die Partikelquelle als monodispers bezeichnet wird, weist die Verteilung eine Halbwertsbreite von 6,8 nm auf. Dies liegt einerseits an der Quelle, andererseits aber auch an den Fehlereinflüssen im messenden DMA. Dennoch ist hier das Emissionsverhalten einer überdurchschnittlich schmalbandigen Aerosolerzeugung abgebildet, besonders im Hinblick auf die Erzeugung löslicher Partikel und nicht die Dispergierung unlöslicher Primärpartikel.

<sup>51</sup>Hierbei wird versucht, über einen Formfaktor und die spezifischen Eigenschaften etwaige Agglomerate oder Aggregate von Primärpartikeln, die durch günstige Orientierung aufgrund der Selektion nach elektrischer Mobilität ihre wahre Geometrie verbergen, nach ihrer tatsächlichen Gestalt zu bewerten.

Ebenso kann mit einem SMPS auch die Selektionsqualität und damit die Übertragungsfunktion eines Klassierers bestimmt werden [Mamakos et al., 2008]. Dieses Verfahren wird dann als „Tandem differenzieller Mobilitätsanalytoren“ (TDMA) bezeichnet. Weiterhin eignet sich die Kombination aus Klassierer und Partikelzähler, um einen Großteil von Aerosolmanipulationen wie zum Beispiel Trocknung, Beschichtung oder Ausheizen hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf Größen- und Anzahlkonzentration zu untersuchen.

In den hier vorgestellten Experimenten wurde grundsätzlich vor jedem Einsatz von Aerosolpartikeln ein Größenspektrum erzeugt, um die Qualität der Partikelquelle zu überprüfen. Bei der Entwicklung des Wirbelbett-Aerosolgenerators war eine Charakterisierung der Leistungsfähigkeit essenziell. Zudem ist es notwendig, die natürlichen Mineralstaubproben hinsichtlich ihrer Korngrößenverteilung und damit einem möglichen Emissionsmaximum zu untersuchen.

### 3.2.2.3 Partikelzähler

Primäre Fragestellung bei der Erzeugung von Testaerosol ist die nach der Anzahldichte bzw. Konzentration. Ebenso ist die Leistungsfähigkeit eines Klassiersystems nur durch die quantitative Bewertung der Resultate gewährleistet. Dazu wurden im Laufe der Zeit einige Zählverfahren entwickelt, die jedoch auf wenigen Messprinzipien basieren. Im Folgenden sollen die beiden gebräuchlichsten Verfahren, die gleichzeitig essenziell für die hier vorgestellten Aerosolexperimente waren, kurz erläutert werden.

#### Aerosol-Elektrometer

Ein etabliertes Verfahren stellt die Zählung der von den Aerosolteilchen getragenen elektrischen Ladung als Strommessung dar. Selbstverständlich ist diese Methode nur bei bekannter Ladungsverteilung sinnvoll, was bei technischem Aerosol durch die üblicherweise durchgeführte Neutralisation (siehe oben) gut möglich ist. Ansonsten kann mit diesem Verfahren die mittlere Partikelladung bestimmt werden.

Die einströmenden Aerosolteilchen werden durch einen leitfähigen, hocheffektiven Partikelfilter abgeschieden. Dieser ist isoliert in einem *Faradayschen Käfig* zur Abschirmung äußerer elektrischer Felder untergebracht. Diese Anordnung wird auch *Faraday-Detektor*<sup>52</sup> genannt. Da der Filter über eine elektrische Durchführung auf Nullpotenzial gehalten wird, stellt sich ein Ausgleichsvorgang der aufgesammelten Ladungen ein. Dieser kann über eine Strommessung erfasst werden. Der gemessene elektrische Strom  $I$  ist proportional zur Ladungssammelrate im Absolutfilter:

$$I = n_p N e \Phi_A \quad (3.2.6)$$

mit  $n_p$  als der Aerosolkonzentration bzw. Anzahldichte,  $N$  der mittleren getragenen Partikelladung in Vielfachen der Elementarladung  $e$  und dem partikeltragenden Eingangsfluss  $\Phi_A$ . Hauptkomponenten eines solchen Gerätes sind daher ein Elektrometer<sup>53</sup> und eine aufwendig isolierte Filtereinheit. Zusätzlich ist das hier verwendete *Aerosol Electrometer 3068B* von *TSI* mit einer Volumenflussmessung und -regelung sowie einer externen pulsationsfreien Drehschieber-Vakuumpumpe *TSI 3033* ausgerüstet. Damit können Partikelvolumenströme von 0,31/min bis 10 l/min bei hervorgerufenen Ladungsströmen von maximal  $\pm 12$  pA mit einer Genauigkeit von 5 fA erfasst werden [TSI, 2006a].

Das Verfahren gilt als *Primärstandard* zur Kalibrierung anderer Partikelzähler mit monodispersen, einfach geladenem Aerosol, weil zur Bestimmung der Anzahldichte nur die

<sup>52</sup>Im englischen auch *Faraday Cup*, nach MICHAEL FARADAY (1791–1867)

<sup>53</sup>Eigentlich Strommessgerät, da ein Ausgleichsstrom erfasst wird. Weil aber dieser Rekombinationsvorgang aufgrund eines diskreten Teilchenflusses entsteht, ist die Bezeichnung Elektrometer zur Messung der getragenen Ladung dieser Aerosolteilchen gerechtfertigt. Das enthaltene Femto-Amperemeter repräsentiert somit das Messprinzip.

Grundmaße Volumenflussrate und elektrischer Strom erfasst werden brauchen. Eine automatisierte Datenverarbeitung ist allerdings schwierig bzw. eine vorherige Bandpassfilterung notwendig, da unregelmäßig starke Störungen im Messsignal auftreten (*spiking*). Deren Ursache ist nicht abschließend geklärt<sup>54</sup>, jedoch liegt die Vermutung kosmisch induzierter Ladungsschauer nahe. Aufgrund der großen Verstärkung erreicht das Gerät bei geringen Anzahldichten ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis (1,6 bei  $10^4 \text{ cm}^{-3}$  mit 1 s), sodass mehrere Messzyklen mit anschließender Mittelung zur Sicherstellung der gewünschten Genauigkeit erforderlich sein können. In den vorgestellten Experimenten wurde das Verfahren hauptsächlich zur Kalibration und für Messung von Anzahlkonzentrationen größer  $10^4 \text{ cm}^{-3}$  eingesetzt.

#### Kondensationskeimzähler (CPC)

Ein weiteres Verfahren zum Zählen von Aerosolpartikel ist die Detektion des von diesen Partikeln gestreuten Lichtes unter monochromatischer Beleuchtung. Um die Einschränkungen des Verfahrens, wie beispielsweise Mindestpartikelgröße, wellenlängenabhängige Streueffizienz oder a priori bekannter Brechungsindex zu umgehen, werden möglichst alle Aerosolpartikel in einen gut detektierbaren Größenbereich gewachsen. Dieser beträgt üblicherweise einige Mikrometer [Baron und Willeke, 2001]. Die zu zählenden Partikel wirken dabei innerhalb einer dampfgesättigten Umgebung als Kondensationskeime – daher der Name (ultrafein-) Kondensationskeimzähler (*Ultrafine Condensation Particle Counter*). Zur Herstellung überkritischer Bedingungen<sup>55</sup> können drei Verfahren angewendet werden: adiabatische Expansion, Gegenstrom mit feuchtem oder kaltem Trägergas und Wärmediffusion. Obwohl das erstgenannte Verfahren gleichzeitig das älteste<sup>56</sup> ist, wird es heute aufgrund des zyklischen Betriebs kaum noch angewendet. Stand der Entwicklung sind mittlerweile Geräte basierend auf dem Wärmediffusionsprinzip [Davis und Schweiger, 2002]. Diese bieten den Vorteil eines kontinuierlichen Betriebs [Sinclair und Hoopes, 1975] bei gleichzeitig einfacher Handhabung. Das eingesetzte Modell *TSI 3776 UCPC* gehört dieser Gruppe an. Ein schematischer Aufbau und die angedeutete Funktionsweise ist in Abbildung 3.2.10 zu finden.

Im Folgenden soll die Funktionsweise im *low flow*-Modus beschrieben werden. Dabei wird die interne Vakuumpumpe mit einem Gasbalast betrieben. Aus einem in das Gerät gelangenden polydispersen Aerosolstrom von 300 ml/min, wird ein Probenstrom von 50 ml/min abgetrennt und in eine Kapillarröhre geleitet. Der Reststrom wird gefiltert und als Schleierluftstrom prozessiert. Dazu gelangt er in den Sättiger und überstreicht einen Butanol-getränkten Docht. Bei einer Temperatur von 39 °C ist das Trägergas bald mit n-Butylalkohldampf gesättigt und wird dem aus der Kapillarröhre austretenden Probenstrom laminar umhüllt (vgl. Abbildung 3.2.10 [2]). Proben- und Hüllstrom gelangen nun in den Kondensator, der durch ein *Peltier-Element*<sup>57</sup> auf 10 °C gekühlt ist. Dadurch übersättigt der Butanoldampf schlagartig und kondensiert auf den Aerosolpartikeln. Diese wachsen nun auf ein Vielfaches ihrer Größe und gelangen als Partikelkette im Hüllstrom geführt in den optischen Detektor. Dort werden sie von einem in der Ebene aufgeweiteten Laserstrahl beleuchtet. Im Winkel von 90 ° zur Beleuchtungs- und Flugrichtung ist eine Sammeloptik mit anschließendem Fotodiodendetektor installiert. Aufgrund ihrer nunmehrigen Größe streuen die Butanoltröpfchen das Laserlicht in die Optik und lösen jeweils einen Zählimpuls aus. Der Messgasstrom gelangt anschließend in die Abluft. Sämtliche Flüsse im System sind

<sup>54</sup>Herstellerrangabe

<sup>55</sup>Aufgrund der Dampfdruckerhöhung über stark gekrümmten Oberflächen (*Kelvin-Effekt*) müssen wenige Nanometer große Keime massiv übersättigter Atmosphäre ausgesetzt werden, um ein Wachstum und damit eine Zählbarkeit bei diesen kleinen Dimensionen zu gewährleisten.

<sup>56</sup>Zurückgehend auf JOHN AITKEN (1839-1919), der in einer fundamentalen Arbeit zum atmosphärischen Aerosol 1888 einen entsprechenden Apparat vorstellte.

<sup>57</sup>Nach JEAN PELTIER (1785–1845), den thermoelektrischen Effekt umsetzend, erfährt eine Halbleiterschicht bei Stromfluss eine Temperaturdifferenz.

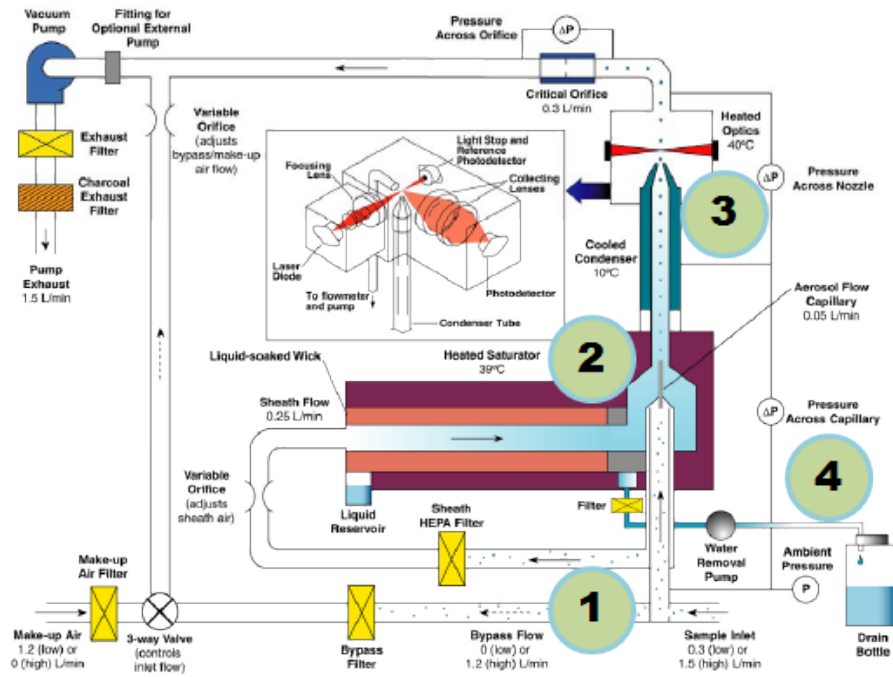


Abbildung 3.2.10: Schematischer Aufbau des verwendeten Kondensationskeimzählers (CPC). Eine Erläuterung der Funktionsweise findet sich im Text. Folgende Komponenten sind hervorgehoben: 1) Aerosoleinlass und Aufteilung in Proben- und Schleierluftstrom, 2) temperierbare Sättigereinheit mit Zusammenführung von Proben- und gesättigtem Mantelstrom, 3) Kondensatorstrecke mit anschließendem optischen Detektor, 4) zur Konzentrationsberechnung und Qualitätssicherung werden alle Flüsse mittels kritischer Düsen oder Differenzialdrucksonden überwacht. In der Bildmitte befindet sich eine vergrößerte Darstellung der Detektionsoptik. Grafik übernommen von TSI [2006b].

durch kritische Düsen gewährleistet und werden zu Auswertungszwecken und zur Statusüberwachung mittels Differenzdrucksensoren gemessen.

Zur Erhöhung der Erfassungssicherheit verfügt das Gerät über eine Koinzidenzkorrektur. Bei hohen Partikelkonzentrationen kann es passieren, dass zwei Teilchen gleichzeitig im Messvolumen auftreten oder dass während der sogenannten *Totzeit*<sup>58</sup> ein weiteres Partikel in das Messvolumen eintritt. Um diese Koinzidenz zu eliminieren wird eine Lebenszeitkorrektur durchgeführt: Dabei wird die Messzeit abzüglich der nicht zur Verfügung stehenden Totzeit zur akkumulierten Sensitivitätszeit  $t_{live}$  addiert. Nun können die summierten Zählereignisse  $C_{sum}$  mittels der Aerosolflussrate  $\Phi_A$  zur korrigierten Partikelkonzentration  $N_c$  normiert werden:

$$N_c = \frac{C_{sum}}{t_{live} \Phi_A} \quad (3.2.7)$$

Sollte nun eine der in Gleichung 3.2.7 verwendeten Messgrößen fehlerbehaftet sein, wirkt sich dieser Fehler unmittelbar auf die angezeigte Aerosolkonzentration aus. Für den seltenen Fall einer zu messenden Partikelkonzentration von über  $3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-3}$  kann der CPC eine photometrische Erfassung durchführen. Dabei wird anstatt eines digitalen Pulses die Menge des Streulichtes direkt erfasst.

Als Detektionsuntergrenze mit 50 prozentiger Erfassungswahrscheinlichkeit gibt der Hersteller 2,3 nm an [TSI, 2006b]. Dieses Limit kann schwerlich unterschritten werden, da auf-

<sup>58</sup>Zeit während der ein Detektorsignal generiert wird, bestehend aus Anstiegs-, Mess-, und Abfallzeit der Elektronik.

grund der hohen Übersättigung der Butanoldampf bei kleinsten Temperaturschwankungen in homogener Nukleation zu kondensieren beginnt. Große Partikel stellen kein Problem dar, insofern sie nicht die Kapillarröhre verkleben oder am Auslass eine Vorzugsströmung ausbilden.

Generell ist das Messsignal dieses CPC mit mindestens 10 % Unsicherheit zu bewerten [TSI, 2006b]. Ein Vergleich mit dem oben beschriebenen Aerosolelektrometer ergibt günstigstenfalls 12 % Abweichung (bei Mittelung über zwei Stunden Messzeit).

Dieser Fehler kann sich durch ungünstige Bedingungen schnell vervielfachen: Wie oben erwähnt wird der Probenstrom durch eine Art Tauchsonde aus dem Eingangsstrom entnommen (Abbildung 3.2.10 Detail [1]). Konstruktionsbedingt ist dieses Bauteil nicht symmetrisch. Ein Segment des Leitungsquerschnittes wird daher begünstigt, genauer formuliert, alle anderen Segmente werden ignoriert. Liegt nun aus verschiedenen Gründen (beispielsweise Zumischen eines Stromes direkt vor dem CPC oder Partikelverlust in der Nähe der Tauchsonde) eine räumlich inhomogene Partikelverteilung im Flussquerschnitt vor, kann das Zählergebnis bis zu 100 % abweichen. Der Kondensationskeimzähler ist bei inhomogenen Verteilungen nicht in der Lage, über den Rohrquerschnitt zu mitteln. Die Koinzidenzkorrektur verschlimmert dieses Verhalten weiter, da bei irrtümlich verringerter Zählergebnisse die entsprechend zur Verfügung stehende Messzeit überschätzt wird. Die Sicherstellung einer homogen durchmischten Ortsverteilung des einströmenden Aerosols könnte den Fehler minimieren. Dies kann durch turbulente oder diffusive Durchmischung mittels einer Mischdüse oder einer entsprechend langen Rohrstrecke realisiert werden. Unglücklicherweise steigt dadurch der Partikelverlust während des Transportes an, was eine, diesmal reale, Konzentrationsverringering zur Folge hat.

In den Experimenten sind der Förderfluss des Partikelzählers und der Fluss des Aerosol-Trärgases nicht zwangsläufig identisch. Dies wird durch das Zumischen eines partikelfreien Ausgleichsflusses  $\Phi_D$  angepasst. Das Zählergebnis wäre entsprechend dem Verhältnis des partikelfreien Stromes am Gesamtfluss ( $\Phi_{CPC}$ ) zu korrigieren. Jedoch begünstigt der Zumischstrom zusätzlich die zu vermeidende Inhomogenität in der Partikelverteilung und verfälscht das Zählergebnis weiter. Diese konstruktionsbedingte Eigenheit konnte während der Erstellung der vorliegenden Arbeit identifiziert werden. Sie wurde vom Hersteller nicht kommuniziert. Zur Charakterisierung der Eigenheit und zur Validierung einer zumischstrombedingten Korrektur wurde in einer Messreihe die vom CPC angezeigte Konzentration als Funktion des Zumischflusses (linkes Teilbild) und der Ausrichtung der Leitungsverzweigung (rechtes Teilbild) ermittelt. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.2.11 dargestellt. Die gezählte Anzahldichte würde mit Verdünnung durch  $\Phi_D$  erwartungsgemäß abnehmen

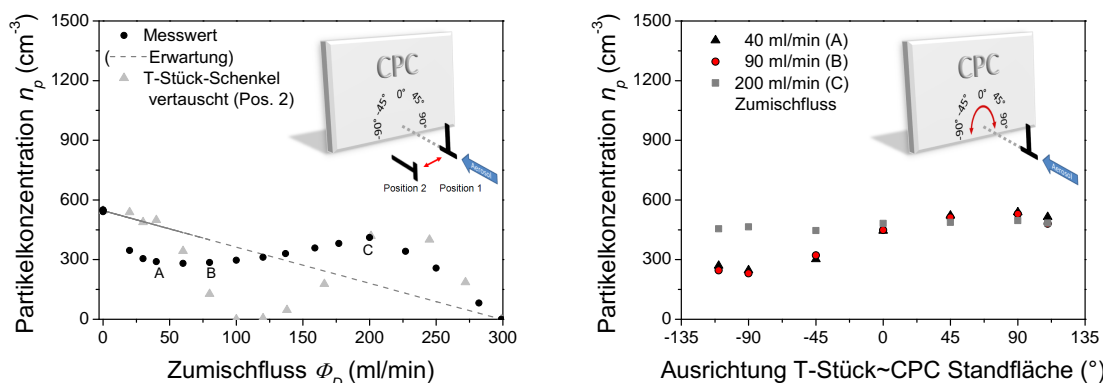


Abbildung 3.2.11: Abweichung der Aerosolkonzentration am Partikelzähler (CPC) bei einem Gesamtfluss  $\Phi_{CPC}=300$  ml/min, *links* als Funktion des einstellbaren Zumischflusses  $\Phi_D$  (Abb. 3.2.1 [D]) und *rechts* als Funktion der Anschlussorientierung (das eingefügte Schema oben rechts skizziert die unten aufgetragene Winkelorientierung). Erläuterungen im Text.

(graue gestrichelte Linie, linkes Teilbild). Die Messwerte (schwarze Punkte) geben dieses Verhalten nicht wieder, sondern bilden die Unter- bzw. Überschätzung durch die Wichtung des Partikelzählereinlasses in zwei Moden aus. Vertauscht man die beiden Zuleitungen an den Schenkeln des T-Abzweiges (siehe Grafik im linken Bild) steigert sich die Fehlmessung (graue Dreiecke, normiert auf Startwert der ursprünglichen Stellung) dahingehend, dass zwischen 100 bis 120 ml/min Zumischung der Aerosoltransport in den CPC vermeintlich vollständig zum Erliegen kommt, die sich gebildete stehende Welle besitzt am Ort des Partikelzählereinlasses eine Zone partikelfreien zugemischten Trägergases. Bei diesem nichtlinearen Verhalten versagt die oben genannte Verhältniskorrektur und liefert unsinnig hohe Werte – wären die Messwerte wie die gestrichelte Erwartungslinie abfallend, würde die Korrektur eine waagerechte Linie beginnend am Startwert (0 ml/min;  $546 \text{ cm}^{-3}$ ) zeigen. Für die im Experiment häufig verwendeten Beimischungen von 40, 90 und 200 ml/min (Markierung A, B und C, Vielfache der Tropfenfallgeschwindigkeit) wurde außerdem die Anzahlkonzentration in Abhängigkeit von der Stellung des Einlasses nachträglich untersucht (rechtes Teilbild). Dabei zeigte sich, dass nur für eine Drehung im Uhrzeigersinn die gezählte Konzentration dem realen Startwert von  $546 \text{ cm}^{-3}$  entspricht, was auf Asymmetrie im Bereich des Zählers bzw. seines Einlasses (T-Stück und Wellenausbildung) hindeutet.

Tabelle 3.2.1: Korrekturfaktor  $K_{CPC}$  zur Bestimmung der realen Aerosolkonzentration im Levitator aus der gezählten Anzahldichte (für drei verwendete Zumischflüsse  $\Phi_D$  bei Einlassstellung von  $-45^\circ$  Neigung zum Lot).

$\Phi_D$	Faktor $K_{CPC}$
40 ml/min	2,03
90 ml/min	1,88
200 ml/min	1,26

Aus dem vertikalen Abstand der schwarzen Messpunkte zum Startwert kann ein Korrekturfaktor  $K_{CPC}$  ermittelt werden, der den beaufschlagten Anteil partikelfreien Trägergases und die Orientierung des Einlasses berücksichtigt. Die Notwendigkeit der Zählerkorrektur wurde nachträglich festgestellt, alle Messungen sind vorher konstruktionsbedingt bei einer Einlassstellung von  $-45^\circ$  zum Lot durchgeführt worden. Für die in Abbildung 3.2.11 [rechts] gezeigten drei Fälle werden die in Tabelle 3.2.1 aufgelisteten Korrekturfaktoren bestimmt und verwendet.

### 3.2.3 Aerosolleitungssystem

Für den Betrieb der unterschiedlichen Aerosolgeräte waren teilweise differenzierte Betriebsbedingungen zu realisieren. Dies lag einerseits an der Fragestellung (beispielsweise verfügbare und geforderte Partikelgröße) und andererseits an den Erfordernissen angeschlossener Messgeräte (Beachtung von Mindestflussmengen). Ein Kompromiss ist möglich, beeinflusst aber die Stabilität des Systems maßgeblich – meistens in negativer Weise. Im vorliegenden Fall lag die größte Herausforderung in der Verbindung vieler Komponenten unter gleichzeitiger Beibehaltung eines Nennflusses, dem entsprechend Anteile entnommen oder beigemischt werden mussten und der gleichzeitigen Sicherstellung des Aerosoltransportes bezüglich Qualität und Quantität. Abbildung 3.2.1 gibt eine Übersicht der Verbindungen oben genannter Geräte. In den jeweiligen Experimentbeschreibungen sind die entsprechenden Kombinationsmöglichkeiten benannt. Die Leitung mit der Bezeichnung *SMPS* (Erklärung am Ende Abschnitts 3.2.2.2) wurde in regelmäßigen Abständen zur Überwachung des Generatorsausstoßes und eventueller Änderungen der Leistungsfähigkeit (beispielsweise bei befürchteter Nachtrocknung der Partikel) eingeschaltet; Experimentbetrieb war währenddessen nicht möglich.

Die größte Unsicherheit der Volumenstrom-Messung im System beträgt 3%. Dieser Wert wurde als genereller Fehler aller Flussbestimmungen angenommen, weil bis auf den Klas-

sierer (1x Differenzdruckmessung) alle anderen Durchflussmessgeräte identisch sind (1x Schleierluft, 1x Elektrometer, 2x Nebenschlussleitung, TSI 4140 MASS FLOWMETER). Eine Kalibration erfolgte gegen ein Volumenflussmessgerät (GILIAN GILIBRATOR-2, Primärstandard) und über Nullwertabgleich.

Dem Leitungssystem wird der oben bereits genannte Aerosolkühler zugeordnet. Er besteht aus einem doppelwandigen, zur Bauhöhenreduktion abgewinkelten Rohrabschnitt. Um das innere Rohr zirkulieren auf einer Länge von 10 cm bis zu 26 l/min temperiertes Ethanol als Kühlflüssigkeit. Der Aerosolstrom nimmt beim Transfer die eingestellte Temperatur des Kühlmediums an (Rechnung und Vorversuche ergaben für einen 300 ml/min großen, 25 °C warmen Fluss eine notwendige Länge von 7 cm zum Erreichen troposphärischer Temperaturen unter -30 °C) und stabilisiert beim Weiterströmen die Temperatur in der Tropfenumgebung. Ein Eintrag taupunktübersteigender Mengen Wasserdampf und damit Ausfrieren von Eis im Innenrohr ist zu vermeiden, weil sich von der entstehenden Eisschicht unerwünschte Partikel loslösen können.

#### 3.2.3.1 Aerosolführung außerhalb des Levitators

Bei der Gestaltung der Zuleitungen, Abzweigungen und Verbindungen im Trägergasleitungssystem ist größtes Augenmerk auf die Vermeidung von Partikelverlusten und -einträgen gelegt. Die unvermeidbaren Abscheidungen durch Diffusion von kleinen und Sedimentation von großen Partikeln betragen bei 369 cm Gesamtstrecke (üblicher Fluss) maximal 12 %. Sie sind für den ungünstigsten Fall mittelgroßer Partikel bestimmt (siehe Abbildung 3.2.13). Für den kritischen Bereich zwischen Expositionsort (Levigator) und Partikelzähler halbiert sich die Abscheidung jedoch und liegt damit im Bereich der Messunsicherheit der Partikelzählung.

Die im Folgenden vorgestellten weiteren Mechanismen benötigen Beachtung bei der Konzeption und Durchführung:

**Eintrag von Fremdpartikeln** Sollen spezifische Eigenschaften von Aerosolpartikeln bezüglich deren Zusammensetzung oder Größe untersucht werden, ist es unerlässlich, die Exklusivität dieser Partikel zu garantieren. Beispielsweise ist mit dem vorgestellten System die Erzeugung von Staubpartikeln einer Größe von 1 µm schwierig; sollten die wenigen Partikel durch Fremdeintrag sehr viel kleinerer (und damit oft auch häufigerer) Umgebungsaerosole kontaminiert werden, kann einerseits die korrekte Konzentration oder andererseits der zu untersuchende Effekt verschleiert werden. Die Leitungen sind daher sorgfältig abzudichten und Partikelquellen innerhalb des Systems (beispielsweise thermische Emission an Dichtungen oder Ablösen einer ausgefrorenen Eisschicht im Aerosolkühler) unbedingt zu vermeiden. Aus diesem Grund muss auch auf die Verwendung von Eispartikeln als ideale Gefrierkeime verzichtet werden, weil eine adäquate Mengenerfassung nicht garantiert werden kann. Eispartikel, die ihre Wirkung bereits entfaltet hätten, könnten dennoch durch Sublimation oder Agglomeration verbunden mit Schmelzen und Verdunstung der anschließenden Erfassung entzogen sein. Ein Einsatz würde die Temperierung des gesamten Leitungs- und Zählverfahrens bei zweifelhaftem Erfolg (Sublimation) bedeuten.

Alle Komponenten wurden auf Leckdichtigkeit hin untersucht. Besonders Bauteile abseits des Aerosolstromes können im Bereich gefilterten Trägergases Partikel freisetzen bzw. einlassen. Drucksensoren, Filtergehäuse und Verbindungsstücke sind daher sorgfältigst zu prüfen.

Eine Resorption an der Wandung angelagerter Aerosolteilchen früherer Versuche kann weitestgehend ausgeschlossen werden, da die Bindungskräfte aufgrund der großen Partikeloberfläche bei geringer Masse bzw. geringem Volumen als permanent betrachtet werden können (obwohl mit *London-van der Waals-Kraft* eher schwächerer Natur). Bilden sich nun weitere Lagen, können diese bedingt durch geometrische Anordnungen leichter abgelöst sein. Alle Leitungen sind daher nach einem Substanzwechsel oder bei angezeigter Verschmutzung zu reinigen. In unkritischen Bereichen, wie beispielsweise der Verlegung



des Abluftweges während hoher Partikellast oder bei geringem Differenzdruck, erzielen wechselnde Druckverhältnisse bei Pressluftspülung ausreichenden Reinigungserfolg. Im Leitungssystem selbst wird nach Möglichkeit mit einem geeigneten Lösungsmittel oder polaren Flüssigkeiten zur maximalen Abtragung des Innenbelages gearbeitet. Erschütterungen während des Messbetriebes und Temperaturschwankungen im Labor werden im Rahmen der Möglichkeiten vermieden.

**Inhomogene Anreicherung oder Verteilung** Bei einer inhomogenen Verteilung der Partikelkonzentration über dem Strömungsquerschnitt kann eine Flussteilung unrepräsentative Anzahlfraktionen erzeugen. Daher ist immer auf ausreichende Durchmischung per Turbulenz oder Diffusion zu achten. Beispielsweise können Änderungen im Leitungsquerschnitt in Form von stufenartigen Verengungen zu einer kinetischen Anreicherung der Partikel axial im Trägergasstrom führen.

Eine inhomogene Partikeldichteverteilung wird auch durch die Zusammenführung von aerosolhaltigem Fluss aus dem Levitator und dem aerosolfreien Ausgleichsfluss (Abbildung 3.2.1 [D]) kurz vor dem Partikelzähler erzeugt. Je nach Anzeige des Flussmessgerätes im Zweig [D] muss die gezählte Partikelkonzentration um das Verhältnis zugemischten Trägergases zum Gesamtstrom (300 ml/min, vorgegeben durch den CPC) erhöht werden. Nota bene, der Partikelzähler bezieht die gemessene Anzahl auf den Eingangsstrom und gibt daher eine Konzentration an, welche mit der Anzahldichte im Levitator nicht übereinstimmen muss.

Die räumliche Verteilung der inhomogenen Partikeldichte wird zusätzlich durch die Orientierung des T-Verbindungsstückes bezüglich des CPC-Einlasses beeinflusst. Daher ist anstatt der Verhältniskorrektur, die unter Berücksichtigung der CPC-Eigenheit erstellte Korrektur vorzuziehen! Bei geschlossener Nebenschlussverbindung  $\overline{CD}$  könnten problemlos Wolkentropfen bei vollem Fluss in den Levitator injiziert und gespeichert werden. Weil damit aber die Möglichkeiten des Klassierers eingeschränkt sind (keine Partikel  $>600$  nm klassierbar), wurde die Leitung geöffnet und der Trägergasfluss durch die Falle verringert – um den Preis der vorgestellten (CPC-) Korrektur.

**Thermophoretische Abscheidung** In einem Aerosolsystem bewegen sich die submikroskopischen Partikel mit einem Trägergas und werden permanent von anströmenden<sup>59</sup> Gasmolekülen gestoßen. Dies führt zu einer Vorzugsbewegung und dem Mitfließen im Strom. Kommt das Trägermedium zur Ruhe erfolgen die Stöße im Mittel von allen Seiten. Aufgrund zufälliger Fluktuationen können kurzzeitig Bewegungsrichtungen überwiegen. Dies wird als *Brown'sche Bewegung* bezeichnet. Sie ist einer vorhandenen Strömungsbewegung überlagert und im zeitlichen Mittel ungerichtet. Bei der Passage eines Temperaturgradienten treffen nun vermehrt Stöße bzw. schnellere Teilchen aus dem wärmeren Bereich auf die Partikel, welche infolge des einseitigen Impulsübertrages zur kälteren Seite abgelenkt werden (Thermophorese oder *Ludwig-Soret-Effekt*<sup>60</sup>). Aus diesem Grund sind, soweit möglich, radiale Temperaturgradienten im Leitungssystem vermieden. Auch für Experimente bei Zimmertemperatur wurde deshalb die Temperierung auf einem entsprechenden Wert betrieben um gleichbleibend stabile Bedingungen zu schaffen. Die Aerosolmessgeräte sind thermalisiert und alle Leitungskomponenten wurden so aufgebaut, dass radiale Temperaturgefälle minimiert sind. Dennoch ist ein geringer Verlust unvermeidbar.

Die thermophoretische Abscheidung wirkt besonders bei kleinsten Partikeln mit geringer Trägheit. Abbildung 3.2.12 zeigt die Transferfunktion von 100 nm großen *Polystyrolkugeln* (PSL) als Funktion der Falltemperatur. Diese Probekörper sind aufgrund ihrer geringen Trägheit (Dichte  $1,05 \text{ g/cm}^3$ ) gewählt und stellen damit den ungünstigsten Fall dar. Bei den

<sup>59</sup>Genaugenommen kann man in dieser Dimension nicht von einem Kontinuum und daher „strömen“ sprechen - die Gasmoleküle stoßen sich gegenseitig, aufgrund eines unterschiedlichen Gehaltes an kinetischer Energie in eine Vorzugsrichtung, was makroskopisch als Fluss wahrgenommen wird.

<sup>60</sup>Nach CARL LUDWIG (1816-1895) und CHARLES SORET (1854-1904)

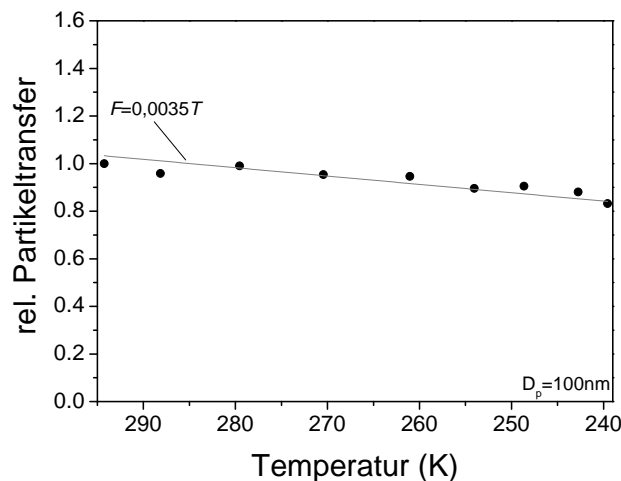


Abbildung 3.2.12: Verminderte Transparenz des Aerosolsystems für 100 nm Polystyrolpartikel bei fortschreitender Abkühlung aufgrund thermophoretischer Abscheidung. Die gerätespezifische Transferfunktion  $F=0,00357T$  gilt nur unterhalb der Raumtemperatur.

wesentlich größeren und dichteren Mineralstaubaerosolen konnte im Rahmen des Rauschens keine Abscheidung nachgewiesen werden. Die Experimente mit den 29 nm  $\text{SiO}_2$ -Partikeln wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

**Elektrophoretische Abscheidung** In den Aerosolexperimenten wird fast ausschließlich mit nettogeladenen Partikeln gearbeitet (einmal positiv geladen, allerdings vor der Neutralisation deutlich höher möglich). Die getragene Ladung kann nun das „Substratteilchen“ in einem elektrischen Feld, mit dem sie wechselwirkt, mitführen. Diese elektrophoretische Kraft ermöglicht einerseits fundamentale Effekte der Aerosolphysik, wie beispielsweise die genannte Mobilitätsanalyse und das Sammeln geladener Partikel durch Tropfen, sie kann jedoch ungewollt auftretend, einen Aerosolstrom zum Erliegen bringen.

Um unerwünschte Potenziale und deren Felder zu vermeiden, sind alle Rohrverbindungen (die Metallleitungen sind im Inneren bereits feldfrei) elektrisch leitfähig ausgelegt und mit einem Nullpotenzial verbunden. Dielektrische Dichtungen wurden konsequent vermieden und durch leitfähige Lösungen ersetzt. Dies ist darum notwendig, weil durch diffusives oder turbulentes Abscheiden Partikel adsorbieren können. Diese stellen nun eine Ladung mit deren Feld dar, die nicht kompensiert werden kann. Andere gleichnamig geladene Partikel werden dadurch in ihrer Bahn beeinflusst und abgelenkt. Weitere haften zufällig oder aufgrund der Wechselwirkung auf dem Isolator und bilden allmählich ein Gegenfeld, welches ab einer gewissen Stärke den Partikelstrom nennenswert bis hin zum Erliegen stören kann. Der nun hochgeladene Isolator stellt trotz dieser Funktion keinen elektrostatischen Abscheider dar, weil er mit gleicher Polarität durch ein Gegenfeld die geladenen Partikel zurückdrängt, anstatt sie attraktiv zu adsorbieren. Für den gegenüber Fremdpartikeln und Druckverlust abdichtenden Übergang vom Aerosolkühler auf die Bodenelektroden-durchführung musste aus diesem Grund beispielsweise eine 2 cm tiefe Einstülpung mit elektrischer Abschirmung des Dichtungselementes vorgesehen werden.

Eine Besonderheit des vorgestellten Aerosolstromsystems ist die Kombination mit einer elektrodynamischen Falle. Wie erwähnt, sind elektrisch isolierte Übergänge zu vermeiden, gleichzeitig sollen die geladenen Partikel durch die Fallenelektroden geführt werden. Aufgrund der geforderten Erdung der Aerosolleitungen würden dadurch die Fallenelektroden ebenfalls geerdet oder kurzgeschlossen. Die Versorgungsspannung der Boden- und Deckelektrode käme durch den für das Versorgungsgerät zu hohen Stromfluss zum Erliegen. Dem Dilemma konnte mit dem Ersatz eines Leitungsstückes durch begrenzt elektrisch

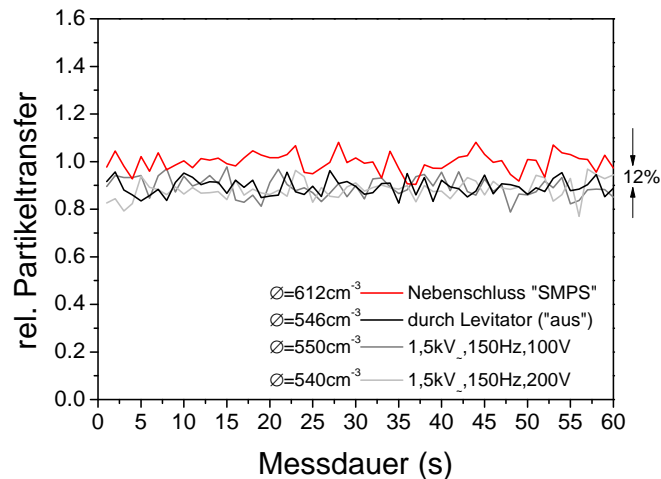


Abbildung 3.2.13: Transparenz des Aerosolsystems für 440 nm Polystyrolpartikel bei unterschiedlichen elektrischen Betriebsbedingungen des Levitators (schwarze und graue Kurven). Eine vermehrte Abscheidung durch Elektrophorese gegenüber den Diffusions- und Sedimentationsverlusten von 12 %, ist nicht zu verzeichnen. Das Messsignal variiert im Mittel um 5 %.

leitfähigen<sup>61</sup> Schlauchs begegnet werden. Dieser Antistatikschauch besitzt einen Oberflächenwiderstand kleiner 1 M $\Omega$  (Herstellerangabe, die verwendeten Stücke sind zu je 35 K $\Omega$  vermessen). Damit ist er in der Lage statische Ladungen abzuführen und gleichzeitig einen Stromfluss ausreichend zu behindern. Übliche Aerosolschläuche sind mit einem Oberflächenwiderstand unter 100  $\Omega$  [sic] ungeeignet, da sie aufgrund des Leitrußes in der Polymermatrix Kennwerte ähnlich einem Heizdraht, somit von elektrischen Leitern, besitzen und die Fallenelektroden kurzschließen würden. Zwei identisch lange Stücke (je 1,5 m) verbinden die Fallenelektroden mit den Edelstahlrohren der Aerosolleitung. Diese Länge belastet aufgrund des gehemmten Stromflusses die Spannungsversorgung der Fallenelektroden mit weniger als 1 mA (maximal verfügbar durch Elektrodenversorgung). Die begrenzte Leitfähigkeit des Schlauchmaterials stellt keine elektrophoretische Behinderung der Aerosolfördereigenschaften dar (vergleiche Abbildung 3.2.13 schwarze zu grauen Kurven).

**Der Weg des geringsten Widerstandes** Bei Flussverzweigungen oder konkurrierenden Strömungen (bezüglich des Druckabfalls) kann sich bei unzureichendem Antrieb (Druckgefälle) ein Kurzschlussstrom ausbilden: Ist beispielsweise an einer Verzweigung nach der Quelle der Förderstrom bzw. Differenzdruck zur Abluft zu hoch, wird nur unzureichend Prozessstrom in den anderen Weg der Verzweigung gelangen. Analog elektrischer Schaltungen muss der Abluftstrom begrenzt werden. Als Widerstand kommen in diesem Fall jegliche Formen von Querschnittsverengungen zur Anwendung. Bei partikeltragenden Fluiden muss aber die Besonderheit der Abscheidung beachtet werden. Ventile zur Querschnittsverengung kommen nur bei Steuerströmen oder partikelunkritischen Abschnitten zum Einsatz, da sie aufgrund häufig komplizierter Geometrie hohe Abscheideraten provozieren. Die beiden Hauptmechanismen sind dabei turbulente Diffusionsabscheidung und Impaktion an Kanten und Kanalbiegungen (besonders beim Nadelventil auftretend). Das übliche Mittel zur Flusssteuerung sind daher sogenannte *kritische Düsen*<sup>62</sup>. Diese besitzen die Vorteile, je nach Eintrittsöffnung einen annähernd isokinetischen Partikeltransfer (und damit

<sup>61</sup>Die technische Spezifikation lautet „leitfähig“, unter Beachtung, dass Metalle als „leitend“ eingestuft sind (nach DIN EN ISO 61340-5-1).

<sup>62</sup>Bei diesem Prinzip wird der Querschnitt einer Rohrströmung soweit verringert, bis an der Stelle des kleinsten effektiven Düsenquerschnittes die Strömungsgeschwindigkeit der Schallgeschwindigkeit des Fluidmediums entspricht. An diesem Punkt ist der Massenfluss unabhängig vom Differenzdruck. Eine Förderdruckerhöhung würde den konstanten Fluss unverändert lassen. Zur Umrechnung des Volumensflusses ist eine Temperaturbestimmung notwendig.

Vermeidung von Klassierung) zu bieten und im unterkritischen Bereich über eine Differenzdruckmessung den Massenfluss zu bestimmen. Sollen nur geringfügige Flussbegrenzungen, beispielsweise Verringerung um wenige Prozent, vorgenommen werden, kann ein erhöhter Strömungswiderstand durch Rohrverengung oder Wegstreckenverlängerung um den Preis möglicher Partikelverluste zum Ziel führen.

Im eingesetzten System waren Flussbegrenzungen oftmals notwendig, weil das Rohrleitungssystem über mehrere Quellen und Senken verfügen konnte, deren Auswirkungen aufeinander abgestimmt werden mussten. Beispielhaft geschieht dies bei der Erzeugung großer ( $>1\ \mu\text{m}$ ) Mineralstaubpartikel in den Kontaktgefrierexperimenten: Der Wirbelbettgenerator benötigt einen Mindestüberdruck von etwa 800 mbar und dem damit verbundenen Fluss, um das Staubbett anzuheben. Dieser Fluss von über 10 l/min ist für den Klassierer viel zu hoch, der zum Transfer der besonders trägen Partikel im Bereich des Mindestflusses betrieben werden muss (siehe Gleichung 3.2.4). Ein Großteil des Prozessstromes wird in die Abluft geleitet und dabei möglichst wenige Partikel aus dem System entfernt. Um trotz geringer Eingangsströmung einigermaßen scharf zu klassieren (siehe Gleichung 3.2.5), wird der Mindestfluss von 300 ml/min sogar noch unterschritten, damit der sinnvolle Mindeststrom der Schleierluft (1,0 l/min) noch im Verhältnis 1:10 eingesetzt werden kann. Je nach gewünschter Aerosolmenge in der Falle wird der monodisperse Aerosolstrom verdünnt oder geteilt, im Beispiel 200 ml/min durch den Levitator geleitet und anschließend dem Partikelzähler zugeführt. Dabei kann es notwendig sein, wieder gefiltertes Trägergas zuzumischen um den Zähler mit der nötigen Mindestmenge zu versorgen (0,3 oder 1,5 l/min). Dieses Beispiel ist mit Abstufung repräsentativ für den gesamten Aerosolbetrieb bei den Experimenten und zeigt außerdem die Notwendigkeit eines mehrfach offenen Leitungssystems. Insofern Aus- und Einlassöffnungen (vgl. Abbildung 3.2.1 [C und D]) nur als Druckausgleich angesehen werden, hat das System neben der Quelle zwei aktive Senken (Abluftvakuum und Fördervakuum des Partikelzählers) und vier verschiedenen starke Strömungszustände.

Das Aerosolleitungssystem kann durch ein Ersatzschaltbild umschrieben werden und wird ähnlich einem Stromkreis über Gegensteuerung und Knotensatz betrieben (beispielsweise ist die Flussregulierung der Abluft durch eine Düse nach dem Klassierer geregelt, weil dort die Aerosolbelegung geringer ist als am Klassierereingang und gleichzeitig die Stromerhaltung durch den DMA gilt (siehe Abbildungsbeschreibung 3.2.6)). Die Reduktion auf je eine Quelle und Senke und die bilanzhaltende Verbindung von Aus- und Einlässen [wie bei Hoffmann, 2012] wurden teilweise zum langzeitstabilen Betrieb vorgenommen, schränken die umfangreichen Möglichkeiten des Systems aber erheblich ein (beispielsweise bei der maximalen Partikelgröße und damit verbundenen -anzahl; das Emissionsmaximum pro Größe für Mineralstäube läge über dem *so zugänglichen* Klassierbereich ( $<600\ \text{nm}$ ) und liegt sogar über dem vom Hersteller vorgeschlagenen ( $<1\ \mu\text{m}$ )!

### 3.2.3.2 Gasströmung und Aerosolführung innerhalb des Levitators

Für die Untersuchungen der Wechselwirkung geladener Wolkentropfen mit Aerosolpartikeln ist eine Analyse der Reaktionsumgebung unerlässlich. Beachtung verdienen dabei vor allem die Minimierung von Störeinflüssen und die Überlagerung verschleiender Effekte. Im vorliegenden Fall bedeutet dies vor allem die Vermeidung von Partikelverlusten und die Gewährleistung einer homogenen Umgebung ähnlich einer Wolke in der Troposphäre.

Zur Bestimmung der Turbulenz der Gasströmung kann über den von der Senke vorgegebenen Maximalfluss  $\Phi_{CPC}=300$  ml/min und die Größe der Düsenöffnung in der Falle (3 mm) eine Reynoldszahl<sup>63</sup>  $Re=177 \ll 2040$  mittels Kontinuitätsgleichung (siehe unten) abgeschätzt werden. Es gelten damit die Beziehungen für laminare Strömungen.

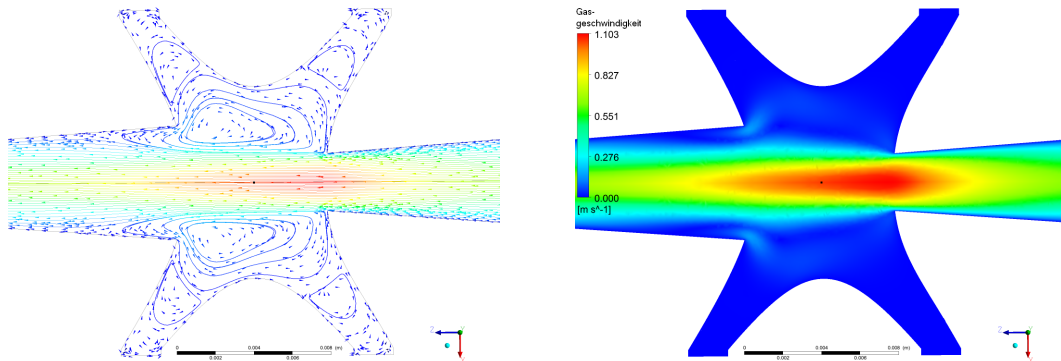


Abbildung 3.2.14: Geschwindigkeitsfeld im Inneren des Levitators bei einer Temperatur von  $-31$  °C. Von rechts strömt ein Luftstrom mit 300 ml/min ein. Aufgrund der Zentrierung durch die Einlassdüse ( $\varnothing=3$  mm) und den konusförmigen Austritt ( $\varnothing=6$  mm) wird die Strömung im Bereich des  $100$   $\mu$ m-Tropfens (schwarzer Punkt im Zentrum, maßstabsgerecht) wirbelfrei geführt. Der Partikelverlust durch die Grenzwirbel im rohrfreien Bereich (siehe *links*) ist dadurch minimiert. Simulation von Duft [2011a].

Bezüglich der Gasströmung sollen Geschwindigkeiten erzielt werden, die einem fallenden Wolkentropfen der untersuchten Größenordnung entsprechen. Aufgrund der kleinen Dimensionen ( $D_d < 100$   $\mu$ m) kann bei einer Reynoldszahl  $Re=3,3 < 4$  in erster Näherung von Wirbelfreiheit ausgegangen werden. Aus dem Gleichgewicht von Gewichtskraft und Reibungswiderstand ergibt sich, unter Beibehaltung der sphärischen Gestalt des Tropfens [Pruppacher und Beard, 1970], folgende Gleichung der terminalen Fallgeschwindigkeit  $v_E$ :

$$v_E = \frac{D_d^2 \rho_d g}{18\mu} \quad (3.2.8)$$

(mit dem Tropfendurchmesser  $D_d$ , der Dichte des Tropfenmediums  $\rho_d$ , der Fallbeschleunigung  $g$  und der dynamischen Viskosität der Luft  $\mu$ ). Für einen  $100$   $\mu$ m großen Wassertropfen, der laminar viskos durch die Atmosphäre fällt, berechnet sich bei einer Temperatur von  $-30$  °C die Endgeschwindigkeit zu  $0,35$  m/s.

Zur genauen Kenntnis des Strömungsfeldes im Zentrum des Levitators wurde eine fluid-dynamische Simulation unter Annahme des maximalen Volumenflusses von 300 ml/min und einer Gastemperatur von  $-31$  °C durchgeführt [Duft, 2011a]. Abbildung 3.2.14 zeigt ein Ergebnis dieser Untersuchung. Deutlich ist die Düsenwirkung im rechten Teilbild zu erkennen. Der berechnete Wert für die Umströmungsgeschwindigkeit des ortsfesten Tropfens beträgt  $1,04$  m/s (Geschwindigkeitsprofil in Abbildung 3.2.15 gezeigt). Bei geringeren Volumenflüssen durch den Levitator skaliert dieser Wert entsprechend dem Verhältnis des aktuellen zum Referenzfluss. Während der Experimente mit Gasströmungen wurde der

<sup>63</sup>Nach OSBORNE REYNOLDS (1842-1912), Charakterisierungsgröße für Strömungen  $Re=\rho v l/\eta$

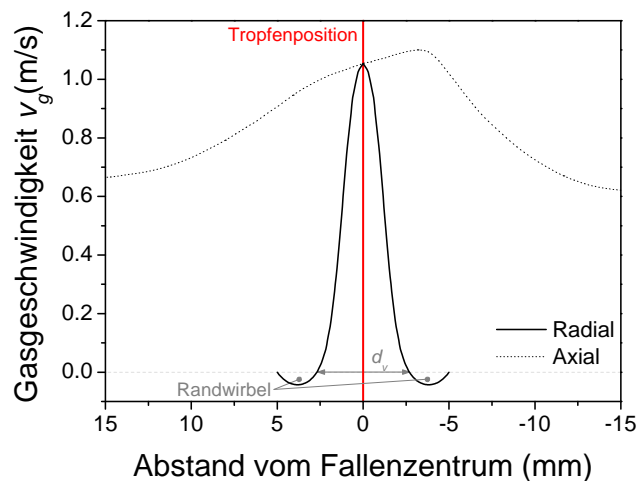


Abbildung 3.2.15: Axiales und radiales Geschwindigkeitsprofil durch das Fallenzentrum. Die negativen Geschwindigkeiten in radialer Richtung resultieren von der Ausgleichsströmung im Lee-Bereich des Düsenstrahls (siehe Abbildung 3.2.14 [links]). Daten von Duft [2011a].

Fluss so gewählt, dass sich für die Strömungsgeschwindigkeit ein Vielfaches der Fallgeschwindigkeit eines entsprechend dimensionierten Tropfens ergibt.

Die simulierten Ergebnisse sind am hier vorgestellten System experimentell überprüft und bestätigt [Duft, 2011b]. Dazu ist das winkelintegrierte Streulicht von mitströmenden Probekörpern ( $\text{SiO}_2$  Kugeln mit  $1,2 \mu\text{m}$  Durchmesser) zeitaufgelöst gemessen worden. Bei ausreichend kleinen Streuern entspricht dieses für einen schnellen Photoelektronenvervielfacher mit integriertem Signalvorverstärker ( $\tau_{\text{rise}} = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ ) dem gaussförmigen<sup>64</sup> Laserstrahlprofil. Unter Kenntnis der mittleren *Gaussbreite* des Illuminationslasers, gewonnen aus der Intensitätsverteilung einer Frontalaufnahme, kann damit die maximale Geschwindigkeit der Probekörper ermittelt werden. Die maximale Geschwindigkeit der ermittelten Verteilung ist daher zu wählen, weil ein Transit der Streukörper durch das Fallenzentrum nicht garantiert ist. Diese Messungen wurden für mehrere Flusswerte durchgeführt und sind in Abbildung 3.2.16 dargestellt. Die Abweichung vom ebenfalls dargestellten Verlauf einer Berechnung aus dem *Hagen-Poiseuille-Gesetz*<sup>65</sup> lässt sich durch die fehlerbehaftete Bestimmung des Laserprofils und die Abweichung des realen Strömungsprofils von der parabolischen Idealform erklären. Trotz einer Abweichung der Anpassung (rot) vom simulierten Wert um 6 % ist die Messung repräsentativ, wie aus dem geringen Ordinatenabschnitt von  $0,01 \text{ m/s}$  zu ersehen ist. Für die weiteren Rechnungen wurde der aus der Simulation erhaltene Wert von  $1,04 \text{ m/s}$  bei  $300 \text{ ml/min}$  verwendet, weil er mit dem entsprechenden Messwert *übereinstimmt* und auch aus dem Mittelwert von gemessener (rot) und berechneter (blau) Geschwindigkeitsfunktion erzeugt werden kann.

Zur Erweiterung des Einsatzbereiches wird der Gasstrom von unten in die Falle geleitet (vergleiche Abbildung 3.1.2 und 3.1.4), dadurch ändert sich die Kräftebilanz von Gleichung 3.1.1 zu Gleichung 3.1.4 (unter Beachtung des Vorzeichenwechsels der elektrostatischen Kraft). Nun ist es möglich, mit Hilfe des Feldes der Haltespannung  $U_\Phi$  und der Gravitationskraft, die gespeicherten Partikel in ihre Position zu drücken, anstatt sie gegen den Strömungswiderstand und die Gewichtskraft zu heben. Dieser Gewinn erweitert den Levitationsbereich vom atmosphärischen Sedimentieren in die Zone der Bedingungen bei starken Aufwinden (beispielsweise für Gewitterprozesse wie Hagelbildung und Wechselwirkung mit anderen luftgetragenen Partikeln). Er kommt außerdem der Regelungsdynamik

<sup>64</sup>Nach JOHANN CARL FRIEDRICH GAUSS (1777-1855)

<sup>65</sup>Bestimmung des Volumenstroms einer geführten laminaren Strömung, nach GOTTHILF LUDWIG HAGEN (1797-1884) und JEAN LOUIS POISEUILLE (1797-1869)

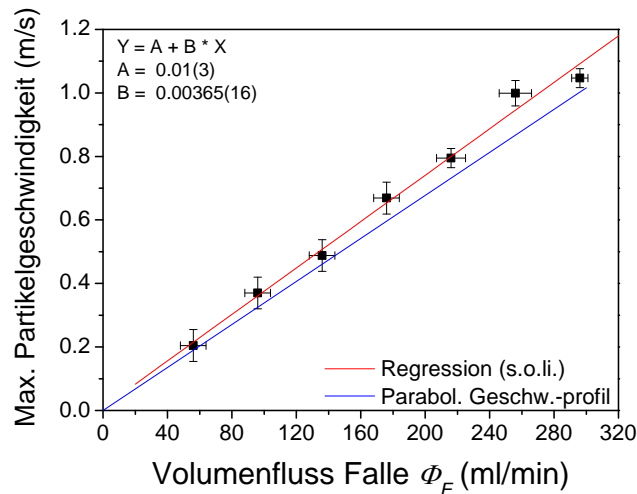


Abbildung 3.2.16: Messung der Strömungsgeschwindigkeit als Funktion des Volumenstromes mittels Probekörper. Die blaue Linie wurde aus dem *Hagen-Poiseuille-Gesetz* abgeleitet. Die rote Gerade wurde in die Messwerte eingepasst (Funktionsgleichung oben im Bild). Daten von Duft [2011b].

zu Gute, weil eine Verringerung der spezifischen Ladung (Gleichung 3.1.2) oder eine Erhöhung des Strömungswiderstandes (beispielsweise beim Verlassen der sphärischen Gestalt während der Nukleation) in einem größeren Bereich ausgeglichen werden können. Für automatisierte Experimente steigt die Zuverlässigkeit durch diese reduzierten Tropfenverluste. Die Experimente zur Sammlung gegenpolig geladener Aerosole bzw. Entladung des Tropfens über einen Bereich  $>10^6 e$  sind dadurch erst möglich.

Aufgrund der laminaren Strömungsbedingungen im Umfeld der Tropfenposition können selbst bei Maximalfluss von 300 ml/min Tropfen in den Gasstrom eingebracht, gefangen und gehalten werden. Eine Flussunterbrechung ist daher nicht notwendig, was die Automatisierung der Kontaktgefrierexperimente erst ermöglichte. Gemessen an der Behauptung in Davies et al. [2012] stellt dieser Sachverhalt den derzeitigen Rekord (Verdoppelung des alten Wertes) für Gasströmungen überhaupt in elektrodynamischen Levitatoren dieser Größenklasse dar.





# 4 1. Themenkomplex - elektrische Effekte an Tropfen

Dieses Kapitel erläutert die beiden durchgeführten Experimentreihen zum direkten Einfluss von Ladungen auf das atmosphärisch relevante Verhalten von Wolkentropfen – Verdunsten in untersättigter<sup>1</sup> Umgebung und Gefrieren. Hierbei wird untersucht, inwieweit grundlegende Mechanismen der Wolkenmikrophysik durch Nettoladungen auf den Wolkentropfen beeinflusst und verändert werden. Gewissermaßen handelt es sich um autotelische Effekte, weil ohne Veränderung der Umgebungsbedingungen und Wechselwirkung mit weiteren Teilchen das Verhalten der Tropfen beeinflusst sein kann. Für das Gefrieren wurde der Teilbereich der homogenen Nukleation gewählt, weil beim heterogenen Gefrieren, wie später noch gezeigt, indirekte Einflüsse berücksichtigt werden müssen, welche schnell einen Effekt verschleiern können.

## 4.1 homogene Eisnukleation in Anwesenheit von Oberflächenladungen

Die im Folgenden dargestellten Sachverhalte und Ergebnisse erläutern die Zusammenfassungen in Nadolny [2008]; Rzesanke et al. [2012, 2013]. Untersucht wird das Gefrierverhalten unterkühlter Wolkentropfen, welche eine Nettoladung tragen.

### 4.1.1 Überblick bisheriger Untersuchungen zur elektrisch induzierten Nukleation

Bereits seit 150 Jahren lässt sich das Interesse am Einfluss elektrischer Phänomene auf die Bildung von Wolken und Wetter nachweisen [Dufour, 1862]. Bevor die Wirkung der Kondensationskerne entdeckt war, ging man, auf Basis der Erfahrungen mit der damals neuartigen *Wilsonschen*<sup>2</sup> *Nebelkammer*, sogar von geladenen Teilchen und kosmischen Strahlen als Ursache der Wolkenbildung aus [Wilson, 1897]. Diese Idee hatte namhafte Fürsprecher wie beispielsweise PHILIPP LENARD und ALFRED WEGENER. Die Nukleationskeimtheorie von JOHN AITKEN wurde daher skeptisch bis ablehnend aufgenommen [Köhler, 1921a]. Möglicherweise aufgrund des rasanten Fortschritts auf diesem Gebiet und der Hoffnung mit den neuen Erkenntnissen viele alte Fragen beantworten zu können, kam der Elektrizitätslehre eine grundlegende Bedeutung auch für atmosphärische Vorgänge zu<sup>3</sup>. Selbst AITKEN, der bereits 1880/81 die heute noch gültige Beschreibung der heterogenen Kondensation an kleinen Aerosolpartikeln<sup>4</sup> kommunizierte, untersuchte die Nebelbildung in Anwesenheit elektrisch erzeugter Funken<sup>5</sup>[Aitken, 1892]. Aus den historischen Veröffentlichungen kann man ersehen, dass dann nach dem ersten Drittel des 20. Jahrhunderts die heute gängigen Theorien und Beschreibungen der Wolkenmikrophysik entwickelt und bestätigt wurden.

<sup>1</sup>Bezüglich dem Sättigungsdampfdruck von Wasser  $p_{sat,w}$

<sup>2</sup>Nach CHARLES REES WILSON (1869–1959)

<sup>3</sup>Diese Sichtweise erschien selbstverständlich, hatte doch bereits 1752 auf den Vorschlag BENJAMIN FRANKLINS hin D'ALIBARD die Elektrizität in Gewittern bzw. *Gewitterwolken* nachgewiesen. Ebenfalls in dieser Zeit (1752 LEMONNIER, 1775 BECCARIA) wurde die Schönwetterentladung des Globalen Elektrischen Stromkreises (s. o.) entdeckt. MacGorman und Rust [1998]

<sup>4</sup>Heute sogenannte *Aitken-Kerne* mit Größen von 0,01  $\mu\text{m}$  bis 0,1  $\mu\text{m}$

<sup>5</sup>Dieses Verfahren wurde in der Geschichte öfters angewandt (s.u.), birgt aber eine enorme Unsicherheit durch den potentiellen Eintrag erodierten Elektrodenmaterials als Nukleationskeim.

Weiterhin muss angemerkt werden, dass trotz erstaunlich akkurater Arbeitsweise aufgrund des begrenzten Wissens Fehlinterpretationen vorgenommen wurden, beispielsweise unbeachteter Eintrag von Fremdpartikeln, deren Nukleationsverhalten der elektrischen Wirkung zugeschrieben wurde. Eine systematische Einordnung der Untersuchungen gestaltet sich schwierig, weil oftmals nicht nach heutiger Nomenklatur benannt wurde. Als elektrischer Einfluss galt beispielsweise ebenfalls eine Funkenentladung, wobei es mehr als fraglich ist, ob durch die elektromagnetischen Wellen, das zugrundeliegende Potenzial oder doch vielleicht durch die erodierten Elektroden der vermeintliche Einfluss hervorgerufen wurde. Unter dem Schlagwort *electro freezing* werden daher mehrere Mechanismen zusammengefasst. Im Folgenden soll eine Klassifikation der publizierten Effekte zum elektrostatisch geförderten Gefrieren<sup>6</sup> vorgenommen werden. Die geschilderten Interpretationen beziehen sich hauptsächlich auf das homogene Gefrieren, weil heterogene Effekte bei intrinsischen Ursachen des Ladungseinflusses ebenso interpretiert werden können. Für externe Ursachen und sekundäre Effekte siehe Abschnitt 2.5.4.

Die Wirkungsweise eines ladungsinduzierten Gefrierens ist bisher nicht entschlüsselt (für einen zusammenfassenden, schematischen Überblick siehe Doolittle und Vali [1975]). Eine wichtige und notwendige Voraussetzung müsste jedoch der Einfluss der Tropfenoberfläche auf das Nukleationsverhalten sein. Dieses Verhalten ist jedoch umstritten und nicht für alle Tropfengrößen endgültig geklärt. Eine Vielfalt an Experimenten kann unter der Annahme einer *Volumenabhängigkeit der homogenen Nukleationsrate* aussagekräftig ausgewertet werden, so zum Beispiel die Emulsionsuntersuchungen von Dufour [1862] und Taborek [1985], die Wolkenkammerstudien von DeMott und Rogers [1990], ferner die Beobachtung unterkühlter, freier Tropfenketten durch Wood et al. [2002] oder die Analyse einzeln levitierter Tropfen durch Krämer et al. [1996, 1999]; Stöckel et al. [2002]. Eine nochmaligen Analyse publizierter, experimentell gefundener Daten durch Tabazadeh et al. [2002a,b] und Djikaev et al. [2002, 2003] deutet jedoch ein initiales Gefrieren nahe der Tropfenoberfläche unter atmosphärischen Bedingungen an. Diese Schlussfolgerung wird durch molekulardynamische Simulationen der Gefrierkeimbildung innerhalb einer oberflächennahen Schicht, von Vrbka und Jungwirth [2006] unterstützt. Weitere Experimente von Duft und Leisner [2004a], Benz et al. [2005] und Nadolny [2008] können dies jedoch widerlegen und für Wolkentropfen  $>3\ \mu\text{m}$  volumendominierte homogene Nukleation bestätigen.

Unter diesem Aspekt scheinen Oberflächenladungen wenig Einfluss auf Vorgänge im Tropfenvolumen zu nehmen. Jedoch zeigen Experimente mit flüssig/fest-Grenzflächen an benetzten Kristallen eine Nahordnung Toney et al. [1994], welche in einer Ausrichtung polarer Moleküle an Grenzflächenladungen interpretiert werden kann. Diese Nahordnung kann bei geringer Molekülbeweglichkeit infolge niedriger Temperatur, in die Ausbildung eines Nukleationskeims (Cluster) und Fortschreiten einer Kristallisationsfront münden. Trotz, oder vielleicht eben aufgrund, dieser Einwände gibt es eine Anzahl von Experimenten zum Thema der elektrisch beeinflussten Nukleation, *mit unterschiedlichsten Ergebnissen*.

Es existieren Veröffentlichungen von Experimenten, welche das Nukleationsverhalten von Wolken- und Regentropfentropfen in starken äußeren elektrischen Feldern (mehrere kV/cm) bewerten [Pruppacher, 1963; Maybank und Barthakur, 1967; Abbas und Latham, 1969; Dawson und Cardell, 1973; Pruppacher, 1973; Doolittle und Vali, 1975; Stan et al., 2011]. Dabei sind die zugrundeliegenden Mechanismen unvollständig verstanden (für eine systematische Zusammenfassung der Beobachtungen und Erklärungsversuche siehe Doolittle und Vali [1975]). Eine eindeutige, allgemein akzeptierte Bestätigung ist bisher nicht beobachtet worden. Die publizierten Erhöhungen der Nukleationsrate in Anwesenheit elektrischer Felder, Funkenentladungen oder stromführender Elektroden [Dufour, 1862; Rau, 1951; Salt, 1961] sind nach heutigem Verständnis und Analyse der Experimente<sup>7</sup> dem

<sup>6</sup>Parallel zur geschilderten Problematik gibt es eine ähnliche, aktuelle Debatte zur Nukleation aus der Gasphase aufgrund des Einflusses ionisierender Strahlung und geladener Teilchen in der Atmosphäre.

<sup>7</sup>Beispielsweise kann bei transparenten Experimentbeschreibungen aus der mittleren (homogenen) Nukleationszeit, dem verfügbaren Volumen und der Tropfentemperatur die Reinheit des verwendeten Wassers abgeschätzt bzw. mit heutigen Standards verglichen werden. Ebenso lassen sich Erosionen

Einfluss von Verunreinigungen und der (im zweiten Themenkomplex untersuchten) elektrostatischen Attraktion von Eiskeimen [Dawson und Cardell, 1973] zuzuschreiben.

Versuche in einem ähnlichen Levitationsexperiment durch Krämer et al. [1999] und Stöckel et al. [2005] zeigten keinen Einfluss der geladenen Tropfenoberfläche auf die homogene Nukleationsrate.

Experimente von Pruppacher [1963]; Abbas und Latham [1969] beobachteten Gefrieren in Anwesenheit elektrischer Felder über die Ausbildung ladungsinduzierter Singularitäten. Diese können mit den in Abschnitt 4.2.1 angesprochenen Coulomb-Instabilitäten verglichen werden. Eine Erklärung von LOEB [1963] argumentiert, dass dünne, quasi zweidimensionale Filamente einer Wasseroberfläche (wie sie die spindelförmige Verformung eines Tropfens während einer Coulomb-Instabilität darstellt, siehe Abbildung 4.1.1) die Dimensionen initialer Eiskeime erreichen können. Durch elektrostatische Ausrichtung der Wasserdipole in diesen Spitzen könnte eisähnliche Struktur erzeugt werden, von welcher das weitere Gefrieren ausgeht.

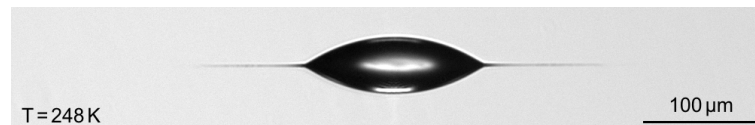


Abbildung 4.1.1: Momentaufnahme einer ladungsinduzierten *Coulomb-Instabilität*. Der Ausrichtung des elektrischen Feldes ist entlang der horizontalen Symmetrieachse. Abbildung aus Rzesanke et al. [2012], basierend auf Daten von Müller [2010].

In Simulationen und Modellrechnungen konnte, unter teils exotischen Bedingungen starker Felder<sup>8</sup> und untereinander widersprüchlichen Annahmen, die Ausrichtung von Wassermolekülen in einer mikroskopisch dicken Schicht unter der Wasseroberfläche beobachtet werden [Svishchev und Kusalik, 1996; Zangi und Mark, 2004; James et al., 2007]. Röntgenstrukturanalysen zeigen, dass diese Orientierung eine Dicke von etwa drei Molekülschichten umfasst [Toney et al., 1994]. Dieses Verhalten kann als Ausbildung eiskristallähnlicher Struktur oder eines Eiskeimes interpretiert werden.

Einen interessanten Aspekt beleuchten die Experimente mit geladenen fest/flüssig-Grenzflächen, welche nicht zwangsläufig die Definition heterogener Nukleation erfüllen. Dazu wurde die polare Oberfläche eines Kristalls mit unterkühltem Wasser oder Tröpfchen benetzt. Es wurde beobachtet, dass je nach Nettoladung der festen Grenzfläche eine unterschiedliche Gefrierwahrscheinlichkeit im Wasser hervorgerufen wird [Gabarashvili und Glik, 1967; Gavish et al., 1992; Toney et al., 1994; Ehre et al., 2010]. Die Erklärung argumentiert mit einer Störung der elektrochemischen Doppelschicht des Wassers sowie der Beeinflussung der Ausbildung und der Orientierung von OH-Bindungen durch die Ladung der Kristallfläche [Gabarashvili und Glik, 1967; Toney et al., 1994]. Die Kristallladungen erzeugen dabei gegenüber der Wasseroberfläche Feldstärken von etwa 23 kV/cm [Gabarashvili und Glik, 1967] bis 320 kV/cm [Ehre et al., 2010]. Gemäß der oben getroffenen Unterteilung stellt dies zwar kein ladungsabhängiges Gefrieren im intrinsischen Sinne dar, kann aber als äußerer Mechanismus verstanden werden, der aufgrund elektrostatischer Vermittlung unterkühlte Tropfen beeinflusst. Möglicherweise bestimmt dieses Phänomen die Eiskeimfähigkeit heterogener Keime gegenüber den Wolkentropfen mit. Nach Gavish et al. [1992] könnten die außerordentlich guten Eiskeimeigenschaften von AgI-Kristallen und *Pseudomonas Syringae* Bakterien damit erklärt werden, dass diese Keime auf molekularer Ebene ebenfalls polare Achsen haben, welche dem hexagonalen Eis ähnliche Zusam-

durch Funkenschlag oder elektrischen Stromfluss heutzutage visualisieren oder anderweitig bis in atomare Größenordnungen nachvollziehen.

<sup>8</sup>Die angenommenen Feldstärken übersteigen dabei die experimentell realisierten Bedingungen um über drei Größenordnungen und erreichen mit  $>50$  MV/cm [Svishchev und Kusalik, 1996] atmosphärisch irrelevante Werte, weit jenseits der Durchbruchfeldstärke in stärksten Gewittern.

menlagerungen im flüssigen Wasser begünstigen. Eine Recherche über die systematische Untersuchung an atmosphärischen Aerosolsubstanzen verlief bisher ohne Erfolg.

Im folgenden Abschnitt wird der elektrostatische Einfluss durch akkumulierter Eigenladungsträger auf der Tropfenoberfläche bzw. des durch sie erzeugten Feldes untersucht.

#### 4.1.2 Versuchsdurchführung

Die im Folgenden beschriebenen Vorbereitungen und Messungen wurden von JENS NADOLNY im Rahmen seiner Diplomarbeit Nadolny [2008] realisiert. Bei den Versuchen zur Bestimmung der homogenen Nukleationsrate und Untersuchungen zu deren Abhängigkeit von der Tropfenladung, wurden im Gegensatz zu üblichen Gefrierexperimenten mit kontinuierlicher Abkühlung, Temperatursprung-Experimente durchgeführt. Dazu werden Wassertropfen von Raumtemperatur in den unter den Gefrierpunkt abgekühlten Levitator injiziert. Nach einer Anpassungszeit von weniger als einer Sekunde thermalisieren die etwa  $100\ \mu\text{m}$  großen Wassertropfen und nehmen den metastabilen Zustand der Unterkühlung ein (eine ausführlichere Betrachtung dieses Vorganges findet sich in Abschnitt 2.4.1). Je nach Tropfentemperatur erfüllt sich nach einer mittleren Verweildauer die wahrscheinliche Bildung eines homogenen Eiskeimes und die Kristallisation setzt ein. Die für diesen Zyklus notwendige Verweildauer im kalten Levitator wird gemessen und protokolliert. Aufgrund der zufälligen Clusterbildung im unterkühlten Wasser benötigt es viele Observationen von Gefrierdauern um den Nukleationsratenkoeffizienten der jeweiligen Temperatur zu bestimmen. Untersuchungen dahingehend haben gezeigt, dass bei einem Ensemble mit 1000 Gefrierereignissen (Tropfen) eine mittlere Abweichung der Nukleationsrate von 3% zu erwarten ist (siehe Abbildung 4.1.2).

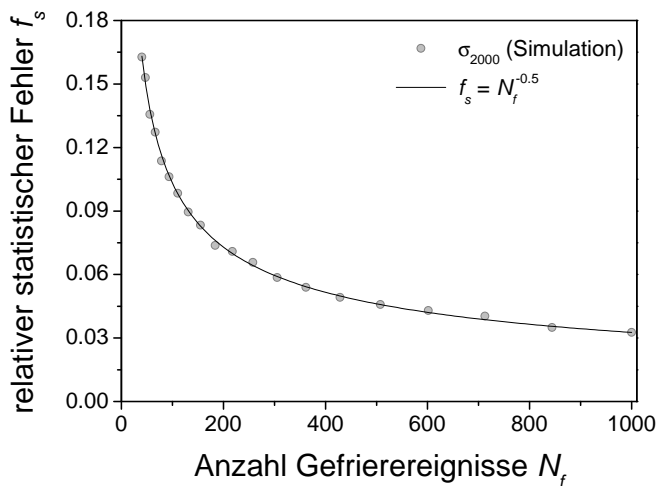


Abbildung 4.1.2: Simulation der zu erwartenden Messunsicherheit  $f_s$  des Anstiegs der Gefrierkurve  $\ln(N_u(t)/N_0)$  als Funktion der auftretenden Gefrierereignisse  $N_f=N_0-N_u$  eines Tropfenensembles (bei 2000 durchgeführten Wiederholungen). Die statistische Variation des Gefrierkurvenanstieges kann in guter Übereinstimmung mit der reziproken Wurzelfunktion  $f_s = \frac{1}{\sqrt{N_0-N_u}}$  angegeben werden.

Aus diesem Grund ist eine vielfache Wiederholung der Gefrierdauerbestimmung eines Einzeltropfens notwendig. Dieses Unterfangen ist in der gewünschten Anzahl einiger Hundert Ereignisse nur mittels eines automatisierten Experimentes durchführbar. Aus diesem Grund wurde ein Messprogramm erstellt, welches alle Komponenten des Versuchsaufbaues fernsteuerbar abfragt und einstellt (siehe Komponenten des Versuchsaufbaus in Abschnitt 3.1). Ein Ablaufplan dieser Routine ist in Abbildung 4.1.3 dargestellt.

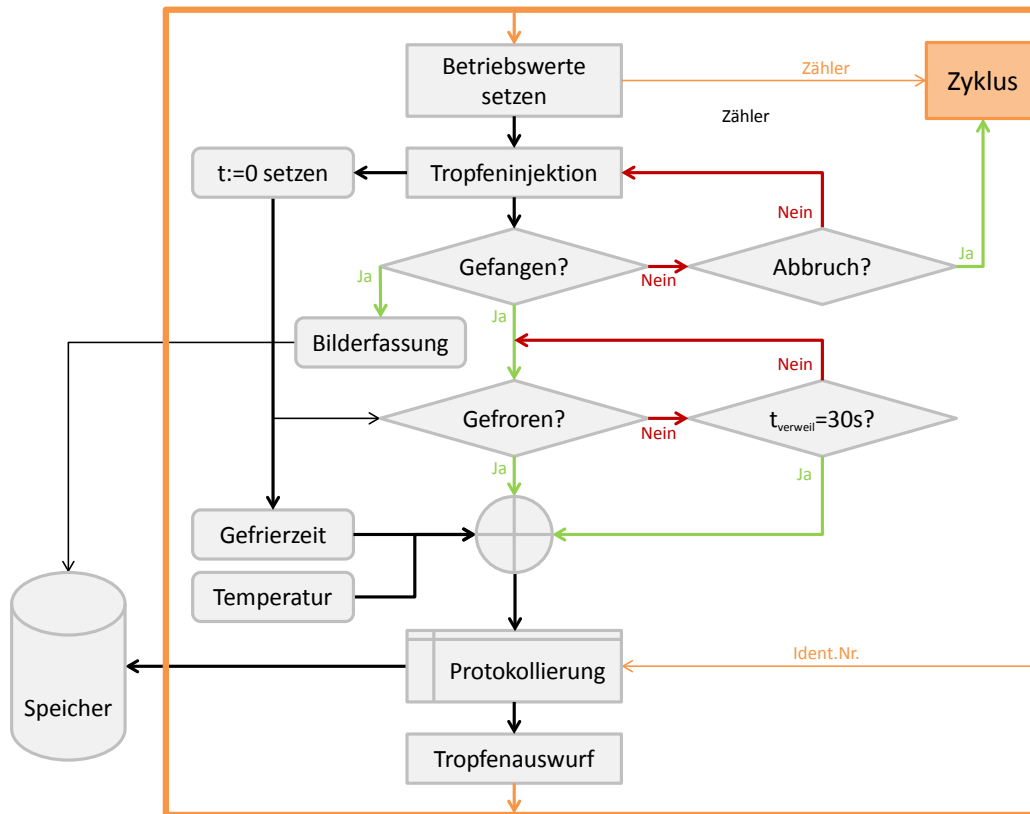


Abbildung 4.1.3: Ablaufplan einer automatisierten Fallenexperimentsteuerung, hier zur systematischen Erfassung der Verweildauer eines unterkühlten Tropfens im Levitator (Gefrierzeitmessung). Die Bilderfassung kann dabei ein Schattenbild der SensiCam (für die Experimente in Abschnitt 4.1) oder eine Streulichtaufnahme der DMK-Kamera (für die Experimente in Abschnitt 5.2) sein (vergleiche Abschnitt 3.1.6).

Zu Beginn jedes Programmzyklus wird aus einem vorher festgelegten Parametersatz die Speicherbereitschaft des Levitators hergestellt. Anschließend wird ein Tropfen mit festgelegten Startbedingungen (Größe, Ladung, Phasenbeziehung zum Wechselfeld beim Einflug) in die Falle injiziert und das erfolgreiche Speichern überwacht. Während der Auslösung des elektrischen Injektorimpulses startet eine Zeitmessung, welche den Beginn der Unterkühlungszeit bzw. Verweildauer in der kalten Umgebung markiert. Zur Größenbestimmung der gespeicherten Tropfen empfiehlt sich für dieses Experiment ohne Gasströmung, die intuitive und genaue Methode der Schattenbildvermessung (siehe Abschnitt 3.1.6.1). Daher wird zum Speicherzeitpunkt ein Foto vom Tropfen mit der Mikroskopkamera SENSICAM aufgenommen und über die notwendige Regelspannung  $U_{DC}$  die Tropfenladung nach Gleichung 3.1.2 bestimmt. Anschließend tritt eine auf 30 s begrenzte Wartezeit ein, innerhalb derer das Gefrieren des Wolkentropfens erwartet wird. Geschieht dies nicht, wird nach Ablauf des Zeitintervalls das Nicht-Ereignis als **ungefroren** gewertet und der Menge  $N_u(N_0)$  zugeordnet. Wird ein Phasenübergang detektiert, gilt die Wartezeit als beendet und die tatsächliche Verweildauer wird angegeben. Nach Feststellung des Tropfenschicksals werden alle Randbedingungen erfasst und protokolliert. Die vermerkten Eigenschaften sind u. a.: Experimentdurchlauf, Anzahl der Einschussversuche (zur Qualitätssicherung und Abschätzung der Feuchteentwicklung), Speicherzeit, vollständige Betriebsbedingungen des Levitators bei Tropfenein- und ausschuss, Fallentemperatur, Signalverlauf des Gefrierdetektors und Verknüpfung mit dem Mikroskopfoto. Anschließend wird über einen an das Steuergerät „DLC-01“ gesendeten Parametersatz der Tropfen bzw. der Eiskristall durch kurzzeitige Reduktion des Speicherfeldes entfernt und ein neuer Zyklus mit Herstellung der Speicher-

bereitschaft des Levitators gestartet. Die detaillierte Beschreibung dieses Vorgehens kann in der Diplomarbeit von Jens Nadolny [2008] nachgeschlagen werden.

Der Phasenübergang wird bei der aufgebauten Experimentanordnung mittels Streulichtanalyse detektiert. Obwohl die etablierte Möglichkeit der Erfassung des Streulicht-Polarisationszustandes [Krämer et al., 1996; Krämer, 1998; Stöckel, 2001] gegeben war, wurde die in Nadolny [2008] erstmals beschriebene Methode der Signalverbreiterung auf dem Zeilensensor der Positionskontrolle (Abschnitt 3.1.3) erfolgreich angewendet und verfeinert.

Um während der Verweildauer den Volumenverlust der Wolkentropfen aufgrund von Verdunstung zu minimieren, wurde die relative Luftfeuchte des Fallenvolumens nahe der Sättigung erhalten ( $95,6\%RH_w$ ). Im Levitator herrschte während der Nukleationsexperimente eine Temperatur um  $-35,2\text{ }^\circ\text{C}$  (exakter Wert jeweils in den Ergebnisgraphen 4.1.4 und 4.1.5, zur Realisierung siehe Abschnitt 3.1.4). Die Aufladespannung der Injektorvorelektrode war so gewählt<sup>9</sup>, dass Ensembles mit Tropfenladungen von  $-3,7\cdot 10^{-13}\text{ C}$ ,  $-8,5\cdot 10^{-13}\text{ C}$ ,  $-9,6\cdot 10^{-13}\text{ C}$  und  $+9,6\cdot 10^{-13}\text{ C}$  (mit einer Variation unter 5%) vorlagen.

Es wurden zwei Gefrierexperimente zur Ladungsabhängigkeit der homogenen Nukleation durchgeführt. Im ersten wurden 2087 verwertbare (davon 1625 gefrorene),  $98,3\pm 0,7\text{ }\mu\text{m}$  große Tropfen gleicher Polarität und unterschiedlicher hoher Nettoladung erzeugt. Im zweiten Experiment gelangten 837 (mit 673 Gefrierereignissen),  $97,4\pm 0,7\text{ }\mu\text{m}$  große Tropfen ähnlicher Ladung aber unterschiedlicher Polarität zur Untersuchung. Der besseren Vergleichbarkeit wegen, werden im Folgenden die Oberflächenladungsdichten der Mikrotropfen angegeben.

Das verwendete Wasser besitzt Reinstwasserqualität mit einer Restleitfähigkeit von  $5,5\cdot 10^{-6}\text{ S/m}$ . Die Aufbereitung erfolgt mittels einer NANOPURE-Einheit nach Laborstandard (Destillation, Aktivkohlefilterung, Ionentauscherpassage und Endfilterung mit 200 nm Faserfilter). Eine Beeinflussung der homogenen Nukleationsrate durch Verunreinigungen kann ausgeschlossen werden; selbst wenn sich durch Verdunstung des Tropfens (siehe Abschnitt 4.2) die Konzentration der im Rahmen des Messfehlers enthaltenen Ionen um den Faktor 1000 erhöhen würde, ergäbe sich ein vernachlässigbarer Stoffmengenanteil  $< 10^{-4}$ .

Wie oben bereits beschrieben, wird zu Beginn jedes Zyklus die Tropfenladung durch Auswahl vorbestimmter Parameter aus einer in Vorbereitung erzeugten Liste eingestellt. Aufgrund dieses Verfahrens ist es möglich, für die vergleichende Messung zweier Ensembles unterschiedlich geladener, gleichgroßer Tropfen, die Abfolge der einzelnen Repräsentanten schematisch zu wählen. Im vorliegenden Fall folgten per Vorgabe an das Steuerprogramm die Tropfen der unterschiedlichen Ladungsklassen jeweils zufällig aufeinander. Zur Auswertung wurde das Protokoll anhand der Ladungsklassen geteilt. Diese Prozedur gewährleistet die gleichmäßige Verteilung unvermeidbarer Temperaturschwankungen und -drifts über alle Ereignisse. Das ist notwendig, weil die Nukleationsrate eine steile<sup>10</sup> Funktion der Temperatur ist (vergleiche Abbildung 2.4.2). Bereits geringe Temperaturunterschiede zwischen beiden Tropfenensembles einer Versuchsreihe können zusätzlich zur zufälligen Variation die reale Nukleationsrate verschleiern und zu falsch-positiven Ergebnissen führen<sup>11</sup>. Die zufällige Abfolge der beiden Tropfengruppen und eine vergleichende Auswertung eliminiert den systematischen Fehler.

---

<sup>9</sup>Aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit des Abstandes der Vorelektrode und der Aufladeeffizienz wurde die notwendige Spannung jeweils in Vorexperimenten empirisch bestimmt.

<sup>10</sup>Eine Temperaturschwankung um  $\pm 0,1\text{ K}$  würde bereits eine Variation des Nukleationsratenkoeffizienten um etwa den Faktor 2 hervorrufen.

<sup>11</sup>Erhöht sich beispielsweise nach der Gefrierzeitmessung eines kompletten Tropfenensembles der ersten Ladungsgruppe die Falltemperatur statistisch signifikant, würde für das folgende Ensemble der zweiten Ladungsgruppe im Rahmen der erreichbaren Sensitivität eine verringerte Nukleationsrate, unabhängig von einem möglichen Ladungseffekt, detektiert werden!

### 4.1.3 Auswertung

Die Analyse des Gefrierprotokolls wird mittels eines, ebenfalls in LABVIEW erstellten, Algorithmus vorgenommen. Das Auswerteprogramm kann zusätzlich dazu genutzt werden, Unregelmäßigkeiten im Experimentablauf und statistisch unwahrscheinliche Häufungen von Gefrierereignissen zu identifizieren. Beobachtet wird dabei die Gleichverteilung der Verweildauern, die Anzahl von Injektionsversuchen und Funktionalitäten von der Experimentdauer bzw. der realen Tageszeit. Abweichungen und systematische Entwicklungen deuten dabei auf eine Verunreinigung der Probe, heterogene Eiskeime im Fallenvolumen<sup>12</sup>, äußere Einflüsse, unzureichende Sensitivität des Gefrierdetektors oder Verschleißerscheinungen<sup>13</sup> hin. Entsprechend auffällige Ereignisse werden vor der Auswertung entfernt. Weiterhin werden, aufgrund der oben beschriebenen Einstell- und Abkühlzeit, nur Gefrierereignisse nach mindestens 1s Verweildauer im Levitator berücksichtigt.

Aus den aufgenommenen Tropfenfotos wird deren Größe in einer Stapelverarbeitung automatisch mittels Bilderkennung bestimmt (Beschreibung siehe Abschnitt 3.1.6.1).

Ausgehend von Gleichung 2.4.4 der Vorbetrachtungen, kann bei konstanter Temperatur und näherungsweise konstantem Tropfenvolumen, wie im vorgestellten Experiment gegeben, die Integration zu Gleichung 2.4.5 durchgeführt werden. Sortiert man nun die observierte zeitliche Entwicklung  $N_u(t)/N_0$  eines Ensembles identischer Tropfeneigenschaften (in diesem Fall der Nettoladung), nach der Verweildauer im ungefrorenen, unterkühlten Zustand, kann man bei bekanntem Tropfenvolumen aus dem Anstieg der so erhaltenen *Gefrierkurve* (siehe Abbildung 4.1.4) den volumenproportionalen Nukleationsratenkoeffizienten  $J_V(T)$  berechnen. Aufgrund der einfacheren Handhabbarkeit einer linearen Anpassung wird der  $\ln(N_u(t)/N_0)$  über die Verweildauer aufgetragen. Die Anzahl der ungefrorenen Tropfen  $N_u$  und die Größe des Ensembles  $N_0$  kann dabei von der Auswerterroutine dem abgespeicherten Messprotokoll entnommen werden. Eine Umrechnung in die häufig angegebene Gefrierwahrscheinlichkeit  $N_f/N_0$ , zum Vergleich mit Literaturangaben von Experimenten dieses Auswertungstypus, ist ebenfalls möglich. Die ermittelten Anstiege der Gefrierkurve können aufgrund der zufälligen Natur der homogenen Gefrierkeimbildung, eine Variabilität als Funktion der Ensemblegröße, wie in Abbildung 4.1.2 simuliert, aufweisen.

Ist nun die Nukleationsrate oder das Tropfenvolumen innerhalb des betrachteten Ensembles nicht konstant, so weicht die Gefrierkurve leicht erkennbar von der linearen Gestalt (bei  $\ln(N_u(t)/N_0)$ -Auftragung) ab. Der lineare Verlauf kann daher zur Qualitätskontrolle herangezogen werden.

Stellt sich die Nukleationsrate  $J_V(q_d, T)$  als eine Funktion der Tropfenladung  $q_d$  dar, unterscheiden sich zwei Tropfenklassen unterschiedlicher Nettoladung durch die Anstiege ihrer jeweiligen Gefrierkurven. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in den beiden folgend beschriebenen Diagrammen dargestellt:

Die Abbildung 4.1.4 zeigt die zeitliche Entwicklung zweier Tropfenensembles unterschiedlicher Oberflächenladungsdichte, aber gleicher Polarität. Die eingezeichneten exponentiellen Anstiege (Linien im Hintergrund) wurden gewichtet angepasst. Beide Gefrierkurven zeigen im Rahmen der Messunsicherheit bzw. statistisch möglichen Variabilität keine Abweichungen. Bei einer Auswirkung der Oberflächenladung auf die Gefrierwahrscheinlichkeit bzw. Nukleationsrate, müssten die unterschiedlichen Ladungsdichten beider Tropfenensembles differierende Anstiege der Gefrierkurven herbeiführen! Die ermittelten Nukleationsratenkoeffizienten betragen  $J_{-1,2 \cdot 10^{-5} \text{ Cm}^{-2}} = (1,30 \pm 0,06) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  und  $J_{-3,2 \cdot 10^{-5} \text{ Cm}^{-2}} = (1,28 \pm 0,06) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . In den Fehler fließen die Variabilität der Gefrierereignisse (Anpassungsabweichung und zu erwartende Unsicherheit nach Abbildung 4.1.2) so-

<sup>12</sup>Diese können durch Abrasion einer möglichen Bereifung der inneren Fallenoberfläche, Funkenentladungen zwischen den Elektroden sowie ungenügend ejezierter Tropfen oder Verbleib deren Bruchstücke im Fallenvolumen eingetragen werden.

<sup>13</sup>Hierunter wird die Entleerung des Injektorreservoirs und die Bildung von Tropfenstalagmiten im Levitator verstanden.

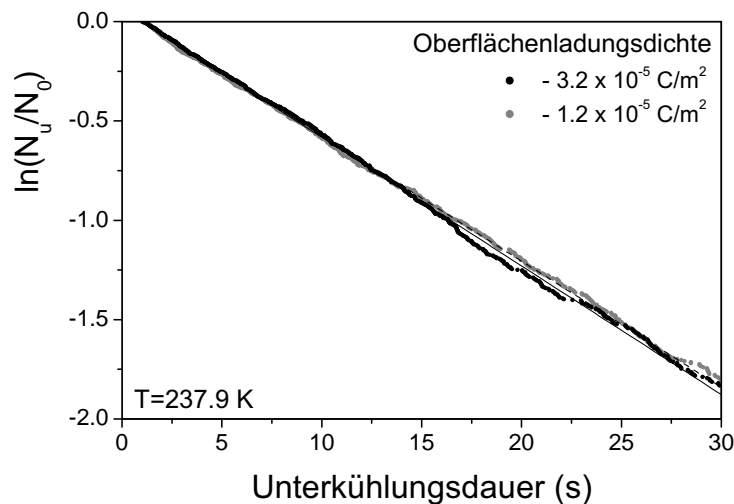


Abbildung 4.1.4: Vergleich der Gefrierwahrscheinlichkeit zweier Ensembles unterschiedlicher hoch geladener, unterkühlter Tropfen identischer Größe ( $98,3 \pm 0,7 \mu\text{m}$ ) und negativer Polarität. Dargestellt ist der Anteil ungefrorener Tropfen  $N_u(t)/N_0$  der Ladungsklassen  $-3,7 \cdot 10^{-13} \text{ C}$  und  $-9,6 \cdot 10^{-13} \text{ C}$ . Die Linien stellen die gewichtet angepassten, exponentiellen Anstiege der Verteilungen dar. Abbildung aus Rzesanke et al. [2012], basierend auf Daten von Nadolny [2008].

wie die mittlere Schwankung der Tropfengröße (Volumenfehler, siehe Abschnitt 3.1.6.1) ein.

Die Abbildung 4.1.5 zeigt die Gefrierkurven zweier Tropfenensembles ähnlicher Oberflächenladungsdichte, aber unterschiedlicher Polarität. Die Abweichung der beiden ermittelten Anstiege (durchgezogene und gestrichelte Linie) beträgt 4,3 % und bewegt sich damit innerhalb der zulässigen Variation (vergleiche Abbildung 4.1.2). Für einen signifikanten Unterschied der Gefrierwahrscheinlichkeit müssten die Anstiege bei der untersuchten Tropfenanzahl mindestens 5,5 % differieren!

Die offensichtliche Abweichung der negativ geladenen Tropfen (graue Messpunkte) basiert auf der stochastischen Natur der homogenen Nukleation (vergleichbar mit dem radioaktiven Zerfall eines Ensembles von Atomkernen). Die Variation tritt hier aufgrund der relativ geringen Ensemblegröße von 400 Ereignissen verstärkt hervor<sup>14</sup>. Man beachte außerdem, dass die streuenden Messpunkte einen Bruchteil von 13 % des Ensembles repräsentieren. Die Anstiege der beiden Gefrierkurven befinden sich innerhalb der Überlappung (dunkelgrau hinterlegt) der  $1\sigma$ -Konfidenzbereiche (hellgrau hinterlegt). Die ermittelten Nukleationsratenkoeffizienten betragen  $J_{-2,9 \cdot 10^{-5} \text{ Cm}^{-2}} = (1,24 \pm 0,08) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  und  $J_{+3,3 \cdot 10^{-5} \text{ Cm}^{-2}} = (1,19 \pm 0,08) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Tabelle 4.1.1 zeigt einen Vergleich mit alternativ ermittelten Werten für  $J$ . Bei der Interpretation ist ein möglicher Temperaturfehler in Betracht zu ziehen. Bedenkt man, dass die Nukleationsratenkoeffizienten im Temperaturintervall von  $-30 \text{ °C}$  bis  $-40 \text{ °C}$  mehr als 21 (!) Größenordnungen überstreichen [Pruppacher, 1995], sind *alle* gezeigten Werte im Rahmen der Genauigkeit (Temperatur- und Nukleationsratenfehler) vergleichbar. Bezeichnend für die Streubreite ist, dass die hier ermittelten Werte zufällig den Querschnitt der Literaturangaben erfüllen.

Zur Beachtung der in Loeb [1963] geäußerten Erklärung der Untersuchungen von Pruppacher [1963] wurden Daten von Coulomb-Instabilitäten aus Müller [2010] unter dem Gesichtspunkt des filamenterzeugten ladungsinduzierten Gefrierens ausgewertet. Dabei wurden die Disintegrationen von Wassertropfen bei hoher Unterkühlung hinsichtlich ihrer Ge-

<sup>14</sup>Eine ebenso starke Abweichung nach oben, bzw. Spiegelung am mittleren Anstieg, ist für diese Ensemblegröße gleichsam möglich, wie Simulationen zeigen.



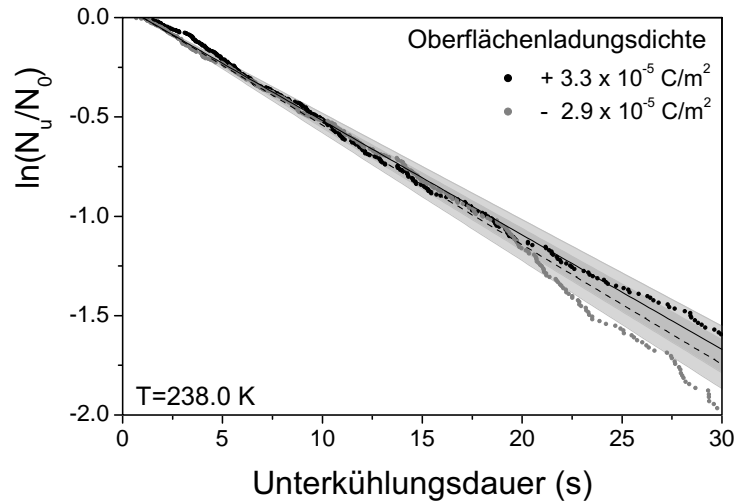


Abbildung 4.1.5: Vergleich des Anteils ungefrorener Tropfen  $N_u(t)/N_0$  zweier Ensembles ähnlich hoch geladener, unterkühlter Tropfen identischer Größe und gegensätzlicher Polarität. Die  $97,4 \pm 0,7 \mu\text{m}$  großen Tropfen verteilen sich auf die bipolaren Ladungsklassen mit  $-8,5 \cdot 10^{-13} \text{ C}$  und  $+9,6 \cdot 10^{-13} \text{ C}$ . Die hellgrau hinterlegten Flächen zeigen den  $1\sigma$ -Konfidenzbereich mit zunehmender Unsicherheit bei längeren Unterkühlungsdauern (und damit abnehmender Anzahl beobachteter Ereignisse) – ihre Überlappung ist dunkelgrau gefärbt. Die Abweichung der grauen Messpunkte ist in der stochastischen Natur der Nukleation begründet. Abbildung aus Rzesanke et al. [2012], basierend auf Daten von Nadolny [2008].

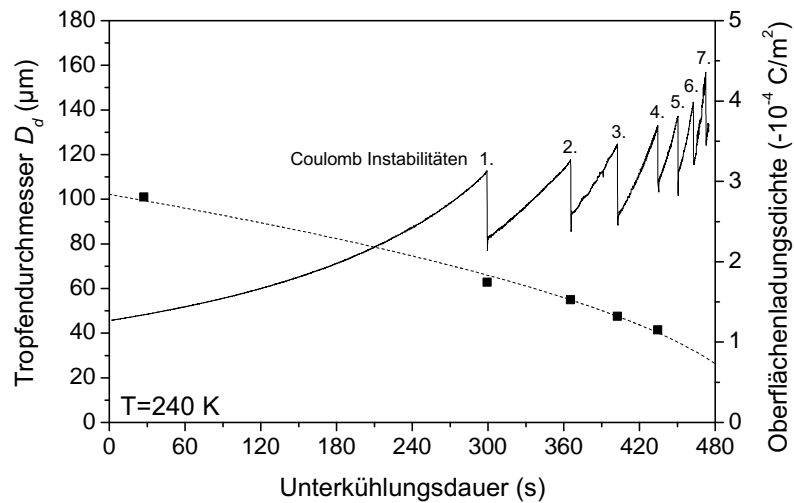


Abbildung 4.1.6: Darstellung des Verlaufs von 7 Coulomb-Instabilitäten eines  $33,2 \text{ K}$  unterkühlten, flüssigen Wassertropfens ohne Auslösung eines Gefrierereignisses. Die durchgezogene Linie beschreibt den Verlauf der Oberflächenladungsdichte. Die Quadrate zeigen die gemessene und die gestrichelte Linie die unter Beachtung der experimentellen Bedingungen berechnete Größenabnahme des hochgeladenen (bis zu  $-2,8 \cdot 10^3$  Elementarladungen/ $\mu\text{m}^2$ ) Tropfens durch die Verdunstung. Abbildung aus Rzesanke et al. [2012], basierend auf Daten von Müller [2010].

frierwahrscheinlichkeit untersucht. In einem umfangreichen Datensatz [Müller, 2010] fanden sich 28 Tropfen einer Mindestunterkühlung von 30 K, welche insgesamt 74 Coulomb-Instabilitäten erfuhren. Kein einziges dadurch ausgelöstes Gefrierexperiment konnte identifiziert werden. Zwei der Tropfen gefroren vor der ersten und ein dritter zwischen erster und zweiter Instabilität. Diese Ereignisse können aufgrund von Vergleichen der typischen Einstellzeit (bedingt durch die Erreichung kritischer Oberflächenladungsdichten aufgrund von *Verdunstung*) unterkühlungsbedingter, zufälliger homogener Nukleation zugeordnet werden. Gleichzeitig zeigen diese drei Nukleationsereignisse hinreichend starke Unterkühlung an, und die stochastische Möglichkeit bzw. Sensitivität zum Gefrieren der anderen Tropfen ist gegeben. Abbildung 4.1.6 zeigt exemplarisch die siebenmalige Disintegration eines Tropfens bei  $-33,2$  °C. Dabei verbleibt der Tropfen während der Messdauer von 8 Minuten im flüssigen Zustand der Unterkühlung und erreicht kritische Oberflächenladungsdichten bis zu  $-4 \cdot 10^{-4}$  C/m<sup>2</sup>.

Tabelle 4.1.1: Vergleich publizierter Nukleationsratenkoeffizienten  $J$  bei ähnlicher Temperatur wie die vorgestellten Laboruntersuchungen. Man beachte, dass zum Fehler von  $J$  ebenso ein Temperaturmessfehler die dargestellten Werte verschieben kann. Temperaturabweichungen um 0,1 K resultieren in einem Faktor 1,5!

$J$ ( $10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ )	$T$ (K)	$q_d/A_d$ ( $10^{-5} \text{ Cm}^{-2}$ )	Quelle
0,6 <sup>a</sup>	238,0	0	Taborek (1985)
2,0	238,2	0	Pruppacher (1995)
1,7 <sup>b</sup>	238,0	$\pm 0,3^c$	Krämer et al. (1999)
1,6	237,8	0	Wood et al. (2002)
0,7	237,9	0,8	Stöckel et al. (2005)
1,3 <sup>d</sup>	237,9	$\pm 3,2$	vorliegende Arbeit

<sup>a</sup> gemessen an 3  $\mu\text{m}$  großen Tropfen

<sup>b</sup> extrapoliert

<sup>c</sup> min. -0,1

<sup>d</sup> Mittelwert

#### 4.1.4 Ergebnisse und Diskussion

Die Auswertung der vorgestellten Experimente zur homogenen Nukleation unterkühlter, geladener Wolkentropfen zeigt im Rahmen der erhöhten Messgenauigkeit durch ein randomisiertes, automatisiertes Experiment keinen *direkten* Einfluss von Netto-Oberflächenladungen auf das Gefrierverhalten [Nadolny, 2008; Rzesanke et al., 2012]. Die Art der Ladungsträger, repräsentiert durch unterschiedliche Polarität, hat dabei ebenfalls keinerlei messbare Auswirkung. Die Ergebnisse observierter Nahordnung polarer Wassermoleküle gegenüber äußeren Ladungen, bereitgestellt durch eine feste Kristallfläche [Gabarashvili und Gliki, 1967; Gavish et al., 1992; Toney et al., 1994], können somit nicht direkt auf die flüssig/ gasförmig-Phasengrenze übertragen werden.

Die Nachweisgenauigkeit ist durch die abwechselnde Einstellung der Tropfenladung, die nachträgliche Ensemblebildung und vergleichende Auswertung gegenüber anderen Experimenten deutlich gesteigert. Damit werden die Ergebnisse von Krämer et al. [1999] bezüglich eines nicht zu verzeichnenden Ladungseinflusses, bestätigt. *Nicht* bestätigt werden die Ergebnisse von Pruppacher [1963] und Abbas und Latham [1969] zum filamentinduzierten Gefrieren durch die Beobachtung zahlreicher Coulomb-Instabilitäten nahe der Temperatur für homogenes Gefrieren.

Eine Überdeckung aufgrund der für die Levitation notwendigen Mindestladung<sup>15</sup> kann

<sup>15</sup>Unter der Annahme, die durchgeführten Experimente zeigten bereits bei den geringsten eingestellten Tropfenladungen die Auswirkung eines angenommenen Ladungseinflusses, welcher nicht weiter variiert.

im Vergleich mit publizierten Ergebnissen aus alternativen Experimenten ohne Ladungseinfluss ausgeschlossen werden. Wie aus Tabelle 4.1.1 entnommen werden kann, ergeben sich innerhalb der Schwankungsbreite keine Unterschiede der ermittelten Nukleationsratenkoeffizienten. Die Ergebnisse werden daher als repräsentativ eingestuft.

Für winzige Tropfen ( $< 3 \mu\text{m}$ ) mit zunehmender Auswirkung der Oberfläche, kann keine gefestigte Aussage über einen Ladungseinfluss auf das Gefrieren getroffen werden. Zwar ist anzunehmen, dass bei kleinsten Tröpfchen das Volumen nicht mehr als absolut feldfrei bezeichnet werden kann, allerdings stellt sich dann die Frage nach Unterscheidung zwischen Tröpfchen und Wassercluster sowie der Relevanz für die Atmosphäre. Die vorgestellten Apparate eignen sich nicht für eine derartige Untersuchung. Ein Gefrieren rezent kondensierter Wassercluster ist denkbar, würde aber durch die begrenzte Ladungszufuhr ebenfalls in Frage gestellt. Bedenkt man die Temperaturverteilung der Troposphäre [COESA, 1962] und die verminderte Nukleationswahrscheinlichkeit bei abnehmendem Volumen, kann ein hypothetischer Ladungseinfluss bei geringsten vorkommenden Tröpfchengrößen für das atmosphärische Geschehen vernachlässigt werden.

Für die troposphärische Wolkenbildung (bei welcher nach Cantrell und Heymsfield [2005] die homogene Nukleation eher zweitrangig auftritt) und damit den globalen Bedeckungsgrad, scheinen Tropfenladungen keine messbare intrinsische Veränderung hervorzubringen. Daher wird dem im zweiten Themenkomplex (Kapitel 5 auf Seite 109) vorgestellten *indirekten* Ladungseinfluss (durch elektrostatische Attraktion heterogener Kontaktgefrierkeime) ausschließliche Relevanz bezüglich eines ladungsbeeinflussten flüssig→fest-Phasenüberganges zugebilligt.

## 4.2 Verdunstung geladener Wolkenpartikel

Die im folgenden vorgestellten Sachverhalte und Ergebnisse wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von Christopher Maus [2010b] ermittelt und in den darauf basierenden Artikeln Nielsen et al. [2011]; Rzesanke et al. [2013] bereits veröffentlicht. Untersuchungsgegenstand ist die durch Oberflächenladungen eingeschränkte Verdunstung<sup>16</sup> von Wolkentropfen. Dieses Verhalten wird als *direkter* Ladungseffekt betrachtet und stellt einen weiteren Ansatzpunkt einer potenziellen solaren Beeinflussung der Wolkenlebensdauer und damit des terrestrischen Wolkenbedeckungsgrades dar.

### 4.2.1 Vorbetrachtungen zum Verdunstungsverhalten von Wolkentropfen

Im Folgenden werden Vorarbeiten und alternative Studien auf dem Gebiet diskutiert und die mathematische Beschreibung des Vorganges dargelegt.

#### 4.2.1.1 Stand der Forschung

Die Verdunstung von Wolkentropfen ist ein essenzieller Vorgang im troposphärischen Wettergeschehen, der maßgeblichen Einfluss auf die Entwicklung und die Lebensdauer von Wolken, sowie die Ausbildung von Niederschlag hat. Dies umfasst auch das Sublimationsverhalten von Eiskristallen, welche aus größeren Höhen in Wolken unterkühlten Wassers sedimentieren und dort als Eiskeim wirken oder in tieferen trockenen Schichten das Wasserdampfangebot erhöhen [Hall und Pruppacher, 1976]. Flüssige Tropfen können unter aktuellen Gesichtspunkten als Modellsystem für verdunstende Eiskristalle angesehen werden. Aufgrund der Wechselwirkung von Tropfenoberfläche und umgebender Atmosphäre beim Verdunsten, kommt dem möglichen Einfluss von Oberflächenladungen erhebliches Gewicht zu. Eine solar modulierte Variation der Tropfenladungen (über den GEC) würde demnach vielfältig und nachhaltig auf die Wolkengenesis und damit auf den globalen Bedeckungsgrad sowie das terrestrische Klima wirken Tinsley [2000]; Harrison [2000]; Tinsley und Yu [2004]; Harrison und Ambaum [2008].

Neuere Feldstudien an verschiedenen Orten innerhalb der Tropen weisen Eispartikel in den untersten Stratosphärenschichten nach [Nielsen et al., 2007; Chaboureaud et al., 2007; Corti et al., 2008; de Reus et al., 2009]. Diese Funde überraschen dahingehend, dass die Stratosphäre prinzipiell *wasserdampfuntersättigt* (im Bezug zu Eis) ist, und ein Gleichgewichtszustand der Kristalle<sup>17</sup> mit ihrer Umgebung kaum erreicht werden kann. Feldmessungen von Khaykin et al. [2009] bestätigen dies. Dabei kann auch der Ursprung der Eiskristalle in sehr heftigen tropischen Gewittern, deren hohe Konvektionszellen die Tropopause adiabatisch überwinden, identifiziert werden. Das stabile Verweilen über Stunden kann hingegen in dem Artikel nicht begründet werden. Die Beobachtungsdauer der observierten Eiskristalle schließt aber eine Momentaufnahme aus [Nielsen et al., 2007]. Heftige Gewitter als Quelle lassen jedoch Raum für Spekulationen zum Ladungszustand der Partikel. Dabei wäre es vorstellbar, dass die Oberflächenladungen derart mit den polaren Wassermolekülen der Umgebung wechselwirken, dass der Dampfdruck über der Partikeloberfläche abgesenkt bzw. die Sublimation massiv verlangsamt oder gestoppt wird.

Das Verständnis und die Beschreibung der homogenen Nukleation bzw. Kondensation kann prinzipiell auch für deren Umkehrung, die Verdunstung, benutzt werden. Im folgenden Abschnitt soll allerdings die Erweiterung der mathematische Beschreibung um einen möglichen Ladungseinfluss skizziert werden. Die Ausführungen folgen dabei den detaillierten Herleitungen in Maus [2010b] und Pruppacher und Klett [1997]<sup>18</sup>. Überraschenderweise ist

<sup>16</sup>Oftmals auch unexakt Verdampfung (setzt Sieden des Wassers voraus) genannt, werden beide Begriffe hier synonym gebraucht.

<sup>17</sup>Der gerechtfertigte Verdacht auf andere, thermodynamisch stabile Aerosole, wie beispielsweise Lösungströpfchen oder Festkörper wie Ruß, kann durch die publizierten Messungen entkräftet werden.

<sup>18</sup>Unter zusätzlicher Einführung eines Ladungsterms der Tropfenoberfläche gegenüber der umgebenden Gasphase

der im Folgenden konservativ berechnete Ladungseinfluss in bisherigen Arbeiten zum Verdunsten nicht beachtet [Nielsen et al., 2011]. Einige Experimente zu diesem Thema wurden unter Ladungsabwesenheit durchgeführt. Die Versuche in elektrodynamischen Levitatoren hingegen beschränken ihre Betrachtungen auf einen Ladungseinfluss zur Verringerung der Oberflächenspannung der Tropfenoberfläche [Krämer, 1998; Krämer et al., 1999; Jakubczyk et al., 2007; Müller, 2010]. Die dafür notwendige thermodynamische Beschreibung ist bereits einige Jahrzehnte bekannt [Thomson und Thomson, 1928; Rusanov, 1979; Cohen et al., 1987]. Erst in jüngerer Vergangenheit konnte eine, unter geeigneten Umständen (Tropfenladung, relative Luftfeuchtigkeit, Temperatur) etwa zehnmal stärkere Ladungswirkung<sup>19</sup> durch Lapshin et al. [2002] identifiziert werden. Die im Folgenden entwickelte Grundidee ist dabei eine erhöhte Adsorptionswahrscheinlichkeit für polare Wassermoleküle aus der Gasphase aufgrund ihrer Orientierung im elektrischen Feld des Partikels.

#### 4.2.1.2 Verdunstung ungeladener Tropfen

Wie bereits oben beschrieben, wird die Verdunstung (als Hemmung der Kondensation) vom Wasserdampfgehalt der Umgebung beeinflusst. Die vorherrschende Luftfeuchtigkeit  $RH$  wird dabei über das Verhältnis des Wasserdampfpartialdruckes  $p_v$  zum Sättigungsdampfdruck  $p_{sat,w}$  definiert:

$$RH = \frac{p_v}{p_{sat,w}} \quad (4.2.1)$$

Bestimmt durch den Sättigungsdampfdruck über der jeweiligen Oberfläche wird die relative Luftfeuchte über Eis  $RH_E$  oder über Wasser  $RH_W$  angegeben. Der Sättigungsdampfdruck des Wassers kann für Temperaturen oberhalb des Tripelpunktes mittels der *Clausius-Clapeyron-Gleichung*<sup>20</sup> bestimmt werden:

$$\frac{dp_v}{dT} = \frac{\Delta G_{fl \rightarrow g}}{\Delta V_v T} \quad (4.2.2)$$

Dabei ist die Enthalpieänderung  $\Delta G_{fl \rightarrow g}$  die Kondensations- bzw. Verdampfungswärme (latente Wärme) und  $\Delta V_v$  die Änderung des molaren Volumens. Unter der Annahme, dass das Flüssigkeitsvolumen erheblich kleiner als das der Gasphase ist (1:1700), kann die Volumenänderung mit dem molaren Gasvolumen  $\Delta V_v \approx V_{m,g} = RT/p_v$  angenähert werden ( $R$ -universelle Gaskonstante,  $p_v$ -Dampfdruck). Die Temperaturabhängigkeit der latenten Wärme verhindert eine direkte Anwendung im vorliegenden Fall der Unterkühlung. Zusätzlich muss beachtet werden, dass die Verdunstung gegenüber einer Eis- oder Flüssigwasser-oberfläche betrachtet werden kann. In diesem Fall ist jeweils mit der Sublimations- oder Verdampfungswärme zu rechnen. Aus diesem Grund existieren verschiedene Parametrisierungen für den Dampfdruck, beispielsweise die veraltete *Goff-Gratch-Gleichung*, die Parametrisierung des *Deutschen Wetterdienstes* oder die gegenwärtig weitverbreitete von Murphy und Koop [2005], welche hier verwendet wurde.

Geht man nun weiter davon aus, dass die Abführung der Wassermoleküle, welche die Tropfenoberfläche verlassen, durch Diffusion geschieht<sup>21</sup>, kann man dies durch das *Erste Ficksche Gesetz*<sup>22</sup> beschreiben:

$$\vec{j}_{v,w} = -D_{W,L} \nabla \rho_{v,w}(\vec{r}) \quad (4.2.3)$$

<sup>19</sup>Im Vergleich zur bis dahin betrachteten Wasserdampfpartialdruck-Absenkung infolge ladungsstabilisierter Oberflächenspannung

<sup>20</sup>Nach RUDOLF CLAUSIUS (1822-1888) und BENOÎT ÉMILE CLAPEYRON (1799-1864)

<sup>21</sup>Dies ist nur für Kontinuumsprozesse statthaft, in höheren, weniger dichten Atmosphärenschichten muss mit molekulardynamischen Beschreibungen gerechnet werden. Unterscheidungskriterium ist das Verhältnis von mittlerer freier Weglänge im Gas  $\lambda_{Luft} \approx 69 \text{ nm}$  zur Tropfengröße  $d_c$ , die *Knudsenzahl*  $Kn = 2\lambda/d_c$  (nach MARTIN KNUDSEN (1871-1949)), welche für mikrometergroße Tropfen  $\ll 1$  ist und im vorliegenden Fall die Annahme rechtfertigt.

<sup>22</sup>Nach ADOLF FICK (1829-1901)

Es besagt, dass die Teilchenstromdichte der Wassermoleküle  $j_{v,w}$  in Richtung des abnehmenden Gradienten der Teilchendichte  $\rho_{v,w}$  (Konzentrationsgefälle) verläuft. Der Proportionalitätsfaktor  $D_{W,L}$  ist der Diffusionskoeffizient von Wasserdampf in Luft, eine häufige Parametrisierung bzw. Extrapolation für Temperaturen unter  $0^\circ\text{C}$  und Abweichungen vom Umgebungsdruck wird in Hall und Pruppacher [1976] angegeben:

$$D_{W,L} = 0,211 \left[ \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right] \left( \frac{T}{T_0} \right)^{1,94} \left( \frac{p_0}{p} \right) \quad (4.2.4)$$

Unter Berücksichtigung der Kontinuitätsgleichung 4.2.5 kann nun aus Formel 4.2.3 die allgemeine Diffusionsgleichung 4.2.6 aufgestellt werden:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \vec{j} = 0 \quad (4.2.5)$$

$$\frac{\partial \rho_{v,w}}{\partial t} = D_{W,L} \Delta \rho_{v,w} \quad (4.2.6)$$

Hierbei gilt es zu beachten, dass Gleichung 4.2.6 unter der Vereinfachung eines isotropen Diffusionskoeffizienten (zumindest in der Dimension der Tropfengröße) und Abwesenheit einer Relativbewegung zwischen Tropfen und Umgebung formuliert ist. Um nun die Teilchenstromdichte an Molekülen durch eine sphärische Grenzfläche zu bestimmen, ist das Ergebnis von Gleichung 4.2.3 in 4.2.6 eingesetzt zu lösen<sup>23</sup>. Für einen stationären Strom kann nun durch Integration der Teilchenstromdichte über die Kugeloberfläche der Massenstrom formuliert und daraus für sphärische Tropfen die zeitliche Größenänderung<sup>24</sup> angegeben werden<sup>25</sup>:

$$r \frac{\partial r}{\partial t} = \frac{D_{W,L} M_w}{\rho_w R} \left( \frac{p_{v,\infty}}{T_\infty} - \frac{p_{v,r_0}}{T_{r_0}} \right) \quad (4.2.7)$$

Dabei repräsentieren  $p_{v,\infty}$  und  $T_\infty$  sowie  $p_{v,r_0}$  und  $T_{r_0}$  den Dampfdruck und die Temperatur jeweils der Umgebung (in unendlicher Entfernung zum Tropfen) und an der Tropfenoberfläche (Ausgangsradius  $r_0$ ). Die Aussage 4.2.7 gilt streng genommen nur für Tropfen, deren Durchmesser größer als die mittlere freie Weglänge der umgebenden Wasserdampfmoleküle ist, weil von einer konstanten Teilchendichte  $\rho_{v,w}$  der Umgebung bis zur Tropfenoberfläche ausgegangen wird. Im vorliegenden Fall ist dies absolut gerechtfertigt<sup>26</sup>.

#### 4.2.1.3 Einfluss der Tropfenladung auf die Verdunstung

Möchte man nun den Einfluss vorhandener Oberflächenladungen auf den Verdunstungsvorgang beschreiben, ist die Darstellung des chemischen Potentials um einen Ladungsterm zu modifizieren (ähnlich der Erweiterung in Gleichung 2.4.7 um die Eigenschaft des Keimsubstrates). Im Folgenden sollen das chemische Potenzial der Tropfenflüssigphase und der umgebenden Gasphase betrachtet und anschließend zu einer Erweiterung von Gleichung 4.2.7 zusammengeführt werden. Die Besonderheit ist dabei die Beachtung eines Einflusses der Tropfenladung auf die umgebende Atmosphäre, wie erstmals in Lapshin et al. [2002] beschrieben.

<sup>23</sup>Die Zwischenschritte sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen, können vom interessierten Leser jedoch bei Pruppacher und Klett [1997] S. 502 ff. nachgeschlagen werden.

<sup>24</sup>Aufgrund symmetrischer Bedingungen und besserer Vergleichbarkeit wird im Folgenden der Tropfenradius statt des Durchmessers angegeben.

<sup>25</sup>Die Wasserdampfteilchendichte  $\rho_{v,w}$  wird dabei über das ideale Gasgesetz  $\rho_{v,w} = M_w p_v / RT$  in den gebräuchlicheren Wasserdampfpartialdruck  $p_v$  substituiert

<sup>26</sup>Eine semiempirische Erweiterung auf sehr kleine Tropfengrößen, durch Einführung eines modifizierten Diffusionskoeffizienten, kann bei Pruppacher und Klett [1997] S. 505 f. nachgeschlagen werden.

### Chemisches Potenzial des geladenen Tropfens

Da die Betrachtung des Phasenübergangs ähnlich Gleichung 2.4.1 möglich ist, hier allerdings im Gegensatz zum Gefrierkeim der ganze Tropfen als „Anlagerungszone“ verstanden werden kann, ändert sich die Keimoberfläche  $A_c$  in die Tropfenoberfläche  $A_d$ . Die Änderung der freien Bildungsenthalpie der Flüssigphase  $dG_{fl}$  geschieht nun um:

$$dG_{fl} = \left( \frac{\partial G_{fl,\infty}}{\partial n_{m,fl}} \right) dn_{m,fl} + \left( \frac{\partial G_{A_o}}{\partial A} \right) dA + \left( \frac{\partial G_{Coulomb}}{\partial r} \right) dr \quad (4.2.8)$$

Der erste Term hierbei gibt den Anteil der Gibbs-Energie der unendlich ausgedehnten Flüssigphase  $G_{fl,\infty}$  bei Änderung der Molekülanzahl  $n_{m,fl}$  an. Der zweite Term entspricht der Änderung der Oberflächenenergie  $G_{A_o}$ :

$$\left( \frac{\partial G_{A_o}}{\partial A} \right) dA = \sigma_{fl} dA = \frac{2\sigma_{fl}}{r} V_m dn_{m,fl} \quad (4.2.9)$$

(mit  $\sigma_{fl}$  als der Oberflächenspannung, dem Tropfenradius  $r$  und dem molaren Volumen des Wassers  $V_{m,w}$ ). Der dritte Term in Gleichung 4.2.8 beschreibt den Beitrag  $dG_{Coulomb}$  durch eine auf dem Tropfen enthaltene Nettoladung  $q_d$ :

$$\left( \frac{\partial G_{Coulomb}}{\partial r} \right) dr = -\frac{q_d^2}{8\pi\epsilon_0 r^2} dr = -\frac{q_d^2}{32\pi^2\epsilon_0 r^4} V_{m,w} dn_{m,fl} \quad (4.2.10)$$

Obwohl das Wassermolekül ein starker Dipol ist, brauchen für die Betrachtung des Molekülaufenthaltes im Volumen des Tropfens keine Dipol- oder Polarisationsbeiträge beachtet werden, weil die Ladung  $q_d$  auf der Tropfenoberfläche lokalisiert ist und damit im Inneren Feldfreiheit herrscht. Bei Anwendung der *Gibbschen Fundamentalgleichung*<sup>27</sup> (unter Konstanthaltung von Umgebungsdruck und Temperatur):

$$\mu_{fl} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_{m,fl}} \right)_{p,T} \quad (4.2.11)$$

kann man Gleichung 4.2.8 in das chemische Potenzial der Flüssigphase  $\mu_{fl}$  überführen:

$$\mu_{fl} = \mu_{fl,\infty} + \frac{2\sigma_{fl}}{r} V_{m,w} - \frac{q_d^2}{32\pi^2\epsilon_0 r^4} V_{m,w} \quad (4.2.12)$$

Dieses hängt nun von der messbaren Größe des Tropfenradius ab. Gleichung 4.2.12 zeigt den Ansatz der bisher üblichen Beschreibung eines verdunstenden, geladenen Mikrotropfens.

### Chemisches Potenzial der umgebenden Atmosphäre gegenüber einem geladenen Tropfen

Gemäß Gleichung 4.2.8 kann man ebenso die Änderung der freien Enthalpie  $dG_v$  und in Konsequenz das chemische Potenzial der Gasschicht  $\mu_v$  um einen geladenen Tropfen formulieren. Dabei ist nun jedoch zu beachten, dass die polaren Wassermoleküle in Interaktion mit der Oberflächenladung des Tropfens treten. Die freie Enthalpie muss daher um den Beitrag der Orientierungs- und Verschiebungspolarisationswechselwirkung erweitert werden:

$$dG_v = \left( \frac{\partial G_{v,\infty}}{\partial n_{m,v}} \right) dn_{m,v} + \left( \frac{\partial G_{Dipol}}{\partial r} \right) dr + \left( \frac{\partial G_{Pol}}{\partial r} \right) dr \quad (4.2.13)$$

Der erste Term gibt wiederum den Anteil der Gibbs-Energie der diesmal unendlich ausgedehnten Gasphase  $G_{v,\infty}$  bei Änderung der Molekülanzahl  $n_{m,v}$  an. Weil eine Volumenände-

<sup>27</sup>Exakterweise ist Gleichung 4.2.11 eine *Legendre-Transformierte der Fundamentalgleichung* (nach ADRIEN-MARIE LEGENDRE (1752-1833))

rung  $dV$  am Tropfen durch beispielsweise die Verdunstung von  $n_{m,fl}$  Flüssigkeitsmolekülen des molaren Volumens  $V_{m,w}$  ebenso wie die Zunahme der gasförmigen Wassermoleküle  $n_{m,v}$  mit  $dV = V_{m,w} dn_{m,fl} = -V_{m,w} dn_{m,v}$  beschreibbar ist, kann man unter Kenntnis des permanenten Dipolmomentes  $\vec{p}_W$  von Wasser für den zweiten Term den Anteil der Dipolwechselwirkung formulieren zu:

$$\left(\frac{\partial G_{Dipol}}{\partial r}\right) dr = -\frac{3n_d |q_d| |\vec{p}_W|}{4\pi\epsilon_0 r^3} dr = \frac{N_A |q_d| |\vec{p}_W|}{4\pi\epsilon_0 V_{m,w} r^2} V_{m,w} dn_{m,v} \quad (4.2.14)$$

Hierbei steht  $n_d$  für die Anzahl an Molekülen im Wassertropfen beziehungsweise  $N_A$  für die Avogadro-Konstante. Der dritte Term in Gleichung 4.2.13, die Verschiebungspolarisationswechselwirkung, kann unter der Voraussetzung keiner mittleren Beeinflussung der Moleküle durch ein elektrisches Feld mittels der Polarisierbarkeit des Wassers  $\alpha_W$  beschrieben werden als:

$$\left(\frac{\partial G_{Pol}}{\partial r}\right) dr = -\frac{3n_d \alpha_W q^2}{8\pi\epsilon_0 r^5} dr = \frac{N_A \alpha_W q^2}{8\pi\epsilon_0 V_{m,w} r^4} V_{m,w} dn_{m,v} \quad (4.2.15)$$

Wie im oben gezeigten Fall kann nun unter Anwendung 4.2.11 aus Gleichung 4.2.13 das chemische Potenzial der Gasphase um einen geladenen Tropfen bestimmt werden:

$$\mu_v = \mu_{v,\infty} + \frac{N_A |q_d| |\vec{p}_W|}{4\pi\epsilon_0 V_{m,w} r^2} V_{m,w} + \frac{N_A \alpha_W q^2}{8\pi\epsilon_0 V_{m,w} r^4} V_{m,w} \quad (4.2.16)$$

### Gleichgewicht zwischen Tropfen und umgebender Atmosphäre

Soll zwischen flüssiger und gasförmiger Phase ein Gleichgewicht<sup>28</sup> herrschen, muss die freie Enthalpie des Systems minimal werden:  $\partial G = 0$ . Verdunstet nun aus der flüssigen Phase eine Menge an Wassermolekülen  $\delta n_{fl}$ <sup>29</sup>, so wird gleichzeitig die Gasphase bzw. deren chemisches Potenzial um diese Menge  $\delta n_v$  bereichert:

$$\partial G = 0 = \mu_{fl} \delta n_{fl} + \mu_v \delta n_v \quad (4.2.17)$$

Geht man im makroskopischen, fundamentalen Sinn von der Erhaltung der Moleküle oder Teilchen  $dn_v = -dn_{fl}$  aus, ergibt sich ebenfalls die Gleichheit der chemischen Potenziale innerhalb beider Phasen:

$$0 = \mu_{fl} - \mu_v = \Delta\mu \quad (4.2.18)$$

Mittels dieser Gleichung 4.2.18 können unter Substitution des molaren Volumens<sup>30</sup>  $V_{m,w} = M_w / \rho_w$  durch die molare Masse und Dichte, sowie der thermodynamischen Beziehung:

$$\mu_{v,\infty} - \mu_{fl,\infty} = RT \ln \left( \frac{p_{r_0}}{p_\infty} \right) \quad (4.2.19)$$

(mit  $p_{r_0}$  dem Dampfdruck an der Außenfläche eines runden, geladenen Tropfens und  $p_\infty$ <sup>31</sup> dem einer unendlich großen, ungeladenen Wasserfläche, aus Frohn und Roth [2000]) die chemischen Potenziale 4.2.12 und 4.2.16 als ein Druckverhältnis zusammengefasst und

<sup>28</sup>Hier im Sinne einer Gleichheit der chemischen Potenziale aufgrund der stabilisierenden Oberflächenladung, ohne Tropfenladung würde das Verdunsten wie oben beschrieben terminal fortschreiten.

<sup>29</sup>Durch eine *virtuelle Verschiebung* des Systems [nach Frohn und Roth, 2000, S. 24ff.].

<sup>30</sup>Zum Vergleich mit alternativen publizierten Herleitungen kann auch das molare Volumen  $V_m = \frac{4}{3}\pi r_m^3$  durch die mittlere Molekülgröße  $r_m$  und parallel der Tropfenradius gemäß  $r = r_m \sqrt[3]{N}$  als Funktion der Molekülgröße und der Teilchenzahl  $N$  im Tropfen volumen ( $V_d = NV_m$ ) ausgedrückt werden.

<sup>31</sup>Der Index  $v$  des Dampfdruckes wird im Folgenden aus Übersichtlichkeitsgründen nicht weiter angeführt.



beschrieben werden:

$$\ln\left(\frac{p_{r_0}}{p_\infty}\right) = \frac{M_w}{RT\rho_w} \left( \underbrace{\frac{2\sigma_w}{r}}_{\text{Oberfl.}} - \underbrace{\frac{q_d^2}{32\pi^2\varepsilon_0 r^4}}_{\text{Coulomb}} - \underbrace{\frac{N_A\rho_w|q_d||\vec{p}_W|}{4\pi\varepsilon_0 M_w r^2}}_{\text{Dipol}} - \underbrace{\frac{N_A\rho_w\alpha_W q_d^2}{8\pi\varepsilon_0 M_w r^4}}_{\text{Polarisation}} \right) \quad (4.2.20)$$

Diese Funktion ist in Abbildung 4.2.1 als Funktion des Tropfenradius dargestellt. Hier werden für zwei im Experiment übliche Tropfenladungen die Anteile der Terme aus der Gleichung 4.2.20 gezeigt.

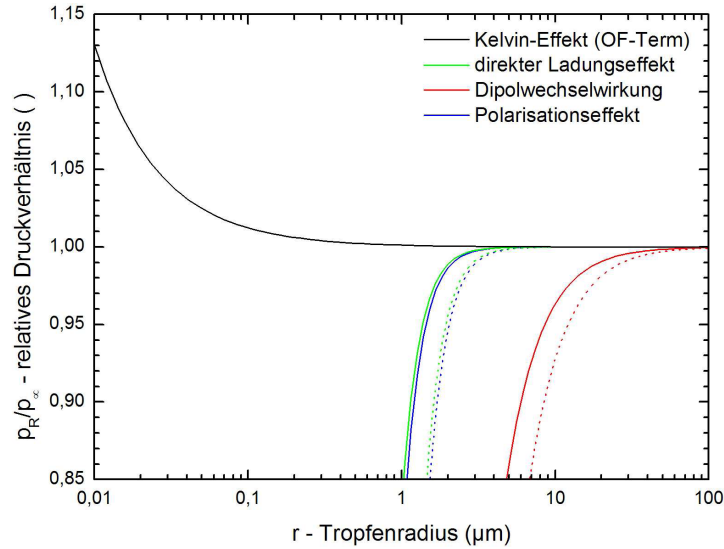


Abbildung 4.2.1: Verhältnis des Dampfdruckes an der Oberfläche eines geladenen Wolkentropfens als Funktion des Tropfenradius. Die durchgezogenen Kurven entsprechen einer Tropfenladung von 0,25 pC und die gestrichelten 0,5 pC. Die vorherrschende Temperatur beträgt  $-5^\circ\text{C}$ . Deutlich ist die Dominanz der Dipolwechselwirkung zur Dampfdrucksenkung bereits bei vergleichsweise großen Tropfen zu erkennen. Abbildung aus Maus [2010b].

Dabei sind folgende Aussagen zu treffen:

1. Der Krümmungs- oder Kelvineffekt, welcher als einziger Beitrag den Dampfdruck erhöht, wirkt aufgrund der  $r^{-1}$ -Abhängigkeit erst bei sehr kleinen Tropfen bzw. starken Oberflächenkrümmungen. Er kann für die verwendeten Tropfengrößen vernachlässigt werden.
2. Der Einfluss der direkten Coulombwechselwirkung setzt aufgrund  $r^{-4}$ -Abhängigkeit sehr plötzlich ein und senkt den Dampfdruck steil ab. Die Verschiebung zu kleineren Radien bei niedrigerer Nettoladung kann dahingehend gedeutet werden, dass durch die Oberflächenladungen ähnlich der Phasengrenzspannung energetisch eine weitere „Haut“ ausgebildet wird, welche das Verlassen von Molekülen aus dem Verbund behindert bzw. das Kondensieren begünstigt.
3. Die Auswirkungen der Verschiebungspolarisation auf die Moleküle durch das elektrische Feld der Tropfenladung ist ähnlich stark wie die direkte Ladungswechselwirkung und tritt erst bei Tropfen unterhalb der Levitations- und Beobachtungsgrenze des eingesetzten Experimentes auf.
4. Die Wechselwirkung der Tropfenladung mit dem permanenten Dipolmoment der Wassermoleküle in der umgebenden Gasphase setzt zwar aufgrund der  $r^{-2}$ -Funktionalität weniger steil, jedoch bereits bei etwa zehnmal größeren Tropfen ein. Für die durch-

geführten Verdampfungsexperimente wirkt er von allen Effekten am frühesten<sup>32</sup> und dominiert damit das beobachtete Verhalten.

Unter Beachtung von Gleichung 4.2.7 ergibt sich der Schluss, dass ein geladener Tropfen somit auch bei Wasserdampfuntersättigung mit konstanter Größe existieren kann. Das Verhältnis der Dampfdrücke entspricht dabei nach Gleichung 4.2.1 der erforderlichen Gleichgewichtsluftfeuchte  $RH_g$ . Der Exponent in Gleichung 4.2.20 kann somit auf den Dipolterm reduziert werden. Daraus kann ein Gleichgewichtsradius  $r_g$  angegeben werden:

$$r_g = \sqrt{\frac{|q_d| |\vec{p}_W|}{4\pi\epsilon_0 kT \ln\left(\frac{p_\infty}{p_{r_0}}\right)}} \quad (4.2.21)$$

Dieser ist unter anderem eine Funktion der Nettoladung des Tropfens, der Umgebungfeuchte und damit indirekt und direkt der Temperatur. Zur besseren Vergleichbarkeit der Tropfen untereinander empfiehlt es sich, die Oberflächenladungsdichte  $s_g$  anzugeben:

$$s_g = -\frac{\epsilon_0 kT}{|\vec{p}_W|} \ln(RH_g) \quad (4.2.22)$$

Mit der vereinfachten Form ( $\rightarrow$ 4.2.21) von Gleichung 4.2.20 kann nun die Verdampfungsgleichung 4.2.7 um den Einfluss einer Tropfenladung, genauer: Oberflächenladungsdichte, erweitert werden. Dieser Fall gilt jedoch nur für die in der Fundamentalgleichung 4.2.11 vorausgesetzte Temperaturkonstanz.

In der Realität muss selbst bei geringen Untersättigungen, welche langsames Verdunsten begünstigen, der Beitrag der latenten Wärme  $\Delta Q_{fl \rightarrow g}$  (wegen Übersichtlichkeit im Folgenden kurz  $Q_v$  umschrieben) in Form von Verdunstungskühlung berücksichtigt werden. Eine Parametrisierung zur Bestimmung von  $Q_v$  kann Murphy und Koop [2005] entnommen werden. Weiterhin gibt Pruppacher und Klett [1997] eine Formulierung der Temperaturdifferenz  $\Delta T_d = T_{r_0} - T_\infty$  bei bekannter Verdunstungsrate  $r \cdot \dot{r}$  und der Wärmeleitfähigkeit in feuchter Luft  $\kappa_w$  an:

$$\Delta T_d = \frac{Q_v \rho_w}{\kappa_w} r \frac{\partial r}{\partial t} \quad (4.2.23)$$

Mit in Levitationsexperimenten gemessenen Verdunstungsraten [Maus, 2010b], kann beispielsweise bei einer Umgebungstemperatur von  $-5.0^\circ\text{C}$  und 95% relativer Luftfeuchte die Temperaturerniedrigung des Tropfens mit bis zu  $-0,2\text{K}$  berechnet werden. Daher ist die Gleichung 4.2.7 um den Ladungseinfluss *und* die Verdunstungswärme zu korrigieren. Zusammenführung der Gleichungen 2.2.2, 4.2.7, 4.2.20 (nur Oberflächen- und Dipolterm) und 4.2.23 ergibt:

$$r \frac{\partial r}{\partial t} = \frac{D_{W,L} M_w p_{sat,w}(T_\infty)}{\rho_w R T_\infty} \left[ RH_g - \frac{1}{1 + \Theta} \exp\left( \frac{M_w Q_v \Theta}{R T_\infty (1 + \Theta)} - \frac{N_A |\vec{p}_W|}{\epsilon_0 R T_\infty (1 + \Theta)} \underbrace{\frac{q_d}{4\pi r^2}}_{s_g(q_d, r)} \right) \right] \quad (4.2.24)$$

Hierbei wurde die Substitution  $\Theta = \frac{T_{r_0}}{T_\infty} - 1 = \frac{Q_v \rho_w}{\kappa_w T_\infty} r \cdot \dot{r}$  angewendet. Mit der Formulierung 4.2.24 wird das Verdampfen geladener Wolkentropfen unter Berücksichtigung der Verdunstungskühlung durch die aufzuwendende Verdunstungswärme beschrieben. Dabei ist jedoch zu beachten, dass es sich hierbei um eine implizite Funktion handelt und die Größenänderung ebenfalls in der Oberflächentemperaturdifferenz  $\Theta$  (Verdunstungskühlung) enthalten ist. Zur Lösung des unhandlichen Objektes ist es hilfreich, unter günstiger Formulierung des Startwertes (idealerweise aus einem experimentellen Anstieg bestimmt) einen iterativen, numerischen Algorithmus (*solver*) einzusetzen.

<sup>32</sup>In Abbildung 4.2.1 entspricht dies einem Abschreiten des Graphen von rechts kommend.

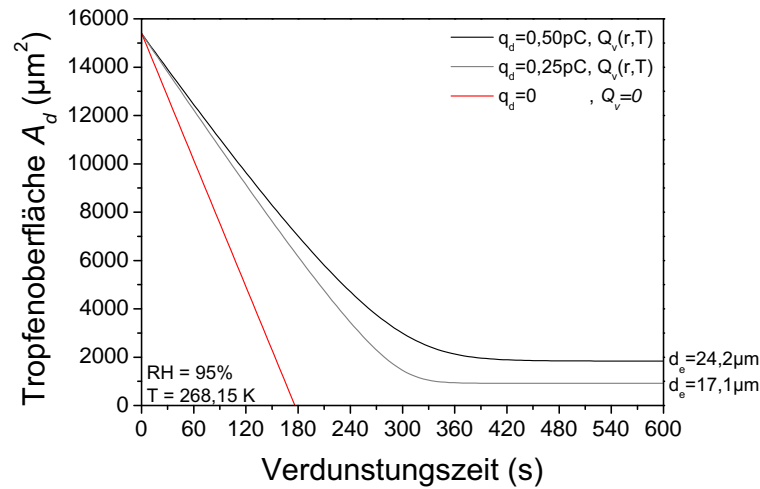


Abbildung 4.2.2: Verdunstungsverhalten in Form der Oberflächenverkleinerung eines Wassertropfens ( $d_{start}=70\ \mu\text{m}$ ) bei 5 % Untersättigung und einer Umgebungstemperatur von  $-5\ ^\circ\text{C}$ . Die rote Kurve ist ohne Nettoladung und ohne Verdunstungskühlung (latente Wärme) erstellt, die graue (Tropfenladung= $0,25\ \text{pC}$ ) und die schwarze Kurve (Tropfenladung= $0,5\ \text{pC}$ ) hingegen unter Berücksichtigung der entzogenen Verdunstungswärme. Die resultierenden Gleichgewichtsdurchmesser betragen  $17,1\ \mu\text{m}$  und  $24,2\ \mu\text{m}$ . Die eingesetzte numerische Approximation zur Berechnung der Kurven ist von Maus [2010a] übernommen.

In Abbildung 4.2.2 ist das simulierte Verdunsten von Wolkentropfen in einer  $-5\ ^\circ\text{C}$  kalten Umgebung mit 95 % relativer Luftfeuchte gezeigt. Dabei wurde die Tropfenoberfläche anstatt der Größe oder des Radiusquadrates aufgetragen, da der Effekt an dieser stattfindet. Ausgehend von jeweils  $70\ \mu\text{m}$  messenden Tropfen, stabilisieren sich die beiden geladenen Vertreter deutlich erkennbar, bei einem Gleichgewichtsdurchmesser von  $24,2\ \mu\text{m}$  mit einer Nettoladung von  $0,5\ \text{pC}$  und  $17,1\ \mu\text{m}$  mit  $0,25\ \text{pC}$  (vergleiche Gleichung 4.2.21). Während sich am Anfang die Tropfenoberfläche noch annähernd linear verringert, wird dieses Verhalten durch die dabei ständig wachsende Oberflächenladungsdichte gestört. Gleichzeitig ist bereits zu Beginn des Verdunstens eine erkennbare Verzögerung mit jeweils höherer Oberflächenladung auszumachen. Die Ausbildung des Übergangsbereiches setzt mit steigender Ladung eher ein und ist entsprechend flacher. Dieses Verhalten, ebenso wie die Endgröße, kann im Vergleich mit Abbildung 4.2.1 bestätigt werden.

Für einen ungeladenen Tropfen (rote Kurve) hingegen ist die Verdunstung vollständig. Die rote Kurve stellt gleichzeitig einen Grenzfall dar, weil für diese die Verdunstungskühlung aufgrund des Verbrauchs an latenter Wärme nicht mit beachtet wurde. Dieser Tropfen erscheint daher um Zehntelkelvin wärmer als die beiden geladenen und verdunstet entsprechend schneller (im Sinne einer höheren Rate bzw. eines steileren Anstiegs der Verdunstungskurve).

### Limitierung der Oberflächenladungsdichte durch die *Coulomb-Instabilität*

Das in Abbildung 4.2.2 simulierte Verhalten geladener Tropfen lässt sich nicht beliebig steigern. Erreicht die Oberflächenladungsdichte während des Verdunstens einen kritischen Wert, stabilisiert sich die Größe nicht mehr, sondern überschüssige Ladung wird abgestoßen [Rayleigh, 1882]. Dies geschieht, indem sich der Tropfen spindelförmig verformt und an seinen Enden jeweils feine Flüssigkeitsstrahlen ausstößt (vergleiche Abbildung 4.1.1); dabei verliert er einen wesentlichen Teil der Ladung (bis zu 30 %), aber nur einen geringen Massenanteil von etwa 2 % [Müller, 2010]. Zur Beschreibung kann man kurz vor dieser Situation von einem Gleichgewicht zwischen der Oberflächenspannung als attraktiver Kraft

und der Coulombabstoßung der Oberflächenladungen als repulsiver Kraft ausgehen. Dieses Verhalten wurde ausführlich beschrieben (siehe unter anderem Duft et al. [2003]; Achtzehn et al. [2005]; Müller [2010]; Duft [2010]) und soll hier nur erwähnt sein. Für die Verdampfung stellt es eine episodenhafte Unterbrechung dar und reguliert nur die Anzahl maximal möglich getragener Oberflächenladung. Nach einer (es wurden im Verlauf der Verdunstung auch mehrere beobachtet) solchen Coulomb-Instabilität setzt der Tropfen die Verdunstung, nun mit geänderter Nettoladung, fort und kann je nach Umgebungsbedingungen den Gleichgewichtszustand erreichen (siehe oben). Einziges Kriterium dabei ist, dass die Gleichgewichts-Oberflächenladungsdichte  $s_g$  kleiner als die kritische Oberflächenladungsdichte  $s_{CI}$  ist. Es werden solange Coulomb-Instabilitäten auftreten, bis gilt:  $s_g < s_{CI}$ .

#### 4.2.2 Versuchsdurchführung

Eine Untersuchung des Phänomens der ladungsgehemmten Verdunstung oder Sublimation, ist mit dem vorgestellten Experiment unkompliziert zu realisieren. Dabei wird aufgrund begrenzter Beobachtungsdauer das Modellsystem eines verdunstenden, geladenen Wolkentropfens verwendet, weil sich ein etwaiger Effekt dort aufgrund des höheren Dampfdruckes umso deutlicher zeigt. Die Untersuchung sublimierender, geladener Eiskristalle ist ebenfalls möglich, kann jedoch wegen der langen Beobachtungsdauer nicht die Präzision der deutlich schnelleren Verdunstungsexperimente erreichen. Weiterer Vorteil eines flüssigen Modellsystems ist die einfachere Handhabung des Tropfeninjektors und des Levitators. Die thermodynamischen Beschreibungen lassen sich mit den Werten für Eis statt Wasser problemlos übertragen.

Vor dem Versuch wird der Levitator für dieses Experiment auf eine möglichst konstante Umgebungsfeuchte präpariert. Dazu ist das Fenster der unteren Elektrode (Abbildung 3.1.1 [3, rechts]) mit Wasser belegt. Dieses Reservoir dient zum Ausgleich etwaig auftretender Feuchtigkeitsfluktuationen. Anschließend wird der Levitator auf die Versuchstemperatur abgekühlt und das Fallenvolumen mit feuchter Luft durchströmt. Das eingeleitete Trägergas ist dafür in einer Waschflasche befeuchtet, anschließend partikelgefiltert und innerhalb einer Filtereinheit aus Molsieben und Aktivkohleschüttung von gasförmigen organischen Substanzen befreit. Damit soll sichergestellt werden, dass keinerlei Verunreinigungen der Fallenatmosphäre die Verdunstung beeinflussen. Großes Augenmerk ist dabei auf die Vermeidung oberflächenaktiver Verbindungen und löslicher Salzpartikel zu legen, da solche Beimengungen den Dampfdruck erniedrigen und ein falsch-positives Ergebnis herbeiführen könnten [Shulman et al., 1997; Cohen et al., 1987].

Die Innenseite des Levitators wird durch die Feuchtluftspülung mit einer Eisschicht belegt. Dies dient zur *definierten* Stabilisierung der Umgebungsluftfeuchte des untersuchten Tropfens. Um den Effekt des ladungsgehemmten Verdunstens maximal darstellen zu können, ist eine hohe relative Luftfeuchte, nahe der Sättigung, günstig. Gleichzeitig ist auskondensierende Flüssigkeit auf den Hochspannungselektroden ein technisches Problem. Die Etablierung einer Eisschicht stellt daher ein Optimum dar:

- Die relative Luftfeuchtigkeit der Tropfenumgebung (Sättigungsdampfdruck über Eis) ist aufgrund des geringen Dampfdruckunterschiedes bei Experimenttemperatur nahe der Wassersättigung (vergleiche Abbildung 2.3.1, gepunktete Kurve). Dies stellt ausreichend verfügbare Wasserdampfmoleküle zu Verfügung und etabliert gleichzeitig Untersättigung bezüglich der flüssigen Tropfenoberfläche. Die Umgebungsfeuchte ist damit reproduzierbar stabilisiert und kann gegebenenfalls durch die Eisschicht nachgefeuchtet werden.
- Der Wasserdampfpartialdruck über einer Eisoberfläche ist bekannt [Murphy und Koop, 2005] und kann unter Kenntnis der Temperatur (Levitatortemperatur) bestimmt werden. Gleichzeitig ist die Temperatur der eisbedeckten Wände sehr nahe der Tropfentemperatur ( $\Delta T < 0,1$  K). Der Tropfen verdunstet somit jederzeit einer definierten Senke gegenüber.

- Die Vermeidung von Flüssigwasser auf den Elektroden minimiert das Auftreten ungewollter und störender elektrischer Vorgänge, wie beispielsweise Kurzschluss oder Lichtbogenentladung.

In die befeuchtete und temperierte Falle wird nun ein Tropfen injiziert und die notwendige Haltespannung während des Verdunstens aufgezeichnet. Das verwendete Wasser zur Befüllung des Injektors besitzt Reinstwasserqualität, dessen Eigenschaften bereits in Abschnitt 4.1 vorgestellt sind.

Die Größenabnahme lässt sich anhand der Veränderungen im aufgezeichneten Mie-Streubild verfolgen. Das in Abbildung 3.1.10 [links] gezeigte Streifenmuster wandert dabei in Richtung des rechten Bildrandes. Zur Bestimmung der Größenabnahme eignen sich drei Verfahren im vorgestellten Aufbau. Das intuitive ist dabei ein permanentes<sup>33</sup> Schattenbildverfahren (siehe Abschnitt 3.1.6.1). Die genaueste Größenüberwachung, welche oft in Levitationsexperimenten angewendet wird, bedient sich der Aufzeichnung und Anpassung der Streulichtfunktion. Dieses Verfahren wurde nicht gewählt, da aufgrund der hohen Rechenanforderungen eine geringe Messfrequenz ( $< 10$  Hz) möglich ist. Dadurch kann aber der Regelkreis zur Überwachung der spezifischen Ladung massiv verzögert werden. Eine verzögerte Regelung (siehe Abschnitt 3.1.2) würde jedoch aufgrund begrenzter Schrittweite über den Zeitversatz einen unbekanntem (systematischen) Größenfehler eintragen. Ein drittes, alternativ zu verwendendes Verfahren stellt die Überwachung des Masseverlustes durch die Millikan-Waage dar. Weil damit nur die Veränderung der spezifischen Ladung observiert wird, ist es notwendig, zu Beginn der Messung eine initiale Tropfengröße bei bekannter Haltespannung (und damit Anfangsmasse und -ladung) zu bestimmen.

Der injizierte Tropfen wird direkt nach der erfolgreichen Speicherung mittels eines Schattenbildes des SensiCam-Mikroskops vermessen. Unter der Annahme konstanter Ladung kann nun der Masseverlust durch Verdunstung mittels der automatischen Höhenkontrollleinheit (Millikan-Waage) aufgezeichnet werden. Hierbei wird der schrumpfende Tropfen permanent, elektrostatisch auf eine streulichtdetektierte Zentralposition gezogen. Die dafür notwendige Gleichspannung  $U_{DC}$  wird währenddessen protokolliert. Etwaig vorkommende Coulomb-Instabilitäten aufgrund kritischer Oberflächenladungsdichte sind dabei leicht zu identifizieren und stellen nur einen systematischen Versatz der Messkurve dar. Unter Kenntnis des Masseverlustes (gegebenenfalls zweites neues Größenfoto) und der Vermessung des systematischen Versatzes der Regelgröße durch den Ladungsverlust, können die Messungen in einem solchen Fall korrigiert werden. Während der Verdunstung werden in regelmäßigen Abständen (5 s) Fotografien des Tropfens aufgenommen. Aufgrund äußerer Einflüsse wie Druckschwankungen oder Erschütterungen kann die Tropfenposition und damit das Regelsignal der Höhenkontrolle verrauscht werden. Für die Auswertung stellt dies keinen Malus dar. Die Größenbestimmung mittels Schattenbildverfahren ist im Rahmen der Fehlergrenzen ebenso genau. Für den vorliegenden Fall wurde es hauptsächlich angewendet, weil damit eine unabhängige Messung aller Einflussgrößen hergestellt werden kann.

Hat der geladene Tropfen einen finalen Gleichgewichtszustand erreicht, wird dieser Endzustand für einige Zeit (mindestens fünf Minuten) weiter aufgezeichnet, um Schwankungen oder geringe Veränderungen zu erkennen. Nach einem abschließenden Foto zur Größenbestimmung wird der Mikrotropfen durch Verringerung des Haltefeldes aus dem Levitatorzentrum entfernt. Anschließend ist das System für eine weitere Verdunstungsuntersuchung bereit und ein neuer Tropfen kann injiziert werden.

Über die in Abschnitt 3.1.1 erläuterten Experimentkontrolle kann mittels der zentralen Steuereinheit und des Treiberprogramms ein veränderter zweiter Parametersatz zur Anwendung kommen. Dadurch ist es möglich, weitere Tropfenladungs-Werte einzustellen und bei vorherrschender Temperatur den Ladungseinfluss systematisch zu untersuchen.

<sup>33</sup>Im vorgestellten Fall zeigte sich eine Bildaufnahmefrequenz von 0,2 Hz als ausreichend. Bei dieser Repetitionsrate ist die rechentechnische Belastung durch Sofort-Auswertung und Speicherung der Bilddateien reduziert, bei gleichzeitig ausreichender Auflösung der Größenbestimmungsrate.

## 4.2.3 Auswertung

Aus dem protokollierten Masseverlust (Höhenkontrollregelung) und den aufgenommenen Bilderserien (SensiCam) kann das Verdunstungsverhalten der geladenen Mikrotropfen rekonstruiert bzw. ausgewertet werden.

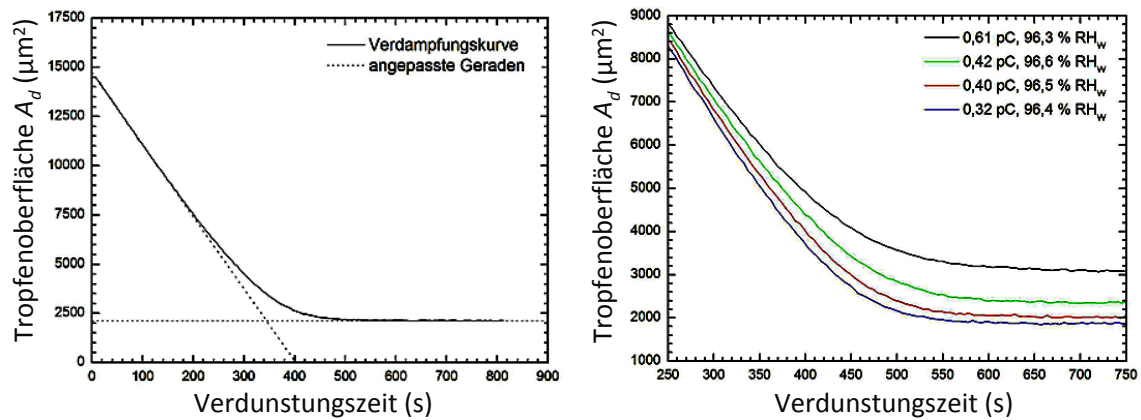


Abbildung 4.2.3: Verdunstungsmessung geladener Mikrotropfen. Der observierte und dargestellte Tropfen im *linken* Teilbild (durchgezogene Kurve) erreichte bei einer Umgebungstemperatur von  $-3,0\text{ }^\circ\text{C}$ , aufgrund seiner Ladung von  $q_d = -0,42\text{ pC}$ , eine finale Gleichgewichtsgröße von  $26\text{ }\mu\text{m}$ , trotz Untersättigung bezüglich der flüssigen Tropfenoberfläche. Die gepunkteten Linien veranschaulichen die Anpassungen der initialen Verdunstungsrate zur Bestimmung der relativen Umgebungsfeuchte über Flüssigwasser (hier  $RH_w = 96,4\%$ ) und der endgültigen Gleichgewichtsgröße (waagerechte Punktlinie). Im *rechten* Teilbild ist ausschnittsweise die Verdunstung unterschiedlich geladener Tropfen (ohne Coulomb-Instabilität), bei ähnlicher Umgebungsfeuchte dargestellt. Abbildungen aus Maus [2010b].

Abbildung 4.2.3 [links] zeigt exemplarisch die zeitliche Abnahme der Tropfenoberfläche. Die Umgebungsluftfeuchtigkeit des Fallenvolumens wird aus dem initialen Anstieg der Verdunstungskurve ermittelt. Dazu wird die lineare Abnahme der Oberfläche angepasst und nach Gleichung 4.2.7 in einen vorherrschenden Wasserdampfpartialdruck umgerechnet. Dieses Verfahren ist notwendig, weil integrierte Feuchtigkeitssensoren in diesem Bereich nahe der Sättigung sehr eingeschränkte Funktionalität zeigen und die Berechnung aus der Levitortemperatur (vergleiche Abbildung 2.3.1, beispielsweise nach Murphy und Koop [2005]) aufgrund des Temperaturfehlers (Messfehler und möglicher Temperaturgradient) mit einer erhöhten Unsicherheit behaftet ist. Dennoch wird die erhaltene Umgebungsfeuchte mit einem Fehler von  $\pm 0,2\%$  bestimmt. Dies liegt hauptsächlich an leicht variierenden Betriebsbedingungen, an der unvollständigen Vereisung der Fallenelektroden aufgrund deren Geometrie und an Temperaturfluktuationen (Konvektion durch einen Temperaturgradienten im Fallenvolumen sowie Tagesgang der effektiven Kühlleistung). Eine alternative Bestimmung kann aus Gleichung 4.2.21 über die finale Tropfengröße vorgenommen werden. Es ist somit möglich, Tropfenmasse bzw. -durchmesser, Tropfenladung und Umgebungsfeuchte als unabhängige Größen zu vermessen.

Nachdem die Tropfenoberfläche bzw. -oberfläche mindestens 5 Minuten innerhalb der Unsicherheit konstant registriert wurde, kann aus diesem Gleichgewichtswert die Endgröße bestimmt werden (waagerechte, gepunktete Linie in Abbildung 4.2.3 [links]). Aus der ermittelten Größe und der observierten Tropfenladung (Gleichung 3.1.2) kann nun die kritische Oberflächenladungsdichte der jeweiligen Umgebungsfeuchte berechnet werden. Im Temperaturbereich von  $0\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  liegt diese unterhalb des Rayleighlimits und führt zu stabilisierten, beobachtbaren Endzuständen. In Umkehrung ist es möglich, aus der kritischen Oberflächenladungsdichte im stabilen Zustand nach Gleichung 4.2.22 die Umgebungsfeuchte

te zu bestimmen. Die Ergebnisse der bestimmten kritischen Oberflächenladungsdichten bzw. der vorherrschenden relativen Luftfeuchtigkeiten streuen dabei normalverteilt um die theoretische Beschreibung (siehe Abbildung 4.2.5). Abweichungen treten bei Verdunstungsereignissen mit Coulomb-Instabilität auf. Durch eine in diesem Fall abschließende Ladungsbestimmung, wird die Oberflächenladungsdichte aufgrund des ansteigenden Größenfehlers<sup>34</sup> unsicherer. Fehlerquellen sind die Variabilität der Temperaturmessung und -einstellung, der Tropfenerzeugung und -größenbestimmung sowie damit verbunden der Ladungsbestimmung und die Herstellung definierter Umgebungsbedingungen. Zur Quantifizierung dieser Fehlergrößen siehe in den jeweiligen Detailbeschreibungen der Messmethoden.

#### 4.2.4 Ergebnisse und Diskussion

Während der Experimente zum ladungsgehemmten Verdunsten wurden insgesamt 163 Wolkentropfen bei Temperaturen von  $-3,0\text{ °C}$  und  $-5,0\text{ °C}$  untersucht. Die innerhalb beider Ensembles eingestellten Tropfenladungen reichten dabei von  $3,0\cdot 10^{-13}\text{ C}$  bis  $10,0\cdot 10^{-13}\text{ C}$ . Dabei konnte ein stabilisierender Einfluss der Oberflächenladungen nachgewiesen werden; anstatt vollständig zu verdunsten, erreichen geladene Tropfen eine terminale, stabile Größe. Alle Versuche wurden bei relativen Luftfeuchtigkeiten  $RH_w < 100\%$  durchgeführt, stellten also wasserdampfuntersättigte Bedingungen gegenüber dem flüssigen Tropfen dar. Abbildung 4.2.4 zeigt die bestimmten Umgebungsbedingungen und deren Fehler. Dabei ist zu beachten, dass die Eissättigungslinie bereits Untersättigung bezüglich Wasser darstellt (vergleiche Abbildung 2.3.1), die Experimente also etwa nochmals  $2\%_{RH}$  trockener durchgeführt wurden.

Für den Fall vollständiger Verdunstung aufgrund zu geringer Umgebungsfeuchte bzw. Tropfenladung, konnte das flächenproportionale Verhalten bestätigt werden. Selbst für den Vorgang der Ladungsstabilisierung erreicht der Anfangsbereich der Verdunstungskurve (aufgetragen als  $d^2(t)$ ) linearen Verlauf (vergleiche Abbildung 4.2.3 [links]).

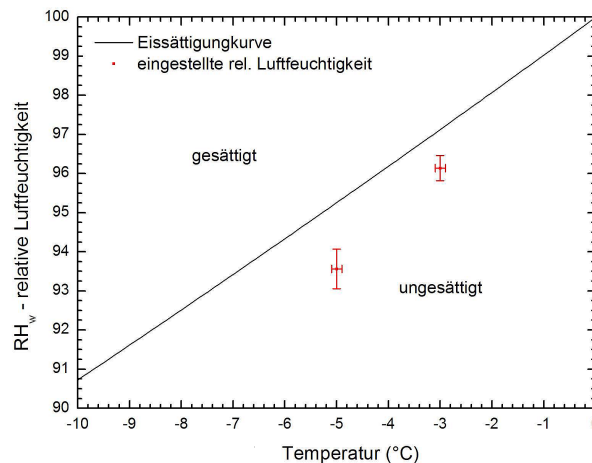


Abbildung 4.2.4: Darstellung der Umgebungsbedingungen während der Experimente zum ladungsgehemmten Verdunsten von Wolkentropfen. Die Umgebungsfeuchte ist hier bezüglich der flüssigen Tropfenoberfläche angegeben. Der erhöhte Fehler der relativen Luftfeuchtigkeit des Ensembles bei  $-5,0\text{ °C}$ , ist auf die ungenauere Ladungsbestimmung dieser Tropfen wegen (teilweise mehrfachen) Coulomb-Instabilitäten zurückzuführen. Abbildung aus Maus [2010b].

<sup>34</sup>Bei Verringerung der Tropfengröße, und damit auch der Füllung des Kamerasensors, steigt aufgrund des konstanten Unsicherheitsbereiches von jeweils einem Bildpunkt der relative Fehler der Größenbestimmung.

Der terminale Durchmesser der untersuchten Tropfen reichte vom unteren sinnvollen Beobachtungslimit  $8\ \mu\text{m}$  bis zu  $44\ \mu\text{m}$ . Gemäß Gleichung 4.2.21 wurden dabei die größten Residuen bei höchster Tropfenladung und geringster Untersättigung beobachtet. Abbildung 4.2.3 [rechts] zeigt exemplarisch das Stabilisierungsverhalten<sup>35</sup> vier unterschiedlich stark geladener Tropfen bei ähnlicher Umgebungsfeuchte. Deutlich ist die Zunahme der Endgröße, als Funktion der Ladung zu verzeichnen. Ebenso kann eine Verbreiterung der Übergangszone („Knick“) mit steigender Ladung festgestellt werden. Dies führt zu dem Schluss, dass bei Experimenten mit hochgeladenen Wolkentropfen in einer Atmosphäre geringer Untersättigung, bereits zu Beginn der Untersuchung mit einer Abweichung der herkömmlich beschriebenen Verdunstungsrate gerechnet werden sollte. Der im Rahmen seiner Bachelorarbeit durch CHRISTOPHER MAUS erstmals dokumentierte Effekt [Maus, 2010b] ist aufgrund der Experimentbedingungen bisher unentdeckt geblieben. In den bekannten, veröffentlichten Verdunstungsexperimenten mit elektrodynamischen Fallen wird für definierte Bedingungen der andere Fixpunkt absoluter Trockenheit (Verdunstung in reiner Stickstoffatmosphäre bzw. zwischenzeitliche Spülung mit selbiger) gewählt [Taffin et al., 1988; Jakubczyk et al., 2007; Müller, 2010]. Die somit erlangten Erkenntnisse werden daher nicht berührt.

Die in Abbildung 4.2.5 aufgetragenen Messpunkte, streuen symmetrisch<sup>36</sup> um die berechnete Entwicklung (blaue und schwarze Linie), was auf einen statistischen Fehlereinfluss hindeutet. Daher ist das Experiment prinzipiell in der Lage, das Verdunstungsverhalten geladener Wolkentropfen repräsentativ und messbar wiederzugeben (keine unbekannt, systematischen Fehlereinflüsse). Die erzielbare Genauigkeit kann durch Größenbestimmung mittels Streulichtanalyse gesteigert werden, jedoch ist dafür ein zweiter, unabhängig agierender Messcomputer angebracht.

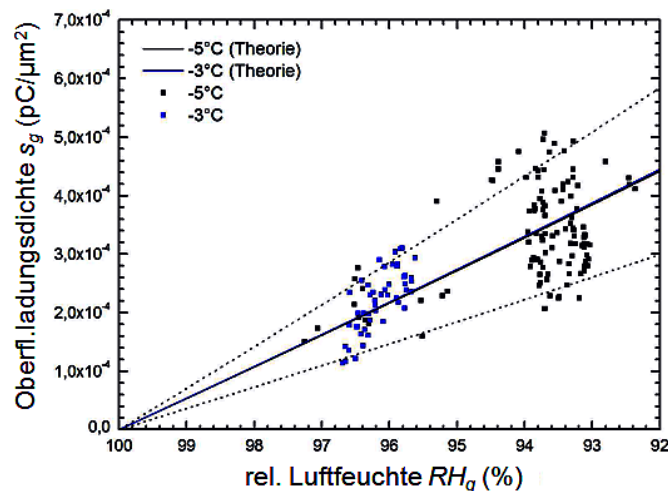


Abbildung 4.2.5: Messwertstreuung der erreichten Gleichgewichtsoberflächenladungsdichten  $s_g$  als Funktion der vorherrschenden Umgebungsfeuchte  $RH_g$ . Die gepunkteten Linien geben die Grenzen des Messfehlers an. Die Überschreitung dieser Grenzen durch einzelne Messwerte begründet sich aus der erhöhten Unsicherheit in der Ladungsbestimmung aufgrund vorangegangener Coulomb-Instabilitäten. Bei kälteren Temperaturen ist die vorherrschende Umgebungsfeuchte wegen der Differenz der Wasserdampfpartialdrücke über Wasser (Tropfen) und Eis (Falleninnenfläche) verringert, was ein Erreichen des Rayleigh-Limits erleichtert, sowie die residuale Größe verringert (erhöhter Bestimmungsfehler). Ein Einfluss des Fallenfeldes ist ebenfalls möglich, kann aber nicht quantifiziert werden [Nielsen et al., 2011]. Abbildung übernommen aus Maus [2010b].

<sup>35</sup> Im rechten Teilbild der Abbildung ist nur ein *Ausschnitt* der zeitlichen Entwicklung wiedergegeben.

<sup>36</sup> Aufgrund des Fehlers der Feuchtebestimmung streuen die Werte auch in Abszissenrichtung.



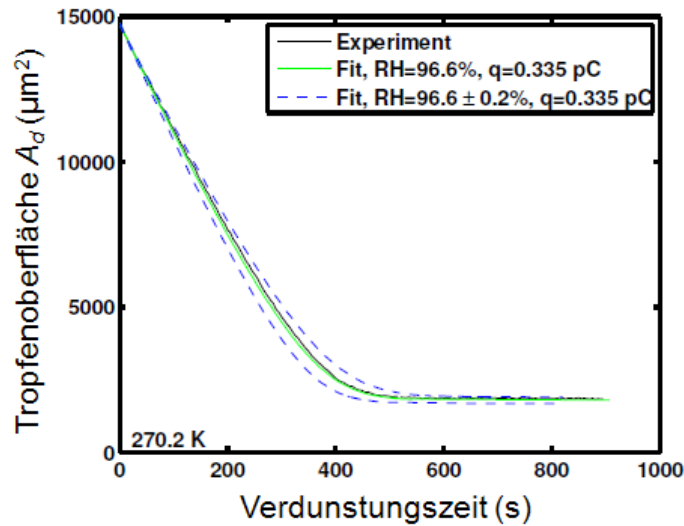


Abbildung 4.2.6: Vergleich der gemessenen (schwarze Linie) und nach der analytischen Formulierung 4.2.24 angepassten (grüne Linie) Verdunstung eines geladenen Tropfens ( $q_d=0,34$  pC). Die ermittelte Umgebungsfeuchtigkeit von  $RH_g=96,6\%$  ist der einzige freie Parameter in der Regression und wird maßgeblich durch den ersten, linearen Abschnitt der Verdunstungskurve bestimmt. Eine Veränderung der ermittelten Feuchte um deren Unsicherheit von 0,2% führt auf die blau gestrichelten Alternativen. Abbildung übernommen aus Nielsen et al. [2011].

Die beobachtete ladungsstabilisierte Residualgröße verdunstender Wolkentropfen kann analytisch beschrieben werden (siehe Vorbetrachtungen 4.2.1 und Gleichung 4.2.24). Dazu wurde die gängige thermodynamische Beschreibung unter Berücksichtigung der Verdunstungswärme und einer Ladungsbeeinflussung der umgebenden Gasmoleküle erweitert [Nielsen et al., 2011; Maus, 2010b; Lapshin et al., 2002]. Abbildung 4.2.6 zeigt die Anpassung (grüne Linie) der analytischen Beschreibung 4.2.24 an die Messdaten (schwarze Linie) mit der relativen Umgebungsfeuchte als einzigem freiem Parameter (Die Tropfenladung geht als Messwert ein und bedarf keiner Variation). Das Anpassung wird dabei hauptsächlich zu Beginn der Verdunstung vom linearen Anstieg der Kurve bestimmt (siehe oben, RH-Bestimmung). Dieses Resultat ermöglicht die Berechnung der finalen Größe oder Gleichgewichtsoberflächenladungsdichte aus Tabellenwerten und generellen Messgrößen von Felduntersuchungen (Temperatur, relative Umgebungsfeuchte, mittlere Tropfenladung). Eine Variation der relativen Luftfeuchtigkeit im Levitator um die Unsicherheit<sup>37</sup> von 0,2% führt zu den in Abbildung 4.2.6 gezeigten, deutlich sichtbaren Abweichungen des anzunehmenden Kurvenverlaufes (blau gestrichelte Grenzen). Die in der Herleitung getroffenen Annahmen und Vereinfachungen werden durch die Messergebnisse und deren Übereinstimmung mit der mathematischen Beschreibung bestätigt.

Die atmosphärischen Auswirkungen, die Relevanz und Häufigkeit des neu dargestellten Effektes sind schwer zu fassen. An dieser Stelle sind dazu nur Spekulationen möglich, weil eine globale Auswirkung schlecht im Labormaßstab untersucht werden kann. Aus diesem Grund sind andere Ressorts aufgerufen, mit globalen Wolken- und Klimamodellen sowie Simulationsrechnungen die Relevanz und Quantität dieses Ergebnisses zu bewerten! Denkbar ist, dass die geladenen Partikel in Gewittern aufgrund der vorgestellten Dampfdruckerniedrigung „evolutionären Vorteil“ gegenüber elektrisch neutralen Wolkenteilchen aufweisen. Dadurch kann einerseits die Lebensdauer erheblich verlängert werden und zum anderen die feste Eisphase als Nukleationskeim konserviert werden. Die Möglichen Wirkungen sind vielfältig und hier nur andiskutiert. Beispielsweise könnte durch die Ladungsstabilisierung der Übergang von Flüssigwolken zu Misch- und Eiswolken verschoben werden. Mit einer

<sup>37</sup>Im Sinne von Reproduzierbarkeit bzw. Einstellgenauigkeit

solaren Modulation der Tropfenladung über den GEC wäre damit eine Verbindung zum höchst klimarelevanten Bedeckungs- und Niederschlagsgrad hergestellt. Durch die unterschiedlichen optischen Eigenschaften der verschiedenen Wolkentypen kann durch eine Beeinflussung der Partikelanzahldichte und -größe massiver Einfluss auf die Strahlungsbilanz der Atmosphäre genommen werden. Die spekulierten Auswirkungen umfassen dabei lange Ketten indirekter Effekte und Mechanismen, die in Gänze und ihrem Zusammenspiel mit weiteren Faktoren nur durch Feldmessungen und Simulationsrechnungen in ihrer Relevanz beurteilt werden können. Möglicherweise können damit die Beobachtungen und Ergebnisse von Harrison und Ambaum [2008] zu atmosphärischen Vorgängen an flüssigen Tropfen bewertet werden. Die eingangs erwähnten stratosphärischen Eispartikel in untersättigter Umgebungsfeuchte wären jedenfalls durch den nachgewiesenen Mechanismus erklärbar!

Für Levitationsexperimente mit geladenen Mikrotropfen und niedrigen Untersättigungen ( $RH > 95\%$ ), ist die verminderte Verdunstung kritisch zu beachten. Eine unerwünschte Auswirkung ließe sich durch geeignete Wahl der Betriebsbedingungen vermeiden. Aufgrund der vollständigen analytischen Beschreibung können auch bereits erhaltene Messwerte entsprechend korrigiert werden.

## 5 2. Themenkomplex - Wechselwirkung geladener Wolkentropfen mit Aerosolen

Dieses Kapitel stellt die zweite Gruppe untersuchter Effekte, diesmal *indirekter* Art, dar. Hierbei geht es um die Wechselwirkung der Tropfen mit ungleichnamig geladenen Partikeln. Zur Bereitstellung dieser Aerosolpartikel wurde der Experimentieraufbau der Versuche des vorhergehenden Kapitels 4 um das in Abschnitt 3.2 beschriebene Aerosolsystem erweitert. Damit können verschiedenartige, luftgetragene Partikel erzeugt, charakterisiert und dem levitierten Wolkentropfen zugeführt werden. Die Besonderheiten und Fehlerquellen dieser Prozessschritte sind bereits in den jeweiligen Abschnitten in 3.2 vorgestellt und diskutiert.

Im Folgenden werden zwei Versuchsgruppen vorgestellt. Die Erste befasst sich mit dem Nachweis und der Quantifizierung der Sammeleffizienz eines geladenen Wolkentropfens gegenüber Aerosolpartikeln. Diese Messungen dienen gleichzeitig als Voruntersuchung für die zweite Versuchsgruppe, bei welcher das heterogene Gefrieren nach dem Abscheiden von Aerosolpartikeln untersucht wird. Für die Auswertung dieser Kontaktnukleationsexperimente ist eine quantitative Aussage über die gesammelten Gefrierkeime notwendig. Anhand der zweiten Versuchsgruppe wird die möglicherweise verstärkte Eispartikelbildung in elektrifizierten Mischwolken demonstriert.

### 5.1 Erhöhte Sammeleffizienz geladener Tropfen gegenüber Aerosolpartikeln

In den in diesem Abschnitt beschriebenen Versuchen wird die Modifikation der Sammeleffizienz von Wolkentropfen gegenüber Aerosolen als Funktion der Ladung untersucht. Wie bereits aus anderen Arbeiten von Kraemer und Johnstone [1955]; Wang et al. [1978]; Dhariwal et al. [1993]; Tinsley et al. [2000, 2001] hervorgeht, erhöht sich die Abscheidewahrscheinlichkeit in Anwesenheit von Ladungen und den damit verbundenen Kräften signifikant. Die auftretenden Ladungen können durch die elektrischen Effekte in der Erdatmosphäre hervorgerufen und modifiziert werden [MacGorman und Rust, 1998; Tinsley, 2008]. Diese Ladungsgenerierung kann durch die solare Aktivität moduliert werden [Tinsley, 2000]. Die Konsequenz wäre ein indirekter Einfluss auf die Wolkenbildung und -entwicklung, da aufgrund der elektrisch modifizierten Sammeleffizienz ebenfalls die Konzentration an heterogenen Eiskeimen (Kontakt- und Immersionskeime) in den unterkühlten Wolkentropfen moduliert würde [Harrison, 2000; Tripathi und Harrison, 2002; Harrison und Ambaum, 2008; Tinsley, 2008].

#### 5.1.1 Vorbetrachtungen

Die Sammeleffizienz  $\eta_c$  zur quantitativen Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Wolkentropfen und dem Umgebungsaerosol ist definiert als das Verhältnis der effektiv sammelnden Fläche  $A_{eff}$  zur geometrischen Querschnittsfläche des Tropfens  $A_d$ :

$$\eta_c = \frac{A_{eff}}{A_d} \quad (5.1.1)$$

Genau genommen umfasst die effektiv sammelnde Fläche die Trajektorien aller impaktierenden Partikel. Sie entspricht damit der Projektion eines Sammelkäfigs, in welchen Aerosole auch seitwärts eindiffundieren können. Diese Berechnung ist allerdings aufwen-

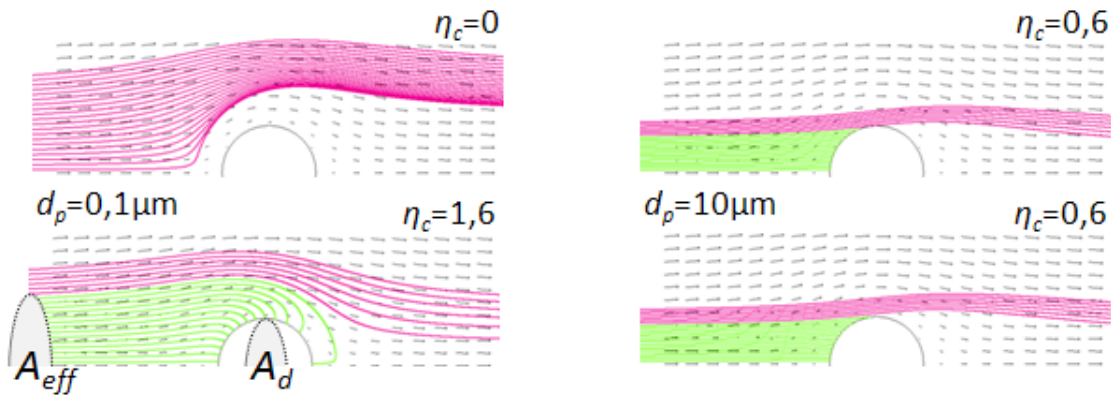


Abbildung 5.1.1: Simulierte Sammeleffizienz  $\eta_c$  eines  $100 \mu\text{m}$  großen,  $1 \text{ pC}$  geladenen Wolkentropfens im freien Fall ( $v=0,35 \text{ m/s}$ ,  $T=-30 \text{ }^\circ\text{C}$ ) gegenüber einfach geladenen Kaolinitpartikeln (gesammelte Partikel folgen den grünen Trajektorien). Im Hintergrund sind die Geschwindigkeitsvektoren der laminaren Umströmung eingezeichnet. Die Aerosole in den Bildern der oberen Reihe besitzen eine gleichnamige Ladung wie der Tropfen, in der unteren Reihe werden die Partikel aufgrund ungleichen Vorzeichens elektrostatisch angezogen. Bei  $0,1 \mu\text{m}$  großen Aerosolen (linke Spalte) werden aufgrund der hohen Tropfenladung alle gleichnamig geladenen Partikel abgestoßen. Für  $10 \mu\text{m}$  große Aerosolpartikel überwiegt hingegen die träge Impaktion den Ladungszustand (rechte Spalte). Links unten sind die Flächen zur Bestimmung von  $\eta_c$  eingetragen.

dig und in der Regel nur numerisch praktikabel, zumal aufgrund seiner Beschleunigung und der Umströmung, das Fallen eines Tropfen nur bedingt mit dem Anströmen eines ortsfesten Kollektors verglichen werden kann [Jaworek et al., 2002]. Für den Vergleich mit experimentellen Daten erlaubt die beschränkte Genauigkeit durch Messunsicherheiten und die alternative Messung impaktierter Partikel eine Annäherung mittels einer ausreichend weit ( $20 \cdot r_d$ ) vor dem Kollektor liegenden Sammelfläche. Auf diese Weise werden ebenfalls Partikel berücksichtigt, welche aufgrund aerodynamischer Kräfte teilweise um den Tropfen herumgeführt werden. Abbildung 5.1.1 zeigt die simulierte Sammeleffizienz eines Wolkentropfens gegenüber verschiedener Partikelklassen.

Für die in Abbildung 5.1.1 gezeigten Trajektorien wurde die Bewegungsgleichung der Partikel in einem laminaren Strömungsfeld um einen sphärischen Kollektor, unter Berücksichtigung viskoser Reibung, von Coulomb-Kräften und induzierter-Dipol-Wechselwirkung, gelöst. Mittels iterativer Berechnung wird die Grenztrajektorie bestimmt, was wiederum die effektive Sammelfläche und damit die Sammeleffizienz ergibt. Diese Methode wurde schon von Kraemer und Johnstone [1955] angewendet, die für den Fall ohne influenzierte Wechselwirkungen auch eine analytische Lösung angegeben und mit den numerischen Berechnungen verglichen haben:

$$\eta_c = -4K_E = -\frac{4C \cdot q_d q_p}{3\pi^2 D_d^2 d_p \mu v_r \epsilon_0} \quad (5.1.2)$$

Hierin repräsentieren  $K_E$  den Coulombparameter,  $C$  die *Cunningham-Korrektur* (Gleichung 3.2.2, siehe dort),  $q_d$  und  $q_p$  die Tropfen- bzw. Partikelladung,  $D_d$  und  $d_p$  den Tropfen- und Partikeldurchmesser, sowie  $\mu$  die dynamische Viskosität des mit  $v_r$  strömenden Umgebungsmediums (Relativgeschwindigkeit) der Dielektrizitätszahl  $\epsilon_0$ . Die Aerosolpartikel werden hierbei aufgrund ihrer elektrischen Mobilität deponiert<sup>1</sup>. Eine erste Ergänzung der

<sup>1</sup>Dieses Verfahren wird auch zur Größenselektion bei der Aerosolzeugung genutzt. Siehe Abschnitt 3.2.2

einfachst-möglich angenommenen Beschreibung 5.1.2 kann durch die Berücksichtigung eines parabolischen Strömungsprofils um den Kollektor getroffen werden [nach Kraemer und Johnstone, 1955]:

$$\eta_c = \left(\frac{d_v}{D_d}\right)^2 - \left(\frac{d_v}{D_d}\right)^2 \sqrt{1 + 8K_E \left(\frac{d_v}{D_d}\right)^2} \quad (5.1.3)$$

Die Breite des Strömungsprofils  $d_v$  ist für die freie Atmosphäre nur bedingt anzugeben, kann jedoch für die durchgeführten Experimente bestimmt werden (siehe Abschnitt 3.2.3.2). Die Gesetzmäßigkeit 5.1.3 ist experimentell bestätigt [Kraemer und Johnstone, 1955; Barlow und Latham, 1983]. Aufgrund des unterschiedlichen Ladungszustandes von (filter-)technischen gegenüber atmosphärischen Konstellationen, hat man die atmosphärische Beschreibung um weitere Beiträge, teilweise empirisch, ergänzt [Wang et al., 1978; Dhariwal et al., 1993; Tinsley, 2000]. Berücksichtigt werden dabei zusätzlich Diffusion, phoretische Effekte, Trägheit und elektrische Effekte – jeweils für verschiedene Ladungszustände und Randbedingungen. Die Ergänzungen der elektrischen Einflüsse umfassen Coulombanziehung, Bildladung<sup>2</sup> bzw. Influenz, Verschiebungs- und Orientierungspolarisation (Polarisierbarkeit). Eine Schwierigkeit stellt die Beschreibung turbulenter Abscheideeffizienzen dar, weil hierbei die Tropfenbewegung und -gestalt nicht mehr als konstant betrachtet werden kann [Wang et al., 2010].

## 5.1.2 Versuche

Wie eingangs erwähnt, wurde der Versuchsaufbau, bestehend aus dem temperierbaren Levitator (siehe Abschnitt 3.1) sowie Versorgungs- und Überwachungsgeräten, um die Möglichkeit einer Bereitstellung definierter Aerosolpartikel erweitert. Dazu werden luftgetragene Partikel erzeugt, nach Größe und Ladung selektiert, dem Tropfen innerhalb einer Gasströmung zugeführt und der verbleibende Rest anschließend gezählt. Zur Messung der Sammeleffizienz wurden drei Verfahren angewendet, die im Folgenden dargestellt werden. Dabei besteht ein generelles Problem in der Bestimmung des effektiven Wirkungsquerschnittes eines Sammlers. Bei dem ersten vorgestellten Verfahren wird über die alternative Messung der Tropfenhaltespannung unabhängig die Ladung bzw. deren Änderung bestimmt und daraus die Sammeleffizienz abgeleitet. Im zweiten Verfahren wird eine numerische Methode zur Berechnung der Grenztrajektorie und damit der Sammeleffizienz aus Gleichung 5.1.1 an Messungen validiert. Bei der dritten Methode wird versucht, die berechnete Sammeleffizienz direkt durch die Auszählung impaktierter Markierungspartikel zu bestätigen.

### 5.1.2.1 Messung des Wirkungsquerschnittes für die elektrostatische Aerosolanlagerung an einen Tropfen – Entladungskurven

#### Durchführung

Für die Bestimmung der Sammeleffizienz eines geladenen Wolkentropfens wurde ein Modellsystem verwendet. Der Tropfen besteht dabei zur unveränderlichen Beibehaltung der Größe aus 27%<sub>wt</sub>iger Schwefelsäurelösung. Diese Beimengung besitzt keinen Einfluss auf das Sammelverhalten, welches in diesem Experiment ausschließlicher Untersuchungsgegenstand war. Der Levitator wurde aus zwei Gründen auf eine Temperatur von -30,2 °C thermalisiert: 1.) Die Deposition der Aerosolpartikel soll unter realistischen Umgebungsbedingungen erfolgen (beispielsweise beeinflusst die temperaturabhängige Viskosität der Luft die elektrische Mobilität bzw. den Widerstand der Aerosole). 2.) Die Restfeuchtigkeit des Trägergases erreicht bei dieser Temperatur Wasserdampfsättigung gegenüber dem Schwefelsäurelösungstropfen, sodass eine konstante Größe im Gasstrom angenommen werden kann<sup>3</sup>.

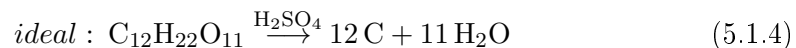
<sup>2</sup>Hier auch im erweiterten Sinne influenzierter Ladungen gegenüber Nichtleitern.

<sup>3</sup>Für die elektrostatische Abscheidung kann der geladene Tropfen zwar als Punktladung aufgefasst werden, die Stokes-Reibung im Gasstrom und damit die aufzubringende elektrostatische Gegenkraft wären bei veränderlicher Größe jedoch nicht konstant und würden die gemessene Gleichspannung beeinflussen.

Mit dieser Maßnahme und einem vernachlässigbaren Masseeintrag durch die impaktierenden Schwebeteilchen kann nun die Tropfenladung als einzige veränderliche Variable bei der Bestimmung der spezifischen Ladung 3.1.2 betrachtet werden, was die unten beschriebene Auswertung erheblich vereinfacht.

Zur Aerosolerzeugung wurde der im Abschnitt 3.2.1 vorgestellte Elektrospraygenerator TSI 3480 mit Stickstoffgas der Reinheit 5.0 als Trägergas und verfahrensbedingt 10 % Kohlendioxid (ebenfalls Reinheit 5.0) bei einem Ausgangsfluss von 1,1 l/min betrieben. Zwei Arten von Aerosolpartikeln wurden damit generiert:

1. Zuckeraerosol: Es wird eine 0,1 %<sub>w</sub>tige Saccharose-Acetatpufferlösung (siehe Gerätebeschreibung) versprüht. Die residualen Partikel besitzen eine mittlere Größe von 14,6 nm (siehe Abbildung 3.2.9). Treten diese Partikel in den Lösungstropfen ein, wird der Zucker durch die starke Wasseraffinität der Schwefelsäure dehydratisiert::



Die Reaktion ist exotherm, was eine Verdunstung des Tropfens begünstigt. Durch die Freisetzung elementaren Kohlenstoffes verringert sich die Transparenz des Tropfens. Aufgrund damit verbundener Schwierigkeit bei der notwendigen optischen Abbildung des Tropfenstreulichtes ist bei anhaltender Exposition die Levitationsdauer begrenzt. Weiterhin ist eine Auswertung der quantitativen Erfassung der Helligkeitsabnahme mit Schwierigkeiten verbunden (geringes Signal-Rausch-Verhältnis durch schwankende Lichtstärke aufgrund Mie-Streuung). Daher empfiehlt sich dieses Verfahren als qualitativ-anschauliches Demonstrationsexperiment.

2. SiO<sub>2</sub>-Aerosol: Eine 20 mM konzentrierte Ammoniumacetat-Pufferlösung ist mit 0,04 %<sub>w</sub>t kolloider Siliziumdioxidpartikel (LUDOX AS40<sup>4</sup>) versetzt. Die Monomergöße wurde vor dem Einsatz mittels SMPS zu 29 nm ausgemessen. Im Elektrospraygenerator wird diese Suspension unlöslicher Primärpartikel nun bei einem Förderpotenzial von 2,21 kV versprüht. Der Strom, getragen durch die erzeugten Primärtröpfchen beträgt im Gerät 590 nA. Zur Vermeidung von Agglomeraten wird entsprechend verdünnt prozessiert. Dies führt zu einer etwa vierfachen Menge an erzeugten Tröpfchen ohne Quarzglaskügelchen, jedoch sind die resultierenden Anzahldichten der Partikel mit bis zu 10<sup>7</sup> cm<sup>-3</sup> immer noch enorm (alle Ladungszustände). Die Residualpartikel sind im Mittel 5 nm, jedoch immer unter 10 nm, groß und damit leicht im Klassierer abtrennbar. Da unter den vorherrschenden Bedingungen SiO<sub>2</sub> gegenüber Schwefelsäure chemisch inert ist, kann es dem Kollektortropfen in großer Anzahl zugeführt werden. Durch die pH-saure Umgebung im Tropfen kann allerdings die Gegenionen-stabilisierte Doppelladungsschicht der Glaspartikel und die damit verbundene elektrostatische Abstoßung gestört werden. Eine verstärkte Agglomeration, verbunden mit Sedimentation und Störung der Lichtstreuung, wurde jedoch nur in Ausnahmefällen nach mehrstündiger Exposition mit insgesamt einigen Millionen deponierter Teilchen beobachtet. Daher sind diese Partikel als besonders geeignet anzusehen – sie werden bei allen weiteren Schilderungen in diesem Experiment verwendet.

Das erzeugte Aerosol wird im Trägergasstrom getrocknet und dem Klassierer zugeführt. Bei einem Flussverhältnis von 1:10 (Aerosolstrom zu Schleierluftstrom) wird das Modenmaximum bei einem Mobilitätsdurchmesser von 29,0 nm ausgeschnitten. Der Größenfehler beträgt zwei Nanometer (aufgrund suspendierter Primärpartikel keine Gerätefunktion!). Hervorzuheben ist, dass ausschließlich einfach positiv geladene Monomere im Aerosolstrom vorliegen. Das wird erreicht durch die Größenklassierung nach elektrischer Mobilität, die

<sup>4</sup>Die Zahl bezieht sich auf die Konzentration. Der Hersteller GRACE gibt eine mittlere Dichte von 1295 kg/m<sup>3</sup> und eine spezifische Oberfläche von 1,35 m<sup>2</sup>/g an.

geringe Agglomerationsrate im Probenvorrat sowie Beschneidung des Übertragungsverhaltens durch geeignete Flussbedingungen<sup>5</sup> und einen Eingangsimpaktor. Ein weiterer Vorteil der verwendeten Konfiguration ist die Möglichkeit, ohne Unterbrechung oder Störung des Trägergasstromes diesem durch Verstimmen des Klassierers alle getragenen Partikel abzufiltern. Dieser Sachverhalt kann in Abbildung 5.1.2 in Sektion II und IV leicht nachvollzogen werden. Eine Unterbrechung der Gasströmung würde durch die verbundenen Druckschwankungen starke Variation der nachregelnden Haltespannung hervorrufen und die Ladungsbestimmung verhindern (durch geänderte Umgebungsbedingungen wie beispielsweise Luftfeuchtigkeit könnte eine Masseänderung des Tropfens nicht ausgeschlossen werden).

Der Aerosolstrom wird nach der Größen- und Ladungsselektion im Klassierer auf 220 ml/min reduziert (siehe Abbildung 3.2.1). Nach der anschließenden Thermalisierung (siehe Abbildung 3.1.4) gelangen der Partikelstrom in den Levitator. Ausgehend von den in Abbildung 3.2.14 gezeigten Bedingungen, wird der ortsfest gespeicherte Kollektortropfen laminar umströmt. Die Strömungsgeschwindigkeit (bei diesen Versuchen 0,77 m/s) ist dabei allerdings größer als die maximale Fallgeschwindigkeit (bei einem 89 µm Tropfen der Dichte 1,2 g/ml beträgt diese 0,33 m/s). Der Volumenstrom ist aufgrund des Regelungsumfanges der Positionskontrolle und des Paulfallen-Betriebsgerätes (siehe Abschnitt 3.1.2) bei Entladungsexperimenten begrenzt. Zwar kann der Maximalstrom von 300 ml/min problemlos durch die Haltespannung ausgeglichen werden und stabile Tropfenspeicherung im günstigen Mindestflussbereich der Aerosolmessgeräte ist jederzeit möglich, jedoch würde darunter die Messgenauigkeit des Experimentes erheblich leiden: Aufgrund der Tropfenentladung bzw. der größeren aufzubringenden elektrostatischen Haltekraft, wäre bei vollem Flusswiderstand (bei 300 ml/min) ein kleines verbleibendes Regelintervall übrig, welches durch Rauschen leicht überschritten werden kann. Die Tropfenspeicherung wäre bei einer wenige Minuten fortgeschrittenen Entladung stark verrauscht und nicht mehr gewährleistet. Der gewählte Fluss bzw. die damit verbundene Strömungsgeschwindigkeit stellt einen Kompromiss zwischen Mindestfluss der Messgeräte und gut messbarer Sammeleffizienz dar (bei geringeren Strömungsgeschwindigkeiten wäre  $\eta_c$  viel höher). Die notwendige Mindestflussmenge wird durch Zumischung gefilterter, partikelfreier Umgebungs- oder Prozessluft (siehe Abbildung 3.2.1 [D]) erreicht.

Nach Passage des Tropfens und Auffüllen auf 300 ml/min wird der Partikelstrom dem Zählgerät zugeführt. Hierbei ist es wichtig, unquantifizierbare Abscheideverluste zu minimieren, da diese der Sammeleffizienz als systematischer Fehler aufgerechnet werden. Für die Experimente mit den 29 nm großen Silikapartikeln empfiehlt sich aufgrund der hohen Anzahlkonzentration und dem ausschließlichen Vorliegen von Einfachladungen (bezüglich der Elementarladung) die Zählung über den getragenen elektrischen Strom. Dazu ist das eingesetzte TSI 3068B Elektrometer (siehe Abschnitt 3.2.2.3) gut geeignet. Der ebenfalls verwendbare Kondensationskeimzähler (CPC) kann diese Anzahldichte zwar verarbeiten, jedoch sind aufgrund der Menge und unüblichen Ladungsverteilung Abstoßungseffekte zwischen den Partikeln und damit verbundene Strahlaufweitung während der Zählung zu befürchten. Das Elektrometer stellt einen Referenzstandard dar und wird für dieses Experiment als Mittel erster Wahl betrachtet. Unter Kenntnis der auf jedem Partikel getragenen Elementarladung kann der gemessene elektrische Strom nach Gleichung 3.2.6 bei bekanntem Trägergasfluss in eine Partikelkonzentration umgerechnet werden. Die Zumischung partikelfreien Trägergases wird dabei anteilig berücksichtigt.

Bezüglich des Kollektortropfens wird wie bereits erwähnt verfahren. Ein etwa 90 µm großer (negativ geladener) Schwefelsäuretropfen wird in den kalten Levitator injiziert, gefangen und durch die automatische Positionskontrolle fixiert und überwacht. Während der nun folgenden Entladung wird durch das Messprogramm (ebenfalls in LABVIEW programmiert) die jeweils notwendige Haltespannung protokolliert. Über den steuernden Personal-

<sup>5</sup>In diesem Fall wurde ein verkürzter TSI 3085 DMA mit Flussbedingungen für Partikel unter 65 nm eingesetzt. Die Funktionsweise ist analog dem breitbandigen, langen 3081 Modell.

computer werden dabei die Versorgungsspannung nachgeregelt (vergleiche Abschnitt 3.1.2), das Elektrometer, die Trägergas-Flussmessung<sup>6</sup> und die Temperaturüberwachung ausgelesen, sowie alle Messwerte zusammengeführt und in einem Protokoll abgespeichert.

Zur Überprüfung auf Fremdpartikeleinträge und Einflussnahme des Trägergasstromes wird regelmäßig eine Vergleichsmessung ohne Aerosolpartikel durchgeführt. Dies kann während des Messbetriebes in Intervallen problemlos realisiert werden. Abbildung 5.1.2 [II und IV] zeigt dieses Verfahren, die Tropfenentladung setzt in Abwesenheit der Partikel aus. Das zählende Elektrometer ist währenddessen weiter aktiviert, um Fehlerquellen anzuzeigen.

Die Tropfengröße wird für die Entladungsexperimente mittels Streulichtanalyse und dem Millikan-Verfahren vermessen (siehe Abschnitt 3.1.6). Die zweitgenannte Methode besitzt dabei den Vorteil, bei unbekannter Brechzahl des Mediums und auch bei starken Tropfenbewegungen (keine scharfen Abbildungen möglich) hinreichend zu funktionieren. In der Realität ergänzten sich beide Verfahren.

Die Tropfenladung zum Startzeitpunkt wird nach Gleichung 3.1.2 ermittelt<sup>7</sup>. Während einer 60 minütigen Exposition deponierten  $2,1 \cdot 10^6$  SiO<sub>2</sub>-Aerosolpartikel auf dem Tropfen, der Massezuwachs (58 pg) ist dabei fast vier Größenordnungen (0,15 ‰) geringer als die Tropfenmasse (0,4 µg)! Wegen des marginalen Massezuwachses und der stabilen Tropfengröße kann die protokollierte Haltespannung nach Gleichung 3.1.2 als direktes Maß der Tropfenladung, wie folgend dargestellt, ausgewertet werden.

## Auswertung

Für die Auswertung gehe ich von einer Gleichverteilung der Aerosolpartikel über den eingenommenen Flussquerschnitt aus. Durch die Möglichkeit der indirekten Zählung impaktierter Teilchen mittels der gemessenen Tropfenentladung, kann über die bekannte Konzentration im Flussquerschnitt die Sammeleffizienz nach Gleichung 5.1.1 bestimmt werden. Dabei wird einmal (beim Sammeln) die effektive Fläche  $A_{eff}$  im Verhältnis zur durchfluteten Gesamtfläche (repräsentiert in der Partikelkonzentration bzw. -fluss)  $A_v$  betrachtet, um  $A_{eff}$  aus der alternativ bestimmten Partikelabscheidung zu bestimmen. Im zweiten Schritt wird über die bekannte geometrische Querschnittsfläche  $A_d$  die Sammeleffizienz als Vergleichsparameter bestimmt. Aufgrund der Teilchenerhaltung und vernachlässigbarer bzw. quantifizierbarer Verluste kann das Verhältnis der Partikelflussraten in den Levitator und zum Tropfen über die Partikelkonzentrationen in den entsprechenden Wirkungsquerschnitten auf die geometrischen Flächenverhältnisse – die Sammeleffizienz – zurückgeführt werden. Es gilt für die Partikelflussraten:

$$\dot{n}_g = \dot{n}_Z + \dot{n}_d + \dot{n}_\Delta \quad (5.1.5)$$

mit der Gesamtpartikelflussrate der Quelle (hier am Levitatoreingang)  $\dot{n}_g$ , der Aerosolflussrate zum Partikelzähler  $\dot{n}_Z$ , der Partikelflussrate auf die Tropfenoberfläche  $\dot{n}_d$  und den Partikelverlusten  $\dot{n}_\Delta$ . Die Partikelverluste zwischen Expositionsbereich und Messung betragen gemäß Abschnitt 3.2.3 6 % und sind in der generellen Unsicherheit der Partikelzählung enthalten. Sie werden für die weitere Betrachtung dem gezählten Strom  $\dot{n}_Z$  aufgeschlagen. Weiterhin wird das Verhältnis vom Gesamtpartikelfluss in den Levitator  $\dot{n}_g$  zum Partikelfluss auf den Tropfen  $\dot{n}_d$  durch das Verhältnis von Querschnittsfläche des Gesamtflusses  $A_v$  zur effektiv sammelnden Fläche  $A_{eff}$  beschrieben:

$$\frac{\dot{n}_g}{\dot{n}_d} = \frac{A_v}{A_{eff}} \quad (5.1.6)$$

<sup>6</sup>Im Messbetrieb sind dazu TSI 4140 Massenflussmessgeräte in partikelunkritischen Leitungsabschnitten aktiv (vergleiche Abbildung 3.2.1).

<sup>7</sup>Unter Flussbedingungen kann auch Gleichung 3.1.4 mit den jeweiligen Komponenten (siehe dort im Text) angesetzt werden.



Hierbei kann  $A_{eff}$  durch die gesuchte Sammeleffizienz  $\eta_c$  und die bekannte geometrische Tropfenquerschnittsfläche  $A_d$  gemäß Gleichung 5.1.1 substituiert werden. Die Zusammenführung von Gleichung 5.1.5, 5.1.6 und 5.1.1 ergibt für die Sammeleffizienz  $\eta_c$  eines geladenen Tropfens gegenüber Partikeln in einem charakterisierten Strom:

$$\eta_c = \frac{A_v}{A_d} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\dot{n}_Z}{\dot{n}_d} + 1\right)} = \frac{d_v^2}{D_d^2 \left(\frac{\dot{n}_Z}{\dot{n}_d} + 1\right)} \quad (5.1.7)$$

Dabei ist die Tropfengröße  $D_d$  aus den in Abschnitt 3.1.6 beschriebenen Verfahren bekannt. Der Durchmesser der radialsymmetrischen Partikelströmung  $d_v$  ist aus der in Abschnitt 3.2.3.2 gezeigten Simulation zu 5,4 mm bestimmt (vergleiche Abbildung 3.2.15). Die Partikelflussrate aus dem System  $\dot{n}_Z$  wird durch ein Zählgerät überwacht. Einzige unbekannte Größe in Gleichung 5.1.7 ist der Strom an Aerosolpartikeln zur Tropfenoberfläche  $\dot{n}_d$ . In der hier vorgestellten ersten Möglichkeit wird dieser Depositionsteil unabhängig, durch seine Wirkung auf die spezifische Tropfenladung, bestimmt.

Unter Verwendung der automatischen Höhenkontrollregelung (Abschnitt 3.1.2) wird die Tropfenladung bzw. -entladung als Funktion der Zeit protokolliert. Messgröße ist dabei die Gleichspannung  $U_\Phi$  welche notwendig ist, den Tropfen in einem Fluss, bei gleichzeitiger variierender spezifischer Ladung, ortsfest (in Flussrichtung) zu stabilisieren. Durch die Impaktion gegenpolig geladener Aerosolpartikel der Menge  $n_d$  nimmt einerseits die Nettoladung ab und andererseits die Tropfenmasse zu. Diese zeitlich konstante Änderung der spezifischen Ladung (der Massezuwachs ist marginal und kann vernachlässigt werden, siehe oben) wird unter Verwendung von Gleichung 3.1.2 in die Anzahl deponierter Ladungen  $n_d$  umgerechnet:

$$\frac{\Delta q_d(t)}{\Delta t} = \dot{n}_d \cdot e = \frac{n_d(t) \cdot e}{\Delta t} \quad (5.1.8)$$

Aus der in Gleichung 5.1.8 gezeigten Beziehung ist es möglich, den über die Haltespannungsänderung direkt gemessenen Ladungsverlust  $\Delta q_d$  in die in gleichem Zeitintervall  $\Delta t$  deponierte Partikelanzahl  $n_d$  umzurechnen. Damit ist der Partikelfluss zur Tropfenoberfläche aus einer Messgröße bestimmt. Gleichung 5.1.7 ist somit lösbar. Für eine Anpassung der gemessenen Rohdaten ist der umgekehrte Weg sinnvoll: Gleichung 5.1.7 wird nach  $\dot{n}_d$  umgestellt und in Gleichung 5.1.8 substituiert. Die resultierende Formulierung beschreibt die Ladungsänderung als Funktion der Messgrößen – einzige Unbekannte, und damit Anpassungsparameter, ist die Sammeleffizienz  $\eta_c$ . Mit diesem Weg ist es möglich, auch nicht streng monotone Entladungskurven zu jedem Zeitpunkt anzupassen. In Abbildung 5.1.2 ist dieses Verfahren demonstriert (schwarze Kurve). Dabei ist es unerheblich, dass die Entladung nur in den Sektionen I und III stattgefunden hat. Die Auswertung liefert für den gezeigten Fall gegenüber einem 0,77 m/s schnellen 29 nm-Silika-Aerosolstrom eine Sammeleffizienz von 8,8.

Das vorgestellte Verfahren der Ladungsvermessung über längere Zeiträume (hier: vieler Stunden, bis Tage) wurde auch dazu benutzt um mögliche Entladungen durch andere Effekte zu quantifizieren. Bei sensibler Vermessung der Tropfenladung kann sich diese durch extern verursachte Ladungsträger verändern. In den Arbeiten von Ward et al. [1989]; Ward und Davis [1990]; Jarzembki und Tankosic [2005] werden detektierbare Entladungen in Paulfallen aufgrund radioaktiver Hintergrundstrahlung bis zu wenigen *Pikocurie*<sup>8</sup> beschrieben. Dieses Verhalten wurde in Langzeitmessreihen mit geladenen, unverdunstbaren Glaskugeln mit dem beschriebenen Aufbau ebenfalls untersucht. Die publizierten Entladungsraten werden dabei nicht reproduziert, obwohl mehrere radioaktive Quellen im Labor eine Hintergrundstrahlung derselben Größenordnung hervorrufen<sup>9</sup>. Die Abschirmung des Fallengehäuses gegenüber ionisierender Strahlung wird daher als hinreichend eingeschätzt. Raumladungswolken im Fallenninneren, hervorgerufen durch hochenergetische kosmische

<sup>8</sup>Mit einer Ionisationsenergie zwischen 49 keV und 158 keV

<sup>9</sup>Im größeren Energieintervall von 60 keV bis 1,3 MeV, Angaben durch Werksstrahlenschutz

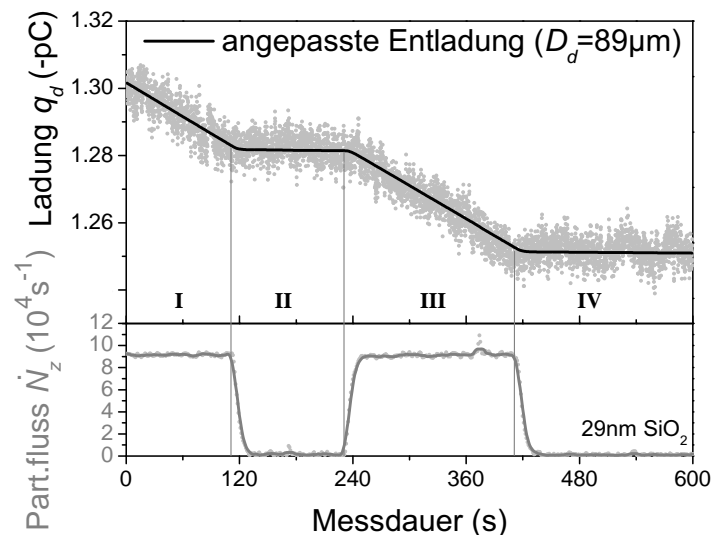


Abbildung 5.1.2: Entladung eines Tropfens (obere Kurve) in einem Aerosolstrom einfach gegenpolig geladener  $\text{SiO}_2$ -Partikel (untere Kurve) durch Deposition. Den oben gezeigten Rohdaten wurde eine Entladungskurve unter Verwendung des dargestellten Partikelflusses, mit der Sammeleffizienz  $\eta_c=8,8$  als einzigem freien Parameter, eingepasst (schwarze Linie). Abbildung adaptiert von [Rzesanke et al., 2013].

Strahlen konnten zu keiner Zeit nachgewiesen werden. Sollten diese Effekte (sporadisch!) auftreten, scheinen die erzeugten Ladungsträger durch die Fallfelder abgelenkt zu werden und der vorsorglich negativ geladene Tropfen ihnen gegenüber eine kleine Sammeleffizienz zu besitzen. Aufgrund der negativen Ergebnisse der Untersuchungen zu diesem Sachverhalt wird ein Einfluss ionisierender Strahlung aus der Umgebung vernachlässigt.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Vermessung der Sammeleffizienz kann erfolgreich mit einem Modellsystem vorgenommen werden. Für den gezeigten Fall wurde ein Wert von 8,8 bestimmt. Dieser Wert bestätigt, dass das elektrische Feld eines geladenen Wolkentropfens den effektiven Sammelquerschnitt gegenüber dem geometrischen enorm vergrößert. Dabei ist zu beachten, dass die Experimente mit einer Strömungsgeschwindigkeit größer der des freien Falles durchgeführt wurden. Bei diesen Bedingungen ist die Transit- bzw. Wirkzeit verringert. Trägheitsimpaktion kann bei der verwendeten Aerosolgrößenklasse ausgeschlossen werden. Die ermittelte effektive Sammelfläche stellt, übertragen auf die atmosphärischen Vorgänge, somit eine Mindestgröße dar. Der  $89\ \mu\text{m}$  große Tropfen, aufgeladen mit  $-1,3\ \text{pC}$ , besitzt demnach eine Sammelfläche mit einem Durchmesser von mindestens  $263\ \mu\text{m}$ . Alle Partikel welche diese Fläche normal durchfließen, landen letztendlich auf der Tropfenoberfläche.

Ein Vergleich mit der von Kraemer und Johnstone [1955] gefundenen Gleichung 5.1.2 liefert, die experimentellen Bedingungen eingesetzt, eine Sammeleffizienz von 10,9. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass im vorliegenden Experimente die ermittelte Sammeleffizienz unterschätzt wird. Diese Abweichung ist mit den Annahmen und Fehlerquellen, besonders die Partikelkonzentration betreffend, erklärbar. Im Rahmen der Messunsicherheiten (für eine Fehlerdiskussion siehe bei den jeweiligen Methoden und unten) liegen die beiden Werte sehr dicht beieinander. Dhariwal et al. [1993] dokumentiert ebenfalls unaufgeklärte Abweichungen von 20% zur theoretischen Beschreibung durch Gleichung 5.1.2. Ein Einfluss turbulenter Mikrowirbel als Erklärung der Abweichung, wie in Wang et al. [2010] beschrieben, kann nicht ausgeschlossen, aber auch nicht verifiziert werden. Bei kleinen Partikelgrößen ist mit verstärkten Diffusionsverlusten zu rechnen, sodass die gezählte Aerosolkonzentration um die Abweichung unterschätzt worden sein kann. Für die folgenden

Experimente ist daher eine erhöhte Unsicherheit der Partikelzähler in Betracht zu ziehen.

Die in dem alternativen Fallenexperiment von Dhariwal et al. [1993] gemessenen Beziehungen werden bestätigt, ebenso wie die mögliche Abweichung zur Theorie von bis zu 20 %. Gleichzeitig können die dort untersuchten Bedingungen hinsichtlich Tropfengröße und -ladung sowie Flussgeschwindigkeit erheblich erweitert werden. Für die in Abschnitt 5.2 beschriebenen Kontaktnukleationsexperimente ist diese Bestätigung und damit die Anwendbarkeit der Sammeleffizienzberechnung, essenziell. Als Begleitergebnis der Qualitätskontrolle werden die Entladungsraten aus Jarzemski und Tankosic [2005], aufgrund natürlich vorkommender ionisierender Strahlung, trotz bis zu fünffach erhöhter Hintergrundaktivität im Labor, *nicht* bestätigt.

### 5.1.2.2 Validierung von Berechnungen durch Trajektorienbeobachtung

Im zweiten Verfahren zur Bestimmung der Sammeleffizienz werden visuell beobachtete Partikelbahnen durch eine Simulation nachgezeichnet. Ist das numerische Verfahren bestätigt, kann damit die Sammeleffizienz komfortabel aus den experimentellen Bedingungen über Bestimmung der Grenztrajektorie berechnet werden. Die Grenztrajektorie ist definiert als die äußerst mögliche Bahn eines Partikels, welche zur Impaktion dieses auf einer Kollektoroberfläche führt. Diese äußersten Bahnen<sup>10</sup> beschreiben die Grenze der effektiven Sammelfläche und sind daher wichtige Kenngrößen. In Abbildung 5.1.1 ist dieser Sachverhalt im Teilbild links unten zu erkennen: die letzte grüne Linie am Übergang zu den roten Bahnen repräsentiert die Grenztrajektorie.

### Durchführung

Im Rahmen von Experimenten mit der Bildaufzeichnung schneller Prozesse an Wolkentropfen konnte das Sammelverhalten gegenüber Aerosolen im Film festgehalten und ausgewertet werden. Dazu war die Mikroskopkamera der Schattenbildvermessung (siehe 3.1.6.1) durch eine Hochgeschwindigkeits-CCD-Kamera (VISION RESEARCH, Phantom v710) ausgetauscht worden. Mit dieser Kamera ist es weiterhin möglich, die Tropfengröße aus einem Standbild bei bekanntem Abbildungsmaßstab zu vermessen. Zusätzlich können Depositionsvorgänge visuell auflösbarer Aerosolpartikel in hoher Zeitauflösung sichtbar gemacht werden. Dazu wird ein levitierter Wolkentropfen wiederum einem Aerosolstrom ausgesetzt. Die Schwebeteilchen sind in diesem Fall wesentlich größer als im vorhergehend beschriebenen. Aufgrund des qualitativen Charakter dieses Experimentes ist eine umfassende Charakterisierung der Partikel nicht notwendig. Die Apparatur wurde zur Verminderung der Tropfenevaporation auf  $-9,8\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Dadurch werden realistische Umgebungsbedingungen bezüglich dieses Vorganges in der Troposphäre geschaffen. Nachgebildet wird ein typischer Vorgang innerhalb klassischer Mischwolken [Pruppacher und Klett, 1997].

Für die Durchführung wird am oberen Levitatorausgang ein Stück Trockeneis ( $\text{CO}_2$ ) eingebracht. Ein Wassertropfen ist bereits in die Falle injiziert und ortsfest gespeichert. Aufgrund der örtlichen Abkühlung durch das sublimierende Kohlendioxid-Eis entsteht ein feiner Nebel aus nukleierten Tröpfchen der Umgebungsfeuchte (siehe Abschnitt 2). Eine eindeutige Identifikation des Aggregatzustandes kann schwerlich vorgenommen werden, aufgrund der Umgebungstemperatur ist jedoch vom Gefrieren des Tröpfchenaerosols auszugehen<sup>11</sup>. Dieses Eisaerosol sinkt nun aufgrund des Dichteunterschiedes des abweichend temperierten Umgebungsgases (*Konvektion*) am Tropfen vorbei. Der Vorgang wird mit einer Aufnahme Frequenz von 25 kHz und einer Belichtungszeit von 10  $\mu\text{s}$  bei einer Bildgröße von 256x128 Bildpunkten abgefilmt. Aus den Bildaufnahmen werden die Koordinaten ausgewählter Partikel entnommen und zu Trajektorien zusammengesetzt. Über die Zeitinformation der Einzelbildfolgen kann die Fallgeschwindigkeit ermittelt werden.

<sup>10</sup>Im vorliegenden symmetrischen Fall einer Sphäre in einer Rohrströmung existiert genau eine Grenzbahn.

<sup>11</sup> $\text{CO}_2$ -Trockeneis sublimiert bei  $-78,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  sodass die Temperatur der Kondensationszone weit unter der Umgebungstemperatur von  $-9,8\text{ }^{\circ}\text{C}$  liegt

Nach Impaktion der Eispartikel ist, bedingt durch den idealen Eiskeimcharakter, oft (aber nicht immer oder stark verzögert) das Gefrieren des unterkühlten Kollektortropfens zu verzeichnen.

Aufgrund der zufälligen Formierung der Aerosolpartikel ist deren Ladungszustand unbekannt. Für die Einstellung einer mittleren, atmosphärischen Ladungsverteilung sind die Umgebungsbedingungen und Zeiträume unzureichend. Es können somit geladene und elektrisch neutrale Schwebeteilchen den Tropfen passieren. Beide Klassen wurden observiert und der Auswertung zugeführt. Mit großer Unsicherheit ist bei diesem Verfahren die Partikelgröße behaftet. Wie sich jedoch durch die Validationsrechnung zeigt, kann nur jeweils ein sinnvoller Parametersatz die Beobachtungen nachzeichnen. Insgesamt wurden 73 Partikeltrajektorien ausgewertet.

### Auswertung

Für die Auswertung seitens des Experimentes kommt die maßstabsgerechte Bildvermessung zur Anwendung. Damit werden große Partikel mit Durchmessern von mindestens 1  $\mu\text{m}$  erkannt. Die Methode beschränkt sich daher auf wesentlich größere Aerosole als in der in Abschnitt 5.1.2.1 diskutierten und erweitert damit die Gültigkeitsgrenzen der Untersuchungen.

In Abbildung 5.1.3 ist als Bildhintergrund eine Einzelaufnahme aus einem Hochgeschwindigkeitsfilm zu sehen. Von links strömt hierbei die Wolke von Eispartikeln mit einer mittleren Geschwindigkeit von 0,015 m/s auf den Tropfen zu. Die sichtbaren, fokussiert abgebildeten Partikel können dabei im Schattenbildverfahren vermessen werden. Die beschränkte Sichtbarkeit und Belichtung weniger Pixel ermöglicht nur eine mittlere Größenangabe von ca. 2  $\mu\text{m}$ . Für vier Fälle sind in der Abbildung 5.1.3 die extrahierten Trajektorien anhand der einzeln entnommenen Wegpunkte (eingezeichnete Kästchen) dargestellt. Für das Partikel mit der blau hinterlegten Bahn konnte bereits aus der Filmbetrachtung eine Nettoladung geschlussfolgert werden. Dieses Teilchen wird, obwohl größer, aus einer entfernteren Distanz als beispielsweise das mit der rosa hinterlegten Bahn auf den Tropfen gelenkt. Dabei ändert es seine Geschwindigkeit dahingehend, dass es mit fortschreitender Annäherung deutlich sichtbar beschleunigt wird. Das kleinere „rosa Teilchen“ passiert den Tropfen hingegen, nur durch das Strömungsfeld beeinflusst, in einem geringeren Abstand. Die laminare Umströmung (Bildmitte, unten) kann dabei in guter Übereinstimmung mit dem Stokes-Gesetz (und damit für ungeladene Partikel) nachgezeichnet werden.

Zur Beschreibung der vermessenen Trajektorien wird ein Simulationsprogramm bemüht. Wie bereits in Abschnitt 2.5.4 angedeutet und in Abbildung 5.1.1 demonstriert, ist es mit einem entwickelten LABVIEW-Programm möglich, das Sammelverhalten geladener Tropfen zu simulieren. Dieses Verfahren ist in Kraemer und Johnstone [1955] erstmalig dokumentiert. Aufgrund der Beobachtung (Kästchen der rosa Linie in Abbildung 5.1.3) und vielfältiger Dokumentation in der Fachliteratur erscheint es notwendig, die elektrostatische Kraft auf influenzierte Ladungen zu berücksichtigen. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist keine *analytische* Formulierung der Sammeleffizienz mit dieser Berücksichtigung bekannt. Einen ausführliche Zusammenfassung semiempirischer Beschreibungen findet sich bei Dhariwal et al. [1993], eine aktuelle Formulierung des induzierten Dipolmoments zwischen atmosphärisch relevanten Tropfen und Aerosolen bei Tinsley [2000]. Im Simulationsprogramm muss daher der Beitrag der elektrischen Kraft  $F_i$  zwischen der Tropfenladung  $q_d$  und dem durch sie auf dem Eispartikel induzierten Dipolmoment berücksichtigt werden (für einen Vergleich siehe Abbildung 5.1.4, rote und schwarze Kurve):

$$\vec{F}_i = - \left( \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \right) \frac{d_p^3 q_d^2}{16\pi\epsilon_0 r^5} \cdot \vec{e}_r \quad (5.1.9)$$

, mit den Variablen für den Partikeldurchmesser  $d_p$ , die relative Dielektrizitätszahl des Partikelmaterials  $\epsilon_r$  sowie den Abstand  $r$  zwischen Tropfenmitte und Partikeloberfläche.

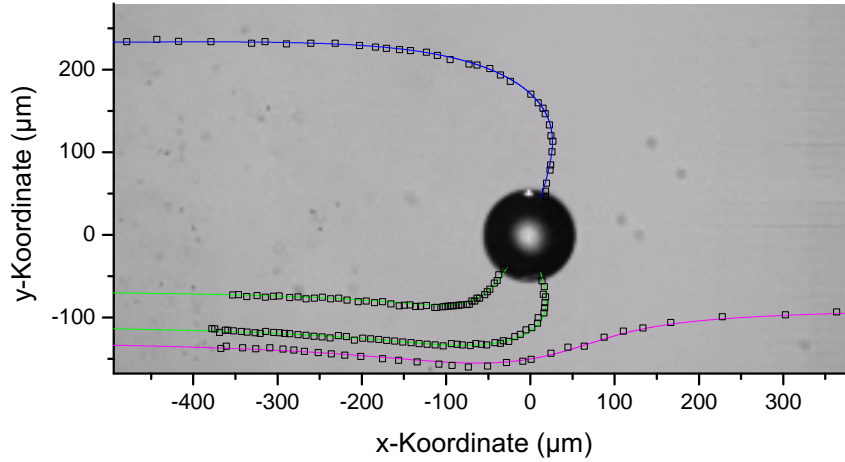


Abbildung 5.1.3: Standbild eines levitierten Wolkentropfens ( $D_d=90\ \mu\text{m}$ ,  $q_d=+1,7\ \text{pC}$ ), der von un- und schwachgeladenen Eispartikeln von links laminar angeströmt wird ( $v_\phi=0,015\ \text{m/s}$ ). Die eingezeichneten Kästchen sind visuell verfolgte und aufgezeichnete Partikelpositionen, die farbigen Linien kennzeichnen berechnete Trajektorien. Die grünen (Impakt) und rosa (Transit) Linien zeigen dabei die Bahn-Modellierung neutral geladener Partikel ( $d_p=1,7\ \mu\text{m}$ ) mit induzierter Wechselwirkung (Polarisation), die blaue Linie entspricht der Bahn eines gegenpolig geladenen Teilchens ( $d_p=2,4\ \mu\text{m}$ ,  $q_p=33e^-$ ). Erläuterungen im Text, Abbildung aus Rzesanke et al. [2013].

Der gegensätzliche Fall der Kraftwirkung aufgrund einer durch die Partikelladung auf der Tropfenoberfläche influenzierten Ladung und der elektrostatischen Abschirmung der Aerosole untereinander, wie in Kraemer und Johnstone [1955] zusätzlich beschrieben, wird wegen der ungeladenen, oder im Vergleich zum Tropfen äußerst gering geladenen, Partikel vernachlässigt.

Die Gesamtkraft  $F$  auf einen bewegten Aerosolpartikel in der Nähe eines geladenen Kollektortropfens bestimmt sich zu:

$$\vec{F} = \vec{F}_S + \vec{F}_C + \vec{F}_i \quad (5.1.10)$$

, mit der Coulombkraft  $F_C$  :

$$\vec{F}_C = -\frac{q_p q_d}{4\pi\epsilon_0 r^2} \cdot \vec{e}_r \quad (5.1.11)$$

und der Widerstandskraft<sup>12</sup>  $F_S$ :

$$\vec{F}_S = \frac{3\pi\mu D_d}{C} \cdot \vec{v}_{\Phi p} \quad (5.1.12)$$

Dabei bestimmt sich der Vektor der Relativgeschwindigkeit zwischen Trägergas und Partikel (zum Tropfen) zu  $\vec{v}_{\Phi p} = \vec{v}_\Phi - \vec{v}_p$ .

Mit der Kräftebilanz 5.1.10 ist nun eine Bewegungsgleichung des Aerosolpartikels zu formulieren. Die resultierende Differenzialgleichung wird numerisch unter Verwendung des klassischen Runge-Kutta-Verfahrens<sup>13</sup> in einem LABVIEW-Unterprogramm gelöst.

Bei bekannten Kollektortropfeneigenschaften (aus den bereits beschriebenen Verfahren erhalten:  $D_d=90\ \mu\text{m}$ ,  $q_d=+1,7\ \text{pC}$ ) und vermessener Aerosolgeschwindigkeit können nun Durchmesser-/Ladungspaare der Eispartikel iterativ gesucht werden, welche die beobach-

<sup>12</sup>Hierbei handelt es sich um die *Stokeskraft* mit der dynamischen Viskosität des Trägergases  $\mu$ , korrigiert für kleine Partikel über den *Cunninghamfaktor*  $C$ , siehe Gleichung 3.2.2 und Erklärung ebendort.

<sup>13</sup>nach CARL RUNGE (1856-1927) und MARTIN WILHELM KUTTA (1867-1944), Demonstration in Press et al. [1992]

teten Trajektorien ermöglichen. Es zeigte sich, dass diese Bahnen derart charakteristisch sind, dass im Rahmen sinnvoller Werte jeweils nur eine Kombination passgenau diese Forderung erfüllte. Zwar wären alternative Wertepaare möglich, die Ladungsquantelung und die visuelle Observation kann diese Parametervorschläge jedoch aufgrund deutlich sichtbarer Veränderung als unzutreffend ausschließen<sup>14</sup>. Diese Methode identifizierte den negativ geladenen Eispartikel in Abbildung 5.1.3 als 2,4  $\mu\text{m}$  groß und mit 33facher Elementarladung. Die Veränderung um eine Elementarladung würde in einer deutlich sichtbar abweichenden, notwendigen Größe resultieren. Die blaue Linie zeigt die so simulierte Trajektorie an. Für die anderen drei Partikel (rosa und grüne Linien) ergibt sich eine Größe von 1,7  $\mu\text{m}$  und *keine* Nettoladung. Die Attraktion der beiden grünen Partikel geschieht einzig durch Influenz. Die oben genannte zeitliche Entwicklung des untersten Partikels (rosa Linie) bestätigt dieses Ergebnis.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Beobachtungen der Impaktion mikroskopisch auflösbarer Aerosolpartikel auf einen geladenen Wolkentropfen konnte mittels eines numerischen Verfahrens zur Erzeugung von Sammeltrajektorien nachgezeichnet werden. Das beschriebene numerische Verfahren (der Vergleichbarkeit wegen ohne Influenzanteil) berechnet Sammeleffizienzen, welche die Kraemer und Johnstone [1955] angegebene analytische Gleichung 5.1.2 innerhalb eines Fehlers von 5 % nachzeichnen (siehe Abschnitt 5.1.2.1). Die Berücksichtigung der Anziehungskraft influenzierter Ladung verfeinert die Simulation (vergleiche dazu Abbildung 5.1.4). Die Wirksamkeit konnte hierfür anhand der Trajektorienrechnung für ungeladene Aerosolpartikel demonstriert werden. Simulierte Partikelbahnen stimmen mit beobachteten überein (Abbildung 5.1.3).

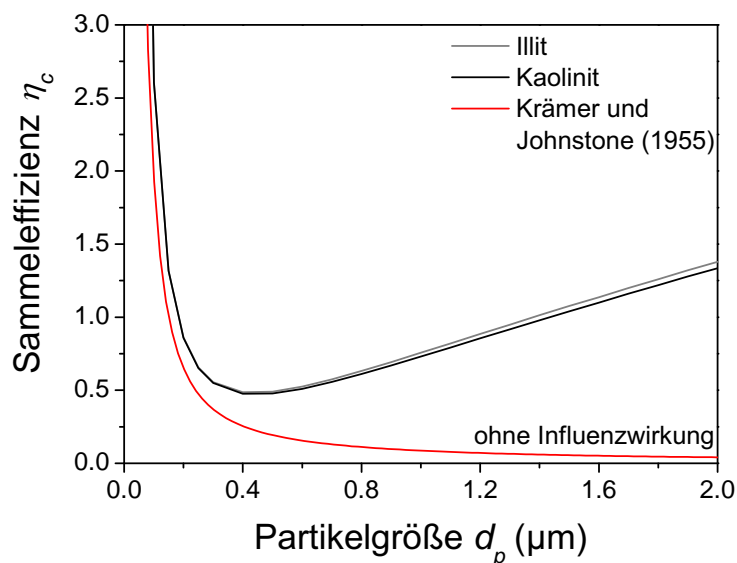


Abbildung 5.1.4: Simulation der Sammeleffizienz als Funktion der Aerosolpartikelgröße  $d_p$ . Die graue und schwarze Kurve wurden mittels der numerischen Simulation unter Berücksichtigung der Ladungsinfluenz (induziertes Dipolmoment) erzeugt. Die rote Kurve zeigt die einfachste Annahme von Trägheitsimpaktion und Coulombanziehung (Gleichung 5.1.2) nach Kraemer und Johnstone [1955]. Verwendete Eingangsgrößen sind  $D_d=70 \mu\text{m}$ ,  $q_d=-1,5 \text{ pC}$ ,  $q_p=+1e$ ,  $T_{\text{Falle}}=-30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v_r=0,65 \text{ m/s}$ ,  $\mu=15 \mu\text{Pa}\cdot\text{s}$ ,  $\epsilon_{ka0}=5,1$ ,  $\epsilon_{illit}=5,8$  und  $\lambda_{mol}=56 \text{ nm}$ .

<sup>14</sup>Für den oben festgestellten Partikelgrößenbereich um 2  $\mu\text{m}$  erfüllen bei Änderung um eine Elementarladung entweder unsichtbar kleine oder deutlich wahrnehmbar größere Teilchen die vermessene Bahn.

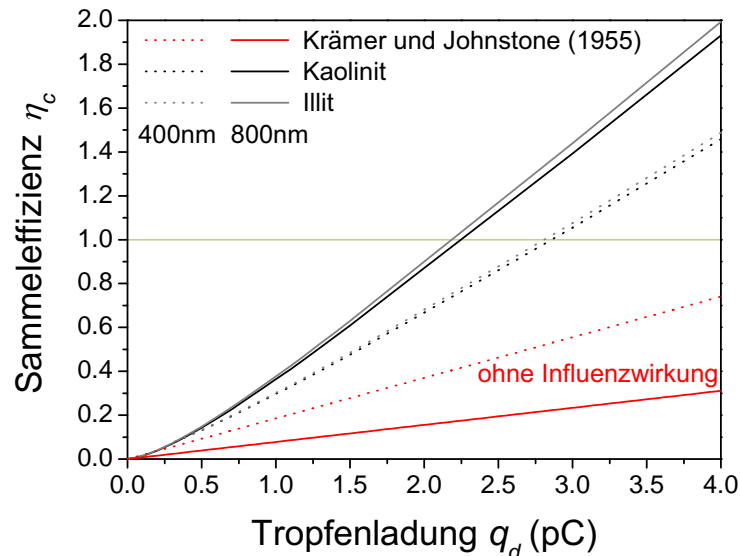


Abbildung 5.1.5: Simulation der Sammeleffizienz als Funktion der Tropfenladung  $q_d$  gegenüber zwei Aerosolgrößen (400 nm, 800 nm). Die grau bzw. schwarz gepunkteten Graphen (400 nm) geben die untere Grenze (vgl. Abbildung 5.1.4) der Kurvenschar bei der vorherrschenden Strömungsgeschwindigkeit ( $v_r=0,65$  m/s,) und Kollektorgröße ( $D_d=70$   $\mu\text{m}$ ) an. Weitere Eingangsgrößen sind  $q_p=-1e$ ,  $T_{\text{Falle}}=-30$   $^{\circ}\text{C}$ ,  $\mu=15$   $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$ ,  $\epsilon_{\text{kao}}=5,1$ ,  $\epsilon_{\text{illit}}=5,8$  und  $\lambda_{\text{mol}}=56$  nm.

Durch die beiden Experimentgruppen konnte das entwickelte LABVIEW-Programm für den Bereich der atmosphärischen Aerosole (siehe Abbildung 2.5.2) validiert werden. Die Vertrauenswürdigkeit der Simulation eröffnet die Möglichkeit, über die Bestimmung von Grenztrajektorien die Sammeleffizienzen vorgegebener experimenteller Konfigurationen (Strömungsgeschwindigkeit, Tropfengröße, -ladung und Aerosolgröße) zu bestimmen. Besonders für die im Folgenden beschriebenen Experimente zum Kontaktgefrieren ist die Kenntnis des Partikelflusses zur Tropfenoberfläche wichtig, weil dort die Sammeleffizienz nicht direkt gemessen werden kann und für die Auswertung eine verlässliche Quelle benötigt wird. Die Abbildung 5.1.4 zeigt die ermittelte Sammeleffizienz als Funktion der Partikelgröße für die im Folgenden eingesetzten Mineralstaubproben bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,65 m/s. In Abbildung 5.1.5 sind die Ergebnisse der Simulationsrechnung als Funktion der Tropfenladung aufgetragen. Die gepunkteten Linien stellen dabei die (bei den eingestellten Bedingungen) am ungünstigsten zu sammelnde Größenklasse dar.

### 5.1.2.3 Direkte, visuelle Zählung der von einem Mikrotropfen aufgesammelten Aerosolpartikel

Zur Überprüfung der beobachteten Abweichung von berechneter und indirekt gemessener Sammeleffizienz empfiehlt sich das intuitive Verfahren der direkten (visuellen) Auszählung der auf einem levitierten Tropfen impaktierten Partikel. Es wurde eine Machbarkeitsstudie durchgeführt. Das Verfahren wird gegenwärtig in einem Folgeprojekt weiterentwickelt und zur Anwendungsreife gebracht.

#### Durchführung

Mit dem beschriebenen Experiment ist es ebenfalls möglich, levitierte Mikrotropfen vertikal aus dem Fallenzentrum zu ejizieren. Setzt man den sammelnden Tropfen einem Aerosolstrom geeigneter, kontrastreicher Partikel aus, ist es nach anschließender Bergung des Sammlers möglich, durch Analyse des Tropfenresiduums die Anzahl impaktierter Teilchen auszuzählen. Dafür wurde in den Ausgang der Aerosolleitung aus dem Levitator

(bei Position 7 in Abbildung 3.1.2) eine Schleuse für einen Probenhalter eingebaut. Nach der gewünschten Expositionsdauer des Kollektortropfens werden die Aerosolpartikel durch Verstimmen des DMAs aus dem Trägergasstrom entfernt. Anschließend wird der mit einem gereinigten Siliziumplättchen (Si-Wafer-Abschnitt) belegte Probenhalter<sup>15</sup> in die Deckelektrode des Levitators geschoben. Durch einen günstig gewählten Spannungsimpuls (Wechselfeldamplitude  $U_{AC}=0$  V und ein gegenpoliges Potenzial  $U_{DC}=50$  V) kann nun, analog dem Entfernen des Tropfens aus dem Fallenzentrum bei den automatisierten Gefrierexperimenten (Abschnitt 4.1 und 5.2), der Kollektortropfen aus dem Fallenzentrum auf das Siliziumsubstrat deponiert werden.

Nach dem Ausschleusen des Probenhalters aus dem Trägergasstrom, wird dieser in einem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Dabei verdunstet der Tropfen bis auf ein Residuum in welchem die gesammelten Aerosolpartikel identifiziert werden können.

Für die Versuche wurden Suspensionen mit Polystyrolpartikeln der Größen 200 nm und 440 nm, sowie mit 700 nm Quarzglaskügelchen, im Atomizer versprüht und durch den Klassierer von Fremdpartikeln befreit. Die Expositionsdauer wurde zwischen 30 s und 600 s variiert. Die Falltemperatur ist mit  $-31,2$  °C vergleichbar den Bedingungen der Kontaktgefrierexperimente.

### Auswertung

Die Oberfläche der mit jeweils einem Kollektortropfen belegten Siliziumplättchen werden in einem Rasterelektronenmikroskop (**E**nvironmental **S**canning **E**lectron **M**icroscope) abgebildet (exemplarisch siehe Abbildung 5.1.6). In den resultierenden Bildern werden die PSL-Partikel visuell ausgezählt und mit der nach Sammeleffizienzberechnung und Expositionsdauer erwartbaren Anzahl verglichen. Eine automatische Bilderkennung zur Identifikation der runden Partikel ist aufgrund der Verschleierungen und Kontrastverhältnisse in den Aufnahmen sowie der möglichen Agglomerate nur in Ausnahmefällen anwendbar.

Das Verfahren bestimmt die Anzahlkonzentration deponierter Aerosole direkt.

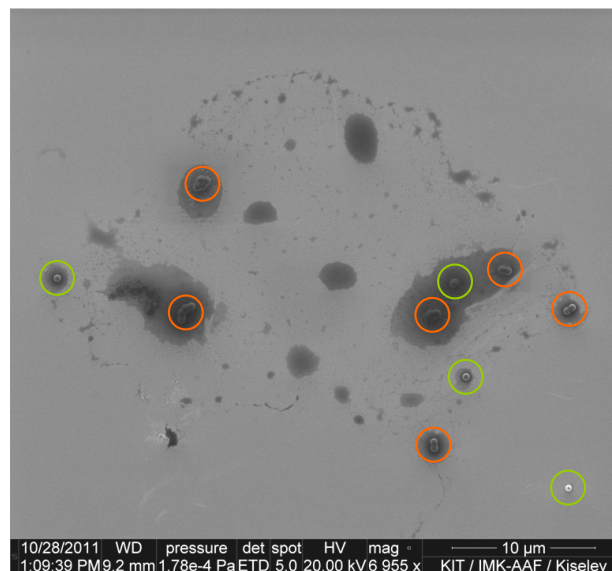


Abbildung 5.1.6: Ausschnitt einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme (ESEM) des Residuums eines *Kollektortropfens* auf einem Siliziumsubstrat. Innerhalb der verbliebenen Rückstände (graue Flecken) sind die gesammelten, 440 nm messenden Polystyrolpartikel (PSL) auszumachen. Die grünen Markierungen kennzeichnen die Monomere und die orangenen Umrundungen die Agglomerate.

<sup>15</sup>Für den Routinebetrieb ist ebenso die Verwendung von TEM-Netzchen ermöglicht.



Mögliche Fehlereinflüsse sind die Überdeckung der PSL-Partikel durch residuale Schleier (unverdunstbare Verunreinigungen des Kollektortropfens) und die nichteindeutige Zuordnung von Agglomeraten (orange Markierungen in Abbildung 5.1.6). Dieser zweite, systematische Fehler beeinflusst die ermittelbare Anzahl maßgeblich, da nicht zweifelsfrei geklärt werden kann, ob die Agglomerate im Tropfen aus gesammelten Monomeren gebildet wurden, oder ob diese bereits aufgrund eines möglichen höheren Ladungszustandes als ein großes Partikel impaktierten. Der erste Fall entspricht einer Erhöhung der Gesamtzahl um die Anzahl der enthaltenen Monomere. Der zweite Fall erhöht die Gesamtzahl um lediglich *ein* impaktiertes Partikel, dessen Sammeleffizienz aufgrund der unterschiedlichen Masse und Nettoladung (resultierend in identischer elektrischer Mobilität eines Monomers) nur bedingt mit der der Einzelpartikel vergleichbar ist.

## Ergebnisse und Diskussion

In den durchgeführten Testmessungen wurden generell mehr deponierte Partikel gezählt, als durch die Berechnung erwartet waren (vergleiche Abbildung 5.1.7). Die Abweichung beträgt dabei bis zu 100 %. Der Fehler für die Berechnung kann nicht im Rahmen der Genauigkeit der Eingangsgrößen (hauptsächlich die Abweichung des Kondensationskeimzählers CPC) erklärt werden.

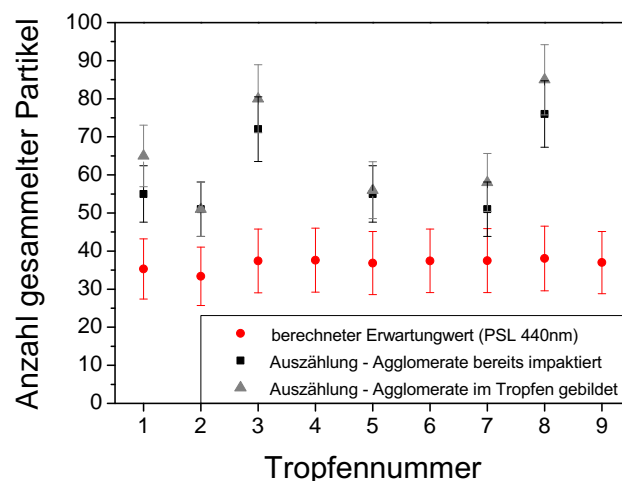


Abbildung 5.1.7: Vergleich zwischen berechneter (rot) und visuell ausgezählter Anzahl deponierter 440 nm PSL-Partikel im Residuum von Kollektortropfen. Da die Herkunft der vorgefundenen Agglomerate nicht zweifelsfrei geklärt ist, wurde als Grenzfälle einmal die Impaktion als *ein* Partikel (schwarze Datenpunkte) und andererseits die Zusammenlagerung einzelner Monomere innerhalb des Tropfens nach Impaktion (grau) angenommen.

Eine mögliche Quelle für die unerwartet mehr auf dem Tropfen deponierten PSL-Partikel kann in einem Abscheiden während des Probenhaltertransfers gefunden werden. Während dieses Vorganges ist die Sammeleffizienz des Kollektortropfens gegenüber dem im Fallenvolumen verbleibenden Aerosol aufgrund der geringen Trägergasströmung stark erhöht. Zur Verringerung dieses Einflusses empfiehlt sich eine maximal mögliche Expositionszeit, was aufgrund der fortschreitenden Verdunstung des Kollektortropfens zu anderweitigen Schwierigkeiten bezüglich der Tropfenspeicherung führt.

Aufgrund dieser Abweichungen und der Unsicherheit bezüglich des Ursprungs der agglomerierten Partikel besitzt das Verfahren gegenwärtig noch Optimierungsbedarf. Für die Kontaktgefrierexperimente hat die Missweisung weniger Auswirkung, weil dort der Tropfen zügig (ca. 10 ms, Einschussgeschwindigkeit entspricht etwa der Aerosolströmungsgeschwindigkeit) in einen schwächer konzentrierten, konstanten Partikelstrom injiziert wird.

Für eine Validierung der Sammeleffizienzberechnung wurde diese Methode der visuellen Auszählung nicht herangezogen, für einen routinierten Einsatz bei den automatischen Kontaktgefrierexperimenten scheint sie aufgrund des Aufwandes und der ungewissen Deposition gefrorener Kollektortropfen nur im Rahmen von Stichproben anwendbar oder gegenwärtig sogar ungeeignet. Ein Nachfolgeprojekt bemüht sich momentan um eine Verbesserung der Einsatzfähigkeit [erste Schritte sind bereits in Hoffmann, 2012, dokumentiert].

### 5.1.3 Diskussion

Die experimentelle Bestimmung der Sammeleffizienz geladener Wolkentropfen gegenüber Aerosolpartikeln unterschiedlicher Größe bestätigte Simulationsrechnungen und frühere Experimente. Die Besonderheit hier ist, dass unter realistischen atmosphärischen Bedingungen gearbeitet wurde. Ein vergleichbares Fallenexperiment von Dhariwal et al. [1993] verwendete ein weit abstrahiertes Modellsystem mit Dioctylphthalat (DOP) als Tropfen- und Aerosolsubstanz. In jener Veröffentlichung wurde weiterhin bei Raumtemperatur und wesentlich geringeren Flussgeschwindigkeiten von 0,06 m/s für vergleichbare Tropfengrößen gearbeitet. Daher konnten deutlich höhere Sammeleffizienzen beobachtet werden.

Im, in Abbildung 5.1.8 gezeigten, Vergleich zu anderen Experimenten dieser Fragestellung, ist die Abdeckungsbreite der mit dem entwickelten System einsetzbaren Aerosolgrößen zu erkennen. Weiterhin ist der Abbildung zu entnehmen, dass mit den hier vorgestellten Experimenten eine Beobachtungslücke durch Laboruntersuchungen geschlossen werden konnte. Der im vorhergehenden Abschnitt diskutierte Messpunkt für die Sammlung 29 nm großer Schwebeteilchen durch einen 89  $\mu\text{m}$  großen Tropfen (vergleiche Abbildung 5.1.2), stellt im Vergleich mit anderen Laborexperimenten eine neue Qualität dar! Grund dafür ist die auf das vorgestellte Modellsystem neu angewandte Methode der Entladungsmessung eines levitierten Tropfens durch geladene Aerosolpartikel, ohne nennenswerten Masse- und Volumeneintrag.

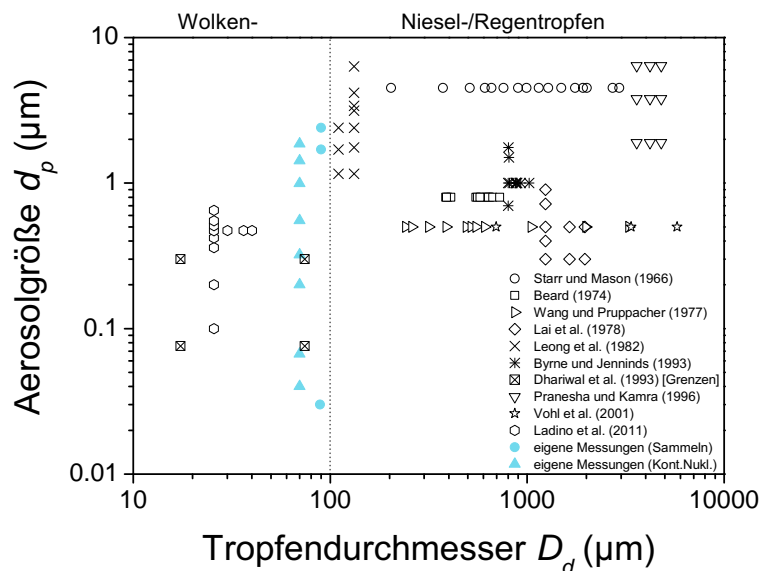


Abbildung 5.1.8: Überblick ausgewählter Versuchsreihen (unterschiedlicher Methodik) zur Bestimmung der Sammeleffizienzen von Tropfen gegenüber Aerosolpartikeln. Eigene Messungen werden durch blaue Kreise (Entladungsmessungen) und blaue Dreiecke (Kontakt nukleationsexperimente) repräsentiert. Die gepunktete Linie trennt per definitionem die Wolken- von den Niesel- und Regentropfen [nach Warnecke, 1997]. Zusammenstellung adaptiert von Ladino et al. [2011a].

Gegenüber den Postulaten und Berechnungen von BRIAN TINSLEY konnte weitestgehend Übereinstimmung und Bestätigung erzielt werden. Für eine Validierung seiner Modelle bei geringsten Tropfenladungen von wenigen Elementarladungen, kann keine Aussage getroffen werden, weil dieser Ladungsbereich mit dem aufgebauten System nicht erschließbar ist.

Eine Besonderheit der aktuellen Untersuchung sind die experimentellen Bedingungen innerhalb der sogenannten *Greenfield-Lücke*, einem Bereich geringer Sammeleffizienz gegenüber atmosphärischen Aerosolen [Greenfield, 1957]. Dieser Größenbereich von etwa 0,1 bis 2  $\mu\text{m}$  zeichnet sich durch geringe Diffusionsabscheidung und noch nicht ausreichende Sedimentationsbewegung der Partikel aus (vergleiche Abbildung 5.1.4). Die Gesamtwirksamkeit der verschiedenen Wechselwirkungsmechanismen ist in diesem Bereich minimal<sup>16</sup>. Dominanter Koagulationsmechanismus ist dabei die elektrostatische Anziehung [Wang und Pruppacher, 1977; Wang et al., 1978; Tinsley et al., 2001], welche in den durchgeführten Experimente (inklusive der folgend beschriebenen) genau diese Lücke schließt.

Eine mögliche troposphärische Auswirkung der solaren Modulation des globalen elektrischen Stromkreises auf die hier demonstrierte Erhöhung der Sammeleffizienz von geladenen Wolkentropfen gegenüber Aerosolpartikeln scheint nicht nur vorstellbar, sondern wahrscheinlich! Große Bedeutung für die Entwicklung von Wolken erlangt dieser Sammelmechanismus, wenn man Folgeeffekte wie Nukleation, Fremdstoffeintrag und Massenzuwachs berücksichtigt. Vorstellbar ist zum Beispiel, dass aufgrund der elektrostatischen Anziehung vermehrt heterogene Nukleationskeime dem Tropfen zugeführt werden. Diese müssen nicht unbedingt im Augenblick des Auftreffens wirken, wie im folgenden Experiment beschrieben, sondern können sich ebenso im Tropfenvolumen ansammeln und erst später bei fortschreitender Abkühlung aufgrund konvektiver Hebung als Immersionskeime zur Vereisung der Wolke führen. Ebenso könnte ein vermehrter Eintrag chemischer Verunreinigungen (z.B. Salze, kondensierbare organische Verbindungen) die mikrophysikalischen Eigenschaften (z.B. Dampfdruck- und Gefrierpunktabenkung) der Wolkentropfen massiv beeinflussen. Durch das gesteigerte Angebot an Edukten wären auch verstärkt ablaufende nasschemische Reaktionen im Tropfenvolumen denkbar. Man kann ebenfalls davon ausgehen, dass bereits wirksame Mechanismen abgeschwächt werden. Eine solare Modulation des Ladungszustandes atmosphärischer Partikel verbreitert daher die Intervallgrenzen, in denen mikrophysikalische Vorgänge real ablaufen können.

---

<sup>16</sup>In STANLEY GREENFIELDS Veröffentlichung werden Tropfen- und Partikelladungen aufgrund der Randbedingungen (nach massiver Freisetzung von Radioaktivität hochgradig ionisierte, auf Aerosolladungen neutralisierend wirkende Umgebung) als unwirksam betrachtet.

## 5.2 Kontaktgefrieren unterkühlter Tropfen an aufgesammelten Partikeln

Im folgenden, zweiten Teil dieses Kapitels wird anhand von Laborexperimenten die möglicherweise verstärkte Eispartikelbildung in elektrifizierten Mischwolken [Tripathi und Harrison, 2002] demonstriert. Dabei wirken zwei fundamentale Mechanismen der Wolkenmikrophysik zusammen: Die Auswaschung von Aerosolpartikeln durch Wolkentropfen<sup>17</sup> (*scavenging*) und die Fähigkeit der adsorbierten Partikel, den unterkühlten Sammlertropfen als Gefrierkeime zu dienen (*heterogene Eisnukleation*). Durch die im vorangehenden Abschnitt nachgewiesene Ladungsabhängigkeit und die gültige Validierung einer numerischen Quantifikation, kann die mittlere Kollisionsrate von Aerosolen auf die Tropfenoberfläche  $\bar{n}_d$  aus Messgrößen berechnet werden.

### 5.2.1 Vorbetrachtungen

Nach gängiger Meinung dominiert die heterogene Nukleation das Gefrieren von Wolkentropfen in den unteren, partikelreichen Luftschichten [Young, 1974; Cantrell und Heymsfield, 2005]. Dabei wirken vielfältige Keime unterschiedlichster Zusammensetzung und Kombinationen derer (siehe Abschnitt 2.5 [Mineralstäube]). Im Folgenden soll der Einfluss mineralischer Partikel auf die Nukleationswahrscheinlichkeit untersucht werden. Dabei kommen wegen der Zusammensetzung äolischer Mineralstäube ausgewählte Substanzen als heterogene Gefrierkeime in Betracht [Claquin et al., 1999]. Diese unterscheiden sich teilweise erheblich in ihren Eiskeimeffizienzen [Deshler und Vali, 1992]. Daher sind nur für einige wenige Substanzen und charakterisierte Gemische<sup>18</sup> Literaturwerte bekannt [Mason und Maybank, 1958; Kumai, 1961; Zimmermann et al., 2008]. Weiterhin variieren selbst innerhalb einer Substanz aufgrund von geografischem Vorkommen, Zusammensetzung, Freisetzung und Verweildauer in der Atmosphäre die Eigenschaften [Field et al., 2006; Cziczo et al., 2009; Broadley et al., 2012]. Vergleiche unterschiedlicher experimenteller Techniken sind aus diesem Grund oft nur mit definierten Surrogaten möglich.

Augenscheinlich großes Interesse innerhalb der natürlichen Quellen wird den Mineralstäuben, insbesondere den Tonmineralien und dessen Vertreter Kaolinit, entgegengebracht. Dies ist mit dem dominanten globalen Masseneintrag zu begründen (vergleiche Grafik 2.5.1). Es existieren Untersuchungen zu verschiedenen heterogenen Eisnukleationsmechanismen an Mineralstäuben (siehe Abschnitt 2.4). Einen umfangreichen Einblick dazu geben Hoose und Möhler [2012] in ihrer Literaturübersicht. Von Schaller und Fukuta [1979]; Möhler et al. [2006]; Eastwood et al. [2008]; Welti et al. [2009]; Koehler et al. [2010]; Wheeler und Bertram [2012] wurde das Depositionsgefrieren an mineralischen Keimen untersucht. Messungen zur Immersionsgefrierereffizienz finden sich in den Arbeiten von Rau [1950]; Mason und Maybank [1958]; Hoffer [1961]; Pitter und Pruppacher [1973]; Marcolli et al. [2007]; Lüönd et al. [2010]; Broadley et al. [2012]. In eigenen Arbeiten wurden dazu *Arizona Test Dust* sowie zwei verschiedene Proben äolischer Stäube aus der Sahara angewendet. Beim Immersionsgefrieren ist die Charakterisierung des eingeschlossenen Keims (vergleiche Abbildung 2.4.1 [2c]) eine außerordentliche Herausforderung [Diehl und Wurzler, 2004]. Die verwendeten experimentellen Techniken umfassen dabei praktisch alle in der Wolkenphysik eingesetzten Verfahren. Die Experimente von Shaw et al. [2005] vergleichen (am Beispiel verglaster Vulkanaschepartikel) direkt Immersions- mit Kontaktgefrieren, wobei letzteres im untersuchten Fall bereits 5 K wärmer als das Immersionsgefrieren wirkt. Ein ähnlicher Vergleich wurde bereits 1959 durch WALTER RAU vorgenommen, wobei es sich bei den Probensubstanzen um Mineralstaubgemische und zermahlene Gesteine (hauptsächlich der

<sup>17</sup>Wolkentropfen sind per definitionem ebenfalls Aerosole. Die Formulierung soll hier den Größenunterschied von zwei bei drei Größenordnungen verdeutlichen.

<sup>18</sup>Wegen begrenzter Verfügbarkeit natürlicher Proben wird hierbei häufig auf großtechnisch aufbereitete Substanzen zu Vergleichszwecken zurückgegriffen. Prominenter Vertreter ist dabei der ARIZONA ROAD/TEST DUST (ATD), siehe Abschnitt 3.2.1.

Calcitgruppe) handelt. Die Erkenntnis unterschiedlicher Aktivierungstemperaturen für die beiden heterogenen Gefriermoden ( $-4\text{ °C}$  für das Kontaktgefrieren und  $-12\text{ °C}$  beim Immersionsgefrieren) grob disperser Pulver wurde schon damals gewonnen [Rau, 1950].

Obwohl bereits zu Beginn der systematischen Forschungen zur Eisphase im Wettergeschehen identifiziert [Dufour, 1862], ist die Kontaktnukleation (Abbildung 2.4.1 [2b]), besonders der Mineralstäube und deren häufiger Komponente Kaolinit, in vergleichsweise wenigen, nachfolgenden Experimenten untersucht worden [Hoffer, 1961; Pitter und Pruppacher, 1973; Svensson et al., 2009; Ladino et al., 2011b]. Dies kann einerseits an den experimentellen Schwierigkeiten bezüglich Präparation und Beobachtung liegen, sowie andererseits auf den unidentifizierbaren Wirkmechanismus gesammelter, natürlicher Eispartikel zurückzuführen sein. Nach Untersuchungen von Durant und Shaw [2005] kann Kontaktnukleation auch von der flüssigen Innenseite der Phasengrenzfläche wirken und ist dabei ebenfalls bei wärmeren Temperaturen aktiviert als das Immersionsgefrieren.

Mit den im Folgenden dargestellten Experimenten soll eine ladungsverstärkte Kontaktgefrierwahrscheinlichkeit [Tinsley, 2000; Tinsley et al., 2001; Tripathi und Harrison, 2002] von unterkühlten Wassertropfen untersucht werden. Aufgrund der vorgeschlagenen Mechanismen wird vermutet, dass durch das in Abschnitt 5.1 untersuchte und nachgewiesene elektrostatische Sammeln atmosphärischer Eiskeime (im wahrscheinlichsten Fall Mineralstaub) eine Erweiterung des indirekten Klimaeffektes von Aerosolen [Twomey et al., 1984; Lohmann und Diehl, 2006] erwartet werden kann.

### 5.2.2 Versuchsdurchführung

Zur Demonstration der von BRIAN TINSLEY vorgeschlagenen Wirkungskette (siehe Abschnitt 2.1) werden das in Abschnitt 4.1 vorgestellte, automatische Gefrierexperiment und das im Teil 3.2 charakterisierte Aerosolsystem kombiniert. Dafür wurde im Vorfeld eine Reihe teilweise komplexer Tests durchgeführt, um während des Messbetriebes Verfälschungen und gegenseitige Beeinflussung der Komponenten auszuschließen. Die Besonderheiten, Eigenschaften und Fehlerquellen der Aerosolherzeugung, -führung und -vermessung sind bereits im Kapitel 3.2 detailliert dargelegt. Das automatisierte Gefrierexperiment wurde dahingehend modifiziert, dass nun zusätzlich Überwachungsparameter und weitere Messgrößen des Aerosolsystems erfasst und protokolliert werden müssen. Dabei wird die Aerosolkonzentration, der Trägergasfluss, davon beeinflusst der Arbeitspunkt des DMA und Betriebsbedingungen des Aerosolgenerators kontinuierlich überwacht. Eine Größenvermessung der Staubpartikel ist jeweils zu Beginn und Ende einer Messreihe sinnvoll möglich.

Ausgehend von dem im Abschnitt 4.1 geschilderten Ablauf, wird vor der eigentlichen Messreihe ein geeigneter Parametersatz zur Speicherung negativ geladener Mikrotropfen ermittelt. Wegen der zusätzlichen Stokesreibung am Tropfen, sind daher die Einfangparameter empirisch neu zu erstellen. Die massive Änderung der Phasenbeziehung zwischen Injektorimpuls (Einschusszeitpunkt) und dem Wechselfeld des Levitators kann mit einem „Vorhalten im Gasstrom“ verglichen werden, durch die Reibung wird dann der einfliegende Tropfen zum richtigen Zeitpunkt des Wechselfeldes ins Fallenzentrum getragen. Damit ist ein störungsfreier Ablauf der Untersuchung einer großen Menge (mehrerer Hundert Stück) aufeinanderfolgender, einzelner Tropfen gewährleistet.

Der Gefrierdetektor (wiederum die zeitaufgelöste Streulichtdetektion der automatischen Positionskontrolle, Abschnitt 3.1.3) ist dabei äußerst sorgfältig zu justieren, da wegen des nun vorhandenen Trägergasstromes mit vermehrten Zitterbewegungen des angeströmten Wolkentropfens und daraus resultierenden Ausgleichsregelungen der Positionskontrolle zu rechnen ist.

Aufgrund der Wechselwirkung mit dem Aerosolstrom (vergleiche Abbildung 3.2.14) wird die Tropfengröße mit dem Streulichtverfahren (Beschreibung siehe Abschnitt 3.1.6.2) ermittelt. Eine Bestimmung über die Schattenbildmethode scheidet aufgrund besetzter Kapazi-

täten der optischen Zugänge und unzureichend fokussierter Abbildung<sup>19</sup> aus. Die Methode der Größenbestimmung mittels Stokes-Reibung könnte in einem automatisierten Experiment nur um den *inakzeptablen* Preis einer Unterbrechung des Aerosolstroms und der damit verbundenen Unruhe, Ungenauigkeit der Partikelkonzentration sowie der Gefahr des Tropfenverlustes verwendet werden. Aufgrund der geringen Variation der injizierten Tropfengröße (siehe Abbildung 3.1.8) ist eine stichprobenartige Auswertung im Rahmen des angenommenen Fehlers (3,2 %, siehe Abschnitt 3.1.5 und 3.1.6.2) statthaft.

Die Durchführung des eigentlichen Versuchs besteht aus der automatisierten Aufnahme einer Gefrierkurve, wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben. Einziges Unterscheidungsmerkmal ist die Anwesenheit eines aerosolführenden Trägergasstromes. Dieser Strom wird vor dem Experiment durch eine Volumenflussmessung mittels eines GILIAN GILIBRATOR-2-Primärstandards eingemessen und während der Durchführung permanent ( $f_{mess}=1$  Hz) durch eine Differenzdruckmessung im DMA und ein TSI 4140 Massenflussmesser im Füllstrom (vergleiche Abbildung 3.2.1 [A] und [C,D] sowie im Text ebenda) überwacht. Eine Regulierung findet über kritische Düsen im partikeltragenden Bereich und das Zumischen eines Füllstromes statt (vergleiche Abschnitt 3.2.3). Der Ablauf des automatisierten Experimentes geschieht für jede untersuchte Aerosolgrößenklasse (jeweils manuell am DMA einzustellen, siehe Abschnitt 3.2.2.2) ebenfalls nach dem Schema in Abbildung 4.1.3. Um für die einzelnen Gefrierexperimente (bzw. deren unterschiedliche Sammeleffizienzen aufgrund der Aerosolgrößen) vergleichbare Auftreffraten an Gefrierkeimen zu gewährleisten, wurde je nach Anzahlkonzentration der Staubpartikel der Trägergasstrom im Fallenzentrum zwischen 150 ml/min und 300 ml/min eingestellt. Der übliche Wert war dabei 220 ml/min. Die Strömungsgeschwindigkeit um den ortsfesten Kollektortropfen beträgt dabei ein Vielfaches dessen größenabhängiger Fallgeschwindigkeit (vergleiche Abbildung 3.2.16 und Text ebenda). Diese Bedingung wurde gewählt, um die effektive Sammelfläche nicht bis in die Randbereiche der Strömung auszudehnen (vergleiche Abbildung 5.1.1), da von einer homogenen Partikelverteilung ausgegangen wird. Dieser Fall ist jedoch in Näherung nur für den zentralen Strömungsbereich gegeben (vergleiche Abbildung 3.2.15), weil aufgrund des Geschwindigkeitsprofils und Partikelverlusten an den Wandungen eine radial inhomogene Partikelkonzentration auftritt.

Zur Injektion der im Mittel 70  $\mu\text{m}$  großen Wassertropfen wird am Dispenser ein Spannungspuls von bis zu 60 V appliziert (siehe Abschnitt 3.1.5). Das Potenzial der Vorelektrode (vergleiche Abbildung 3.1.7) ist jeweils den Fangbedingungen angepasst und variierte zwischen 400 V und 1200 V in Intervallen von 200 V. Die damit aufgeprägten Tropfenladungen messen im Mittel 1,2 pC für die Illit- und 2,0 pC für die Kaolinitmessreihen.

Die Speicherung der Kollektortropfen erfolgt bei einer Wechselfeldamplitude von  $U_{AC}=1,5$  kV und einer Frequenz von  $f_{AC}=180$  Hz. Für wärmere Temperaturen und der damit verbundenen erhöhten Verweildauer bzw. Größenänderung im Levitator (geringere Gefrierwahrscheinlichkeit bei erhöhter Verdunstungsrate) kann die Frequenz des Wechselfeldes bis zu 250 Hz erhöht werden. Eine im Steuerprogramm vorgesehene, automatische Nachführung von  $f_{AC}$  ist im Fall der (automatisierten) Injektion direkt in den Gasstrom nicht verwendbar (unsystematische Störung des detektierenden Streulichtsignals beim Tropfenflug).

Die Temperatur im Fallenvolumen und des Aerosolstromes wird für die Kontaktnukleationsversuche von etwa  $-24$  °C bis zum erkennbaren Einsetzen der homogenen Nukleation bei  $-35$  °C variiert.

Um die exklusive Messung der Eiskeimeigenschaften der verwendeten Aerosole im Kontaktmodus zu gewährleisten, ist peinlichst auf die Reinheit des Gasstromes bzw. die Abwesenheit unerwünschter Partikel zu achten (siehe Abschnitt 3.2.3.1). Aus diesem Grund wird vor dem Experiment das Fallenvolumen mit trockenem Stickstoffgas oder synthetischer Luft (Reinheit 5.0) eine ausreichende Zeit (mindestens eine Stunde) gespült. Um eine Einstellzeit des Aerosolgenerators bezüglich stabiler Partikelkonzentrationen zu be-

<sup>19</sup> Aufgrund der Tropfenbewegung bzw. unruhigen Speicherung

achten, kann für dieses Spülen das ganze Aerosolsystem in Betrieb genommen werden und alle erzeugten Partikel mit dem DMA aus dem Strom entfernt werden. Unter dem trockenen Inertgas (Taupunkt  $< -40\text{ °C}$ ) kühlt der Levitator bereits auf die gewünschte Untersuchungstemperatur ab. Dieses Vorgehen hat den Vorteil, dass bei maximaler Spüldauer eine minimale Vorbereitungszeit erreicht werden kann und gleichzeitig ausreichende Homogenisierung aller Prozessmedien und thermisches Gleichgewicht im Levitator gewährleistet sind. Der Eintrag von Wasserdampf und dessen Ausfrieren im Aerosolkühler (vergleiche Abbildung 3.1.2 [2], 3.1.4 und 3.2.1) ist unbedingt zu vermeiden, weil sonst Eispartikel in der Aerosolleitung gebildet werden, die aufgrund ihrer idealen Eiskeimeigenschaft die Gefriereeferenzmessungen erheblich verfälschen würden. Ungünstigstenfalls kann eine Verlegung des gesamten Rohrquerschnittes mit einem Eispropf auftreten.

Als Probensubstanz der Wolkentropfen wurde wiederum Reinstwasser mit einer Restleitfähigkeit von  $5,5 \cdot 10^{-6}\text{ S/m}$  verwendet. Die Aufbereitung erfolgt mittels einer NANOPURE-Einheit nach Laborstandard (Destillation, Aktivkohlefilterung, Ionenaustauscherpassage und Endfilterung mit 200 nm Faserfilter). Eine Beeinflussung der observierten Nukleationsrate durch Verunreinigungen mit heterogenen Keimen im Immersionsmodus (siehe Abbildung 2.4.1 [2c] und Erläuterungen im Text ebenda) kann über eine Kontrollmessung ausgeschlossen werden. Dazu wird im Messbetrieb das automatische Gefrierexperiment unterbrochen<sup>20</sup>, die Aerosolpartikel mittels des verstimmtten DMAs aus dem andauernden Gasstrom entfernt und bei vorherrschender Temperatur eine homogene Gefrierkurve wie in Abschnitt 4.1 dargelegt (allerdings nur mit einer, der vorherrschenden Tropfenladung), aufgenommen. Weil die Aktivierungstemperatur des heterogenen Kontaktgefrierens bei ausreichend effektiven Keimen wärmer als die Aktivierungstemperatur der homogenen Nukleation ist, sollte bei Keimfreiheit kein Gefrierereignis detektiert werden. Gemessen an der zu untersuchenden Tropfenzahl und dem zufälligen Charakter der homogenen Nukleation, sollte eine statistisch signifikant ausreichende Menge an Tropfen bzw. Gesamtbeobachtungsdauer untersucht werden. In der Regel wurden 30 „Nicht-Ereignisse“ innerhalb 15 Minuten abgewartet<sup>21</sup>. Mit diesem Verfahren ist es einerseits möglich, die Absenz von Immersionsgefrierkeimen im Tropfenwasser und andererseits die Eiskeimfreiheit des aerosolfreien Trägergasstromes (kein Eintrag ausgefrorenen Wassereises) zu bestätigen.<sup>22</sup>

In den Versuchsreihen wurden heterogene Kontakteiskeime unterschiedlicher Substanz und Größe eingesetzt. Für eine Vorserie kamen 29 nm, 40 nm und 60 nm große Silicapartikel, per Elektrospray und Atomizer nassdispertiert, zur Anwendung. Dieses Aerosol erzeugte jedoch bei einer Temperatur von  $-34,0\text{ °C}$  keine Gefrierereignisse und wurde daher verworfen. Der Einsatz von höchstpotenten AgI-Partikeln als Referenz war nicht möglich, da es nicht gelang, ausreichend potente (thermisch aktivierte) Partikel bereitzustellen.

Das Hauptaugenmerk der Untersuchungen lag auf der Eiskeimeffizienz von Kaolinit- und Illitpartikeln. Diese typischen Vertreter äolischer Mineralstäube (siehe Abschnitte 2.5, sowie 2.5.2 und 2.5.3) können problemlos mit dem eigens dafür entwickelten Wirbelbettgenerator (siehe Abschnitt 3.2.1) trocken dispertiert werden. Zum Einsatz kam dabei Kaolinit der besonders feinkörnigen Fraktion<sup>23</sup> *Kaolex FG* des Herstellers IMERYS, früher KENTUCKY-TENNESSEE CLAY COMPANY. Abbauort ist Langley in South Carolina (USA).

<sup>20</sup>Effizienterweise wird dieser Test zwischen zwei Messreihen, zum Beispiel beim Wechsel der Partikelgröße, eingeschoben.

<sup>21</sup>Eine Gefrierkurve im Kontaktmodus umfasst mindestens 200 untersuchte Tropfen oder 100 Gefrierereignisse und die Aufnahme dauert durchschnittlich, je nach vorherrschender Temperatur, zwischen 20 und 120 Minuten.

<sup>22</sup>Bei Anwesenheit von Verunreinigungen, liese sich mit diesem Vorgehen über die Gestalt bzw. den Anstieg der Kontrollgefrierkurve sogar die Quelle identifizieren. Immersionskeime würden einen allmählich abflachenden (ähnlich der Verdunstungskurve in Abbildung 4.2.3), Eispartikel im Gasstrom einen linearen und impaktierte Immersionskeime einen allmählich anwachsenden negativen Anstieg der Gefrierkurve hervorrufen.

<sup>23</sup>aufgrund der Bildungsbedingungen durch extrem langsame Verwitterung von Granit bei tiefen Temperaturen, um den Preis vielfacher Fehler im Kristallgitter (persönliche Mitteilung durch FRANK FRIEDRICH, Institut für Funktionelle Grenzflächen (IFG) am KIT, Karlsruhe)

Der mittlere (aerodynamische) Durchmesser der *FG*-Fraktion beträgt  $1,1\ \mu\text{m}$  [IMERYS-Ceramics, 2007], wobei 80 % der Partikel kleiner als  $2\ \mu\text{m}$  sind [Stedel et al., 2009]. Nach Herstellerangabe, ist bis auf geologisch bedingte Verunreinigungen der Glimmergruppe von einer reinen Stoffprobe auszugehen. Die Zusammensetzung der *Kaolex*-Probe wurde von Stedel et al. [2009] zu  $(85,3\pm 1,3)\%$  Kaolinit,  $(6,6\pm 1,1)\%$  Muskovit (Glimmergemisch mit verwittertem Illit),  $(5,1\pm 1,0)\%$  Smektit sowie je  $(1,5\pm 0,3)\%$  Quarz und Anatas bestimmt.

Die illithaltige Staubprobe *Arginotec NX* stammt von B+M NOTTENKÄMPER GMBH & CO. KG (BOTTRUP). Abbauort ist ein Tagebau in Frankreich. Laut Herstellerdatenblatt besitzt die vertriebene Fraktionen eine maximale Korngröße von  $1\ \mu\text{m}$  und einen Illit-Anteil von etwa 86 %, bei Calcit-Verunreinigungen von etwa 4 % [B+M Nottenkämper, 2012]<sup>24</sup>. In Literaturangaben variiert die Zusammensetzung von *Arginotec NX* jedoch aufgrund der natürlichen Lagerstätte um bis zu 15 %. Broadley et al. [2012] dokumentiert der *NX*-Fraktion einen Illitgehalt von 74,3 % (bei smektitischen Beimengungen von 13,8 %), mit Verunreinigungen durch 9,8 % Feldspat, 7,2 % Kaolinit, 6,6 % Quarz und 2,1 % Karbonaten. Möhler et al. [2008] geben 77 % Illitgehalt, 12 % Calcit, 10 % Kaolinit und 1 % andere Spurenminerale an. Pinti et al. [2012] gehen von 86 % Illit, 10 % Kaolinit, 4 % Calcit sowie Verunreinigungen durch Quarz und Feldspat aus. Eine Probe der verwendeten Charge wurde in Stedel et al. [2009] zu  $(76,4\pm 2,0)\%$  Illit,  $(7,8\pm 1,2)\%$  Phlogopit,  $(5,4\pm 0,7)\%$  Kaolinit,  $(4,4\pm 0,6)\%$  Feldspat (Orthoklas),  $(2,4\pm 0,4)\%$  Calcit,  $(1,4\pm 0,3)\%$  Anhydrit,  $(1,1\pm 0,9)\%$  Plagioklas (Anorthit),  $(0,7\pm 0,4)\%$  Apatit und  $(0,4\pm 0,3)\%$  Quarz bestimmt. In der luftgetragenen Dispersion ist von einem geringeren Anteil der Beimengungen auszugehen, da diese aufgrund abweichender Dichten, Adhäsionswechselwirkungen und Monomergrößen bei Aufwirbelung, Mobilitätsklassierung und Impaktions-Begrenzung abgereichert werden.

Alle verwendeten Staubproben sind laut Herstellerangaben *nicht* chemisch aufbereitet und stellen somit natürlich realistische Zusammensetzungen bzw. Modellsubstanzen für äolische Mineralstäube dar.

Von der systematischen Verwendung einer Bentonitprobe (hoher Anteil der Mineralstaubkomponente Montmorillonit; Natrium-Bentonit *Volclay* aus Wyoming (USA), vertrieben durch SÜDCHEMIE AG) musste abgesehen werden. Diese Substanz kann mit den verfügbaren Aerosolgeneratoren nicht prozessiert werden: Bei der trockenen Dispergierung ist aufgrund der enormen Rieselfähigkeit (vermutlich durch Quarzbeimengungen) kein Wirbelbettbetrieb (sofortiges Verblasen) und damit kein konstanter Partikelaustritt möglich. Nasse Aerosolerzeugung ist wegen der ausgeprägten Wasseradsorptions- und Quellfähigkeit prinzipiell ausgeschlossen, da eine Trocknung nur unzureichend überprüft werden kann. Das in den Poren enthaltene Restwasser würde bei der Abkühlung einen idealen Eiskeim darstellen, der die Materialeigenschaft unquantifizierbar überdeckt.

Die verwendeten Aerosolgrößenklassen umfassen Mobilitätsdurchmesser von 200 nm, 322 nm, 551 nm und 991 nm, bei den Kaolinitpartikeln zusätzlich noch 1425 nm und 1855 nm.

Diese ungewöhnlich erscheinenden Zahlenwerte sind aufgrund der Besonderheiten der elektrostatischen Mobilitätsanalyse mit Bedacht gewählt (siehe Abschnitt 3.2.2.2). Abbildung 5.2.1 zeigt schematisch das Auswahlverfahren: Um einfach positiv geladene Mineralstaubpartikel (rote Kurve) eines Mobilitätsdurchmessers von 200 nm zu prozessieren, wird am DMA bei einem Schleierluftstrom von  $\Phi_S=2,21/\text{min}$  (bei einem Flussverhältnis von 10:1 in einem Aerosolstrom von  $\Phi_A=220\ \text{ml}/\text{min}$  resultierend) eine Spannung von  $-1130,6\ \text{V}$  eingestellt. Dabei besitzen doppelt positiv geladene (schwarze Kurve in Abbildung 5.2.1) Partikel einer Größe von 322 nm gleiche Mobilität und werden ebenfalls übertragen. Zwar kann dieser Anteil größerer Partikel im Aerosolstrom gemäß Abschnitt 3.2.2.1 quantitativ bestimmt werden, jedoch ist bei einem funktionalen Zusammenhang zwischen Partikelgröße bzw. -oberfläche und der Gefrierkeimeffizienz mit einer massiven Beeinflussung des

<sup>24</sup>Für die verbleibenden 10 % ist (vermutlich aufgrund der für den typischen Einsatz unbedenklichen Auswirkung) keine Angabe zu finden. Bedenkt man die übliche Verhüttung und einen gemessenen Glühverlust von 13,5 %, kann unter Berücksichtigung des adsorbierten Wassergehaltes (siehe 2.5.3) über organische Verbindungen als unbekanntes Beimengung spekuliert werden..



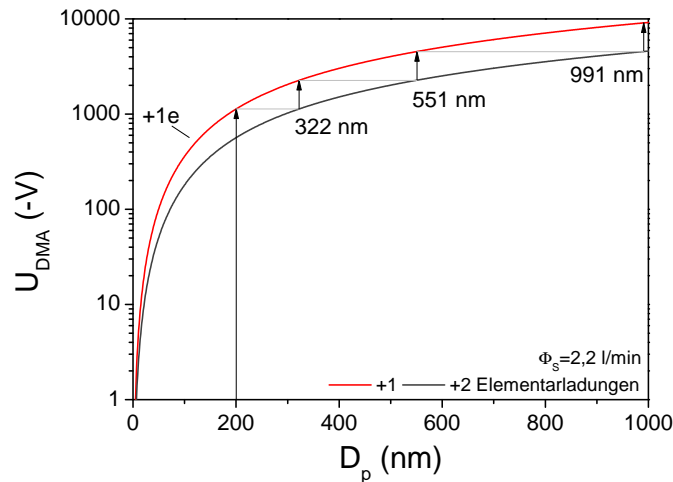


Abbildung 5.2.1: Festlegung der eingesetzten Aerosolgrößenklassen aufgrund möglicher Mehrfachladungen größerer Partikel derselben elektrischer Mobilität. Bei einer initialen Partikelgröße von 200 nm (einfach geladen, rote Kurve) treten doppelt geladene (schwarze Kurve) 322 nm-Partikel gleicher Mobilität in dieser Klasse auf. Eine physische Beschränkung (durch Impaktoren oder Transferbedingungen des DMA) jeweils im Bereich der waagerechten grauen Linien garantiert einfach positiv geladene Aerosol der gewünschten Größe.

Ergebnisses zu rechnen. Aus diesem Grund werden alle mehrfachgeladenen Fraktionen aufgrund ihres ebenfalls größeren *geometrischen* Durchmessers mit anderen Methoden als der Mobilitätsselektion (hier mittels Massenträgheit) entfernt.

Im vorliegenden Fall wird zur Präparation der 200 nm-Partikel die Transmission im Bereich der waagerechten, grauen Linie in Abbildung 5.2.1 beschnitten. Der Schleierluftstrom  $\Phi_S$  des Klassierers wird dazu verändert<sup>25</sup>. Gemäß Gleichung 3.2.4 existiert aufgrund der apparativen Beschränkung von  $U_{DMA}$  auf 10 kV eine jeweils maximal zu transferierende Partikelgröße als Funktion von  $\Phi_S$ . Um die Übertragungsfunktion, und damit die Breite der transferierten Partikelklasse nicht zu beeinflussen, ist nach Gleichung 3.2.5 ebenfalls der Aerosolstrom  $\Phi_A$  zu verändern. Dadurch wird der Arbeitspunkt eines Fliehkaft-Abscheiders (Impaktor oder Zyklon) verschoben. Wegen der Nennflüsse in Levitator und Partikelzähler, ist dieses Vorgehen mittels der regelbaren Nebenschlussleitung (siehe Abbildung 3.2.1 [C]) auszugleichen. Bei größeren gewünschten Partikelklassen reicht eine direkte physische Abtrennung mittels Impaktor und Zyklon im Flusssystem. Der Arbeitspunkt ist je nach Flussbedingungen wieder zwischen beiden möglichen Ladungszuständen (vergleiche Abbildung 5.2.1, graue waagerechte Linien) zu wählen<sup>26</sup>.

Im vorliegenden Fall mussten teilweise alle Möglichkeiten der Einflussnahme gleichzeitig angewendet werden, weil durch den probenmaterialabhängigen Mindestdruck (und damit verbunden Mindestgasfluss) im Aerosolgenerator bereits eine Nenngröße im System vorgegeben war (vergleiche Abschnitt 3.2.3.1). Bei Wechsel des Probenmaterials konnte durch geeignete Wahl der modularen Wirbelbettgenerator-Komponenten eine gewisse Anpassung an die gewünschte Größenklasse erzielt werden. Zur Erzeugung der besonders großen Kaolinitpartikel ( $>1 \mu\text{m}$ ) wurde zusätzlich der Aerosolstrom unter Nennfluss ( $\Phi_{CPC}=300 \text{ ml/min}$ )

<sup>25</sup>Dieser müsste auf 10 l/min erhöht werden, um nun mit 5139 V die 200 nm-Partikel zu extrahieren und die zweifach geladenen 322 nm-Partikel im ebenfalls stärker durchströmten Impaktor abzuscheiden.

<sup>26</sup>Der Fallenfluss von 220 ml/min resultiert daher auch aus dem, bei akzeptabler Übertragungsbreite eines Flussverhältnisses von 1:10, eingestellten Schleierluftstrom von 2,2 l/min zur Erzeugung einfach geladener 991 nm-Partikel (Abbildung 5.2.1 [rechts oben] Der Arbeitspunkt sitzt durch die Spannungsbeschränkung des Gerätes knapp über der gewünschten Größe).

reduziert und über die Nebenschlussleitung passend aufgefüllt<sup>27</sup>. Dabei wurde der Klassierer außerhalb des spezifizierten Arbeitsbereiches betrieben, was einen erhöhten Größenfehler provoziert. Die mit dem Wirbelbettgenerator bereitgestellten Aerosolkonzentrationen zählten zwischen  $10\text{ cm}^{-3}$  und  $300\text{ cm}^{-3}$ . Die Variation rührt von der Größenverteilung der jeweiligen Staubprobe, der daraus gewünschten Partikelgröße (Abscheidungsverhalten) und der Forderung nach einfach positiv geladenen Partikeln her.

### 5.2.3 Auswertung

Die automatisiert ablaufenden Experimentreihen zum ladungsverstärktem Kontaktgefrieren können ähnlich wie die Gefrierexperimente in Abschnitt 4.1.3 ausgewertet werden. Aus dem Protokoll der Gefrierereignisse wird zunächst eine Gefrierkurve (siehe Abbildung 5.2.3) als Funktion der Verweildauer im unterkühlten Zustand erzeugt. Aufgrund deren bekannter Gestalt (siehe unten) kann eine Funktion angepasst werden. Aus dem erhaltenen Anstieg wird unter zusätzlicher Kenntnis der Sammeleffizienz gegenüber den Aerosolpartikeln, die Gefriereffizienz bzw. -wahrscheinlichkeit der Mineralstaubpartikel als Nukleationskeim bestimmt.

Das Auswerteverfahren ergibt sich aus folgenden Überlegungen: Bei der Impaktion potenzieller Nukleationskeime in einen unterkühlten Wolkentropfen können zwei Gefriermechanismen wirken, dargestellt in Abbildung 2.4.1 [2b, c]. Birgt das Partikel eine Eigenschaft, die geeignet ist, die Einsatzschwelle der Aktivierungsenergie (vergleiche Abschnitt 2.4.3) instantan abzusenken, tritt direkt nach der Berührung der Tropfenoberfläche sogenanntes Kontaktgefrieren auf (Teilbild 2b). Die zeitliche Einordnung von „direkt“ bleibt an dieser Stelle vorläufig offen. Gibt es im ankommenden Partikel hingegen keine solche Eigenschaft (*active site*), kann die Impaktion mit der Aufnahme in das unterkühlte Wasservolumen abgeschlossen sein. An diesem Punkt ist eine Immersion hergestellt, welche den Ausgangspunkt des in Abbildung 2.4.1 [2c] skizzierten Vorganges darstellt. Durch Ansammlung weiterer Aerosolpartikel im Tropfenvolumen und der Entwicklung der Eiskeimeigenschaft nach einer gewissen Zeitspanne<sup>28</sup> – denkbar wären hierbei beispielsweise Quellung der Partikel, Agglomeration zu einer kritischen Größe, Akkumulation wirksamer Flächen, chemische Reaktionen oder Lösung von Oberflächenbeschichtungen – kann der unterkühlte Tropfen durch Immersionsgefrieren erstarren. In diesem Fall würde eine Mischform der beiden heterogenen Vorgänge auftreten (siehe Abbildung 5.2.2), da die Immersion erst durch den Kontakt, bzw. das Aufsammeln des kolloiden Aerosolpartikels zu einer Suspension, gebildet wird und während dieser Zeit ein wirksamer Kontaktgefrierkeim impaktieren kann. Im strengen Sinne müsste dieser Vorgang Impaktions-Immersionsgefrieren (unter Voraussetzung einer zeitlich relevanten Unterscheidbarkeit) heißen. Die Unterscheidung zwischen Immersions- und Kontaktgefrieren stellt hierbei eher eine experimentelle Randbedingung der Probenpräparation dar. Bei atmosphärischen Vorgängen kann oftmals nicht klar zwischen der Benetzung des Keimes und dem Zeitpunkt des Gefriervorganges unterschieden werden, bzw. bedarf es einer Definition kritischer Zeiten.

Eine generelle Frage in diesem Zusammenhang ist die nach der *Unterscheidbarkeit* zwischen beiden Gefriervorgängen. In den durchgeführten Experimenten konnte beobachtet werden, wie nachweislich Partikel den Tropfen erreichten (Störung des Mie-Streubildes), das Gefrieren jedoch zu einem deutlich wahrnehmbar späteren Zeitpunkt einsetzte (Sekunden). Dieses Verhalten ist nicht eindeutig interpretierbar, da einerseits das ursprünglich impaktierte Partikel nach einer Verzögerung durch Impaktions-Immersionsgefrieren zum Gefrieren geführt haben könnte, oder andererseits zwischenzeitlich ein weiterer, potenter Kontaktnukleationskeim den Tropfen erreicht und dadurch den Phasenübergang initiiert haben könnte (Abbildung 5.2.2).

<sup>27</sup>Hierbei ist zu beachten, dass Leitung *D* in Abbildung 3.2.1 immer als Eingang, Leitung *C* jedoch, je nach Bedingungen, als Ein- oder Ausgang betrieben wird.

<sup>28</sup>Dieses Zeitintervall ist ebenfalls unscharf umrissen und bedarf schlimmstenfalls einer willkürlichen Definition.

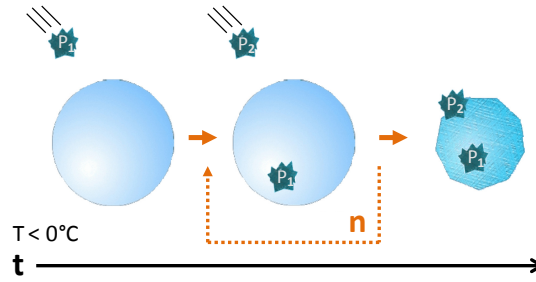


Abbildung 5.2.2: Schematische Darstellung des konkurrierenden Auftretens von Kontaktgefrieren und Impaktions-Immersionsgefrieren.

Eine universelle Auswertemethode muss diese Möglichkeiten berücksichtigen und günstigerweise unterscheidbar quantifizieren: Betrachtet man, ähnlich der Auswertung der Experimente in Abschnitt 4.1, alle Tropfen des untersuchten Ensembles (gleichzeitig) zum Zeitpunkt der Injektion bzw. dem Beginn der Unterkühlungsdauer, dann wird diese Menge  $N_u$  im Zeitverlauf  $dt$  durch die beiden beschriebenen Mechanismen verringert<sup>29</sup>:

$$\frac{dN_u}{dt} = -N_u J_g = -N_u (J_I + J_k) \quad (5.2.1)$$

Dieser stochastische Prozess erster Ordnung (vergleiche Zerfallsgesetz) beinhaltet in seiner Prozesskonstanten  $J_g$  (hier Nukleationsrate genannt) die beiden aufgeführten, unabhängigen Gefriermechanismen. Die Gesamtnukleationsrate setzt sich daher aus der Immersionsnukleationsrate  $J_I$  und der Kontaktnukleationsrate  $J_k$  zusammen ( $J_g = J_I + J_k$ ). Die Immersionsnukleationsrate  $J_I$  kann dabei mit der Anzahl an Partikeln im Tropfen  $n_i$  und der *partikelbezogenen* Immersions-Nukleationsrate  $J_i$  [ $s^{-1}$ ] ersetzt werden ( $J_I = n_i \cdot J_i$ ). Die Zahl der im Tropfenvolumen suspendierten Partikel  $n_i$  bestimmt sich dabei aus der Partikelflussrate auf die Tropfenoberfläche  $\dot{n}_d$ , einer Wahrscheinlichkeit der Aufnahme in das Tropfeninnere  $\alpha$ <sup>30</sup> und der zur Partikelansammlung im Tropfen verfügbaren Zeit  $t$  zu:

$$n_i = \int_0^t \dot{n}_d \alpha dt' = \dot{n}_d \alpha t \quad (5.2.2)$$

Im selben Zeitraum  $t$  führen  $\dot{n}_d$  aufgetroffene Partikel mit einer Wahrscheinlichkeit  $e_c$  (Keimeffizienz,  $e_c \in \mathbb{R}[0, 1]$ ) zu Kontaktnukleationsereignissen. Hierbei entspricht die Rate  $\dot{n}_d$  mit welcher der Tropfen von Partikeln getroffen wird, der in Abschnitt 5.1.2.1 eingeführten Partikelflussrate auf die Tropfenoberfläche. Die Ausgangsgleichung 5.2.1 kann daher umformuliert werden zu:

$$\frac{dN_u}{dt'} = -N_u (\dot{n}_d \alpha t J_i + \dot{n}_d e_c) \quad (5.2.3)$$

Die Integration über die Menge aller, nach der Beobachtungszeit  $t$  noch ungefrorenen Tropfen  $N_u$  des Ensembles  $N_0$  liefert:

<sup>29</sup>Nach der Nukleation gehören die Tropfen dann dem Ensemble der „gefrorenen Tropfen“ an.

<sup>30</sup>Auch Haftkoeffizient, da je nach Dichte der Aerosolpartikel eine Einbettung nicht zwangsläufig ist. Im vorliegenden Fall kann nicht eindeutig geklärt werden, inwieweit die Mineralstaubpartikel vollständig benetzt würden. Eine Analyse des Mie-Streulichtes legt dies jedoch nahe [Jakubczyk et al., 2004].  $\alpha \in \mathbb{R}[0, 1]$

$$\int_{N_0}^{N_u} \frac{dN'_u}{N'_u} = - \int_0^t \dot{n}_d (\alpha J_i t' + e_c) dt' \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{N_u}{N_0} = - \underbrace{\frac{\dot{n}_d \alpha J_i}{2} t^2}_{\text{Immersionstgr.}} - \underbrace{\dot{n}_d e_c t}_{\text{Kontaktgef.}} \quad (5.2.4)$$

Mittels Gleichung 5.2.4 können nun beide Gefriermechanismen an der gemessenen Gefrierkurve  $\ln(N_u(t)/N_0)$  ausgewertet werden. Aufgrund der quadratischen Zeitabhängigkeit des Immersionsterms in Gleichung 5.2.4, müsste sich dieser Effekt in einer Verkrümmung der Gefrierkurve in Form einer negativ geöffneten Parabel darstellen. Eine Interpretation ist offensichtlich: Mit fortschreitender Zeit erhöht sich bei konstanter Kollisionsrate die Anzahl der möglichen Immersionskeime im Tropfenvolumen und ein Gefrieren wird überproportional wahrscheinlicher.

Für das Kontaktgefrieren ergibt sich ein *linearer* Zeitverlauf, da mit jeder Impaktion der Phasenzustand nach der Wahrscheinlichkeit  $e_c$  neu entschieden wird (exponentieller Zerfall). Abbildung 5.2.3 bestätigt dies für die durchgeführten Experimente.

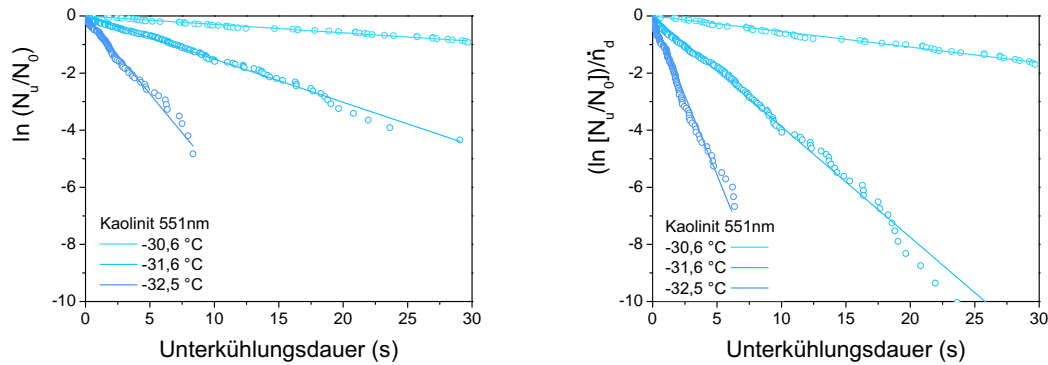


Abbildung 5.2.3: Exemplarische Darstellung gemessener Kontaktgefrierkurven, *rechts* normiert auf den Partikelfluss  $\dot{n}_d$  zum Tropfen. Deutlich ist der lineare Verlauf (im Vergleich zum möglichen parabelförmigen) zu erkennen. Werden die ursprünglichen Anstiege gemäß Gleichung 5.2.4 auf  $\dot{n}_d$  normiert, ist die Gefriereffizienz für eine Größenklasse eines Keimmaterials einzig eine Temperaturfunktion.

Der Anstieg der gemessenen Gefrierkurven wird nun mittels Gleichung 5.2.4 angepasst. Dabei zeigt sich, dass der quadratische Immersionsterm verschwindend gering<sup>31</sup> und mit alternierendem Vorzeichen angepasst wird. Dies wird als Beweis der *Abwesenheit* von Impaktions-Immersionstgr. während der Beobachtungsdauer von jeweils 30 s in den durchgeführten Versuchen interpretiert. Ein positiver quadratischer Anstieg (bezüglich der linearen Komponente) würde sich physikalisch widersinnig darstellen und bestenfalls auf eine Verschmutzung der Tropfenflüssigkeit bereits zum Zeitpunkt der Injektion hindeuten<sup>32</sup>. Der stochastische Charakter der Untersuchung und die mögliche Variation aufgrund der Ensemblegröße (vergleiche Abbildung 4.1.2) ist für diese Aussagen bereits berücksichtigt.

Wegen des in den durchgeführten Experimenten vielfach nachgewiesenen linearen Verlaufs der Gefrierkurve reduziert sich Gleichung 5.2.4 zur Auswertungsbeziehung:

$$\ln \frac{N_u(t)}{N_0} = -\dot{n}_d e_c t \quad (5.2.5)$$

Der Anstieg der gemessenen Gefrierkurve wird somit allein durch die Gefriereffizienz der

<sup>31</sup>Im Vergleich zum jeweils linearen Anteil und dem Anpassungsfehler in gleicher Größenordnung

<sup>32</sup>Dies würde klassisches Immersionstgr., ausgehend von einer injizierten Suspension, bedeuten und nicht zwangsläufig eine quadratische Zeitfunktion aufweisen.

Staubaerosole (Material- bzw. Größenfunktion) und die Kollisionsrate, mit welcher der unterkühlte Tropfen von Keimen getroffen wird, bestimmt. Die Rate der impaktierenden Gefrierkeime  $\dot{n}_d$  wird dabei aus der gemessenen Partikelkonzentration  $n_Z$  [ $\text{cm}^{-3}$ ] zurückgerechnet. Unter Kenntnis der elektrostatisch dominierten Sammeleffizienz kann über den Anteil der effektiv sammelnden Querschnittsfläche  $A_{eff}$  (siehe Gleichung 5.1.1 und Abbildung 5.1.1) der Anteil der abgeschiedenen Aerosole der Gesamtpartikeldichte  $n_{Falle}$  (der Relativgeschwindigkeit  $v_r$  zwischen Aerosol und Tropfen, vergleiche Abschnitt 3.2.3.2, dort als  $v_g$ ) bestimmt werden:

$$\dot{n}_d = A_{eff} n_{Falle} v_r \quad (5.2.6)$$

Im Abschnitt 5.1 wurden zwei Verfahren zur Berechnung der Sammeleffizienz verglichen. Für die hier benötigte Auswertung zeigt sich, dass Gleichung 5.1.2 nur eine Näherung darstellt und das entwickelte numerischen Verfahren (Abschnitt 5.1.2.2) aufgrund der Beachtung von Influenzladungen zufriedenstellender anwendbar ist. Gleichzeitig kann die Verwendung der potenziell unsicheren Strömungsbreite  $d_v$  (vergleiche Abschnitt 5.1.2.1, Gleichung 5.1.7 und Abbildung 3.2.15) vermieden werden. Dazu wird, wie in Abbildung 5.1.1 gezeigt, die Grenztrajektorie numerisch simuliert. Durch die Normierung aller radialen Koordinaten auf den Tropfenradius, kann die effektive Sammelfläche – und damit die Sammeleffizienz – als Funktion der gemessenen Tropfengröße angegeben werden. Dadurch entfällt die unsichere Bestimmung des Flussquerschnittes  $A_v$  (vergleiche Gleichung 5.1.6), und die Partikeldichte im Fallenvolumen  $n_{Falle}$  wird über den Trägergasstrom  $\Phi_{Falle}$ , die gezählte Partikelkonzentration  $n_Z$  und die  $\rho_g$ -Gasdichteänderung aufgrund der Abkühlung beim Eintritt in den Aerosolkühler ( $T_{Falle}$ ) formuliert:

$$n_{Falle} = n_Z K_{CPC} \frac{\rho_g(T_{Falle})}{\rho_g(T_0)} \quad (5.2.7)$$

Der Korrekturfaktor  $K_{CPC}$  berücksichtigt die Zumischung partikelfreien Trägergases am Nebenschlusseingang [D] (vergleiche Abbildung 3.2.1) und die Stellung der Eingangszweigung am CPC (siehe Abbildung 3.2.11 [rechts]). Die Auswirkungen und Probleme des Flussaustauschs und der Eigenheit des CPC sind in den Abschnitten 3.2.2.3 und 3.2.3.1 diskutiert. Im einfachsten Fall (Bestimmung der Partikelkonzentration über den kompletten Leitungsquerschnitt mit dem *Elektrometer*) setzt sich  $K_{CPC}$  nur aus dem Anteil des partikeltragenden Gasflusses durch die Falle  $\Phi_{Falle}$  am ausgezählten, verdünnten Zählerfluss  $\Phi_{CPC}$  zusammen ( $K_{CPC} = \Phi_{CPC} / \Phi_{Falle}$ , da  $\Phi_{CPC} = 300 \text{ ml/min} = \text{konstant}$ , kann der Fallenfluss über die Messgröße Bypassfluss  $\Phi_D$  zu  $\Phi_{Falle} = \Phi_{CPC} - \Phi_D$  ausgedrückt werden). Bei Verwendung des *Kondensationskeimzählers* bestimmt sich  $K_{CPC}$  aus der in Abbildung 3.2.11 gezeigten Kalibrierfunktion. Für die hier eingestellten Flussbedingungen sind die Korrekturfaktoren in Tabelle 3.2.1 aufgelistet<sup>33</sup>.

Mit Gleichung 5.1.1 und 5.2.7 wird aus obenstehendem Ausdruck 5.2.6 die Kontaktgefrierereffizienz  $e_c$  als eine Funktion der gemessenen Werte: Anstieg der Gefrierkurve  $m_c$ , Tropfengröße  $D_d$ , Aerosol-Anzahldichte im Zählgerät  $n_Z$  und der bekannten Gasgeschwindigkeit im Fallenzentrum  $v_g$  (siehe Abschnitt 3.2.3.2) sowie der simulierten Sammeleffizienz  $\eta_c$  bestimmt:

$$e_c = \frac{-4m_c}{\pi D_d^2 n_Z K_{CPC} v_g \eta_c} \cdot \frac{\rho_g(T_0)}{\rho_g(T_{Falle})} \quad (5.2.8)$$

Die mittlere ermittelte Kollisionsrate beträgt  $0,2 \text{ s}^{-1}$  für die Illit- und  $0,4 \text{ s}^{-1}$  für die Kaolinitmessreihe, was jedoch als Funktion der Staubpartikelgröße und -anzahldichte variiert. In den Kontaktnukleationsreihen ist die Sammeleffizienz jeweils  $\eta_c \leq 1$  (0,1 bis 0,9), also geringer als der geometrische Querschnitt<sup>34</sup>. Dies liegt einerseits an der hohen Strömungsge-

<sup>33</sup>Die angeführten Werte enthalten dabei schon die Konzentrationskorrektur aufgrund des Mischflussverhältnisses.

<sup>34</sup>Einzige Ausnahme bildet die Kollision der „großen“ Kaolinitpartikel welche durch träge Impaktion unterstützt wird ( $\eta_{1425 \text{ nm}} = 1,3$  und  $\eta_{1855 \text{ nm}} = 1,7$ )

schwindigkeit, welche zu einer kurzen Verweildauer im elektrostatischen Attraktionsbereich der Wolkentropfen führt (siehe Gleichung 5.1.2), und andererseits an der Partikelgröße, welche noch aerodynamisch um den Tropfen fließt und kaum träge Impaktion hervorruft (vergleiche Abbildung 5.1.1 und Greenfield [1957]).

### 5.2.4 Ergebnisse und Diskussion

Die im vorhergehenden Abschnitt dargestellte Auswertung der Kontaktnukleationsexperimente führt zu einer Bewertung der Mineralstaubaerosole hinsichtlich ihrer Eigenschaft  $e_c$ , beim Kontakt mit einem unterkühlten Wolkentropfen diesen zum Gefrieren zu aktivieren. Aufgrund der Tropfenladung ist die Kollision mit potenziellen Keimen stark erhöht. Diese Verstärkung kann durch die Ergebnisse der Untersuchungen zur elektrostatisch-erhöhten Sammeleffizienz quantifiziert werden (vergleiche dazu ebenso Abbildung 5.1.4). Dadurch ist eine systematische Untersuchung der Eiskeimfähigkeiten von Mineralstaubaerosolen im Kontaktmodus möglich. Abbildung 5.2.4 zeigt eine systematische Zusammenstellung der ermittelten Ergebnisse dieser Experimentreihen. Den Temperaturreihen der Partikelklassen sind jeweils gewichtete Regressionen eingepasst. Die Messungen wurden bis zu Temperaturen von etwa  $-33^\circ\text{C}$  durchgeführt, darunter ist mit einer Maskierung durch homogene Nukleationsereignisse zu rechnen. Eingezeichnet ist eine Grenze, bei welcher bereits 1% aller Ensembletropfen ( $D_d=70\ \mu\text{m}$ ) innerhalb der 30 s Unterkühlungsdauer ohne Kontakt mit einem Staubpartikel gefrieren. Die im rechten Teilbild eingezeichneten Fehlergrenzen sind auf alle Datenpunkte übertragbar. Weithin fällt auf, dass physikalisch unsinnig hohe Nukleationswahrscheinlichkeiten  $>1$  auftreten. Dies zeigt die Unsicherheiten der Auswertung, insbesondere des Einflusses der Partikelgeschwindigkeit, der Aerosolgröße und möglicher Turbulenzen [Wang et al., 2010] innerhalb des Levitators auf die Sammeleffizienz  $\eta_c$ . Dennoch ist die erreichte Genauigkeit höher als bei Ladino et al. [2011b] ( $e_c < 230$ ) und vergleichbar mit Svensson et al. [2009] ( $e_c < 2$ , welche jedoch nur polydisperse Kaolinitaerosole bereitstellten).

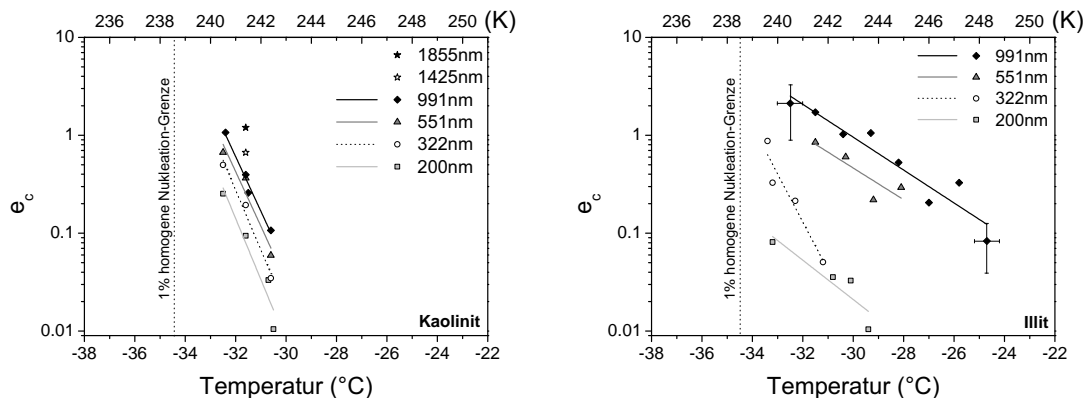


Abbildung 5.2.4: Kontakt-Gefrierkeimeffizienz  $e_c$  größenselektierter Mineralstaubpartikel (links: Kaolinit, rechts: Illit) als Funktion der Temperatur und der Partikelgröße. Die Anstiege der Messreihen sind durch gewichtete Anpassungen verdeutlicht. Die beiden exemplarisch gezeigten Fehlergrenzen im rechten Teilbild gelten für alle gezeigten Datenpunkte. Zu kälteren Temperaturen hin werden die Messungen durch homogene Nukleation überdeckt, die gestrichelte, vertikale Linie repräsentiert für die verwendeten  $70\ \mu\text{m}$  großen Tropfen eine akzeptable Unsicherheit von höchstens 1% homogenen Gefrierens innerhalb von 30 s Unterkühlungsdauer. Abbildung aus Rzesanke et al. [2013].

Generell lässt sich feststellen:

1. Die Kontaktgefriereneffizienz der untersuchten Mineralstaubkomponenten ist eine steile Funktion der Unterkühlungstemperatur, was mit der Ausbildung des kritischen Nukleationskeims im Wasser begründet werden kann (siehe Abschnitt 2.4.1). Die Kaolinitpartikel werden innerhalb eines engen Temperaturintervalles von circa 4K von 1% auf **sichere** Wirksamkeit aktiviert.
2. Mit steigender Aerosolpartikelgröße nimmt auch die Wahrscheinlichkeit der Nukleation beim Kontakt zu. Eine mögliche Erklärung besteht in der Abhängigkeit der Nukleationswahrscheinlichkeit von der berührenden Oberfläche des Partikels. Mögliche Erklärungen dafür sind bei Fletcher [1970]; Fukuta [1975b]; Pruppacher und Klett [1997] zu finden. Diese thermodynamischen Betrachtungen sprengen den hier gesetzten Rahmen. Trägt man jedoch die Gefriereneffizienz als Funktion der Partikelgröße auf, für Kaolinit gezeigt in Abbildung 5.2.5, ergibt sich kein direkter Zusammenhang mit der Fläche. Der Fitparameter weicht, auch im Rahmen des Fehlers, vom notwendigen Wert 0,5 ab. Tabelle 5.2.1 gibt den gesamten Parametersatz an. Die gemessene Eiskeimfähigkeit (*active sites*) nimmt anscheinend nicht proportional mit der Partikelfläche zu!
3. Von beiden Substanzen sind Illit-Aerosole bessere Kontaktgefrierkeime als impaktierende Kaolinitpartikel. Ausschlaggebend hierfür ist nicht die Steilheit der Temperaturfunktion, sondern die Schwellentemperatur<sup>35</sup> ab der ein messbarer Einfluss zu verzeichnen ist. Die Ursache kann in der Zusammensetzung bzw. dem atomaren Aufbau, der kristallografischen und elektrostatischen Konfiguration oder der unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheit mit ihren Auswirkungen (beispielsweise Gitterstufen oder Mikroporen) vermutet werden. Benetzte<sup>36</sup> Illit- und Kaolinitpartikel wurden bisher nur im Immersions-Gefriermodus verglichen, wobei dieses Verhalten bestätigt ist [Hoffer, 1961].
4. Innerhalb einer Substanz ist der Anstieg der Temperaturfunktion konstant bzw. parallel. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Nukleationseffizienz eindeutig eine Partikeleigenschaft der jeweiligen Probengruppe ist<sup>37</sup>. Einzige Ausnahme bilden hier die Illitpartikel der Größenklasse 322 nm, deren Temperaturanstieg steiler als die anderen Größen, aber immer noch flacher als der vergleichbar großer Kaolinitpartikel ist. Eine Erklärung dafür wäre die konstante Sammeleffizienz in diesem Größenbereich gegenüber fehlerhaft größer transmittierten Partikeln (siehe Abbildung 5.1.4 und Fehlerdiskussion), jedoch müsste in diesem Fall ähnliches Verhalten bei den Kaolinitaerosolen und vor allem ein flacherer Anstieg bei den 200 nm Partikeln zu verzeichnen sein. Gegen Variabilität spricht das relative Gleichverhalten der anderen Größenklassen und die enorme resultierende Fehlerbreite. Eine abschließende, befriedigende Erklärung kann nicht gegeben werden.
5. Führt man die dargestellte Methode für verschiedene Partikelgrößen durch und trägt die jeweiligen  $e_c=0,5$ -Temperaturen als Funktion der Partikelgröße auf, so ist der Anstieg dieser Verteilung ein geeignetes Maß für die Kontaktgefriereneigenschaft des jeweiligen Materials. Für mögliche Keimsubstanzen durchgeführt, kann damit eine eindeutige Vergleichsbasis innerhalb der Wissenschaftlergemeinschaft geschaffen werden.

<sup>35</sup>In der Regel die Temperatur, bei welcher 1% des funktionalen Effektes auftritt.

<sup>36</sup>Depositionsgefrieren wird hier aufgrund der Abwesenheit von flüssigem Wasser nicht berücksichtigt. Für diesen heterogenen Mechanismus existieren viele Untersuchungen, in denen auch Illit und Kaolinit bezüglich ihrer Eisbildungseigenschaften (aus der Gasphase) verglichen werden, z. B. in [Welti et al., 2009]. Für eine Übersicht zum Depositionsgefrieren siehe Hoose und Möhler [2012].

<sup>37</sup>Ein systematischer Fehler aufgrund der Partikelgrößenklasse (siehe Fehlerdiskussion) ist dadurch nicht befriedigend ausgeschlossen.

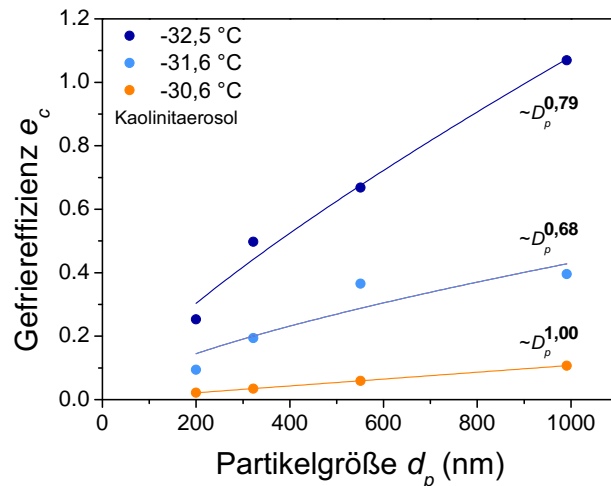


Abbildung 5.2.5: Darstellung der Kontakt-Gefrierkeimeffizienz  $e_c$  als Funktion der Partikelgröße  $d_p$  für Kaolinitpartikel. An die Datenpunkte wurden Potenzfunktionen eingepasst, die genauen Parameter finden sich in Tabelle 5.2.1.

Tabelle 5.2.1: Fitparameter für die Kontaktgefrierereffizienz  $e_c$  von Kaolinitaerosol als Funktion der Partikelgröße  $d_p$ . Für eine Proportionalität der Gefrierwahrscheinlichkeit von der Aerosolfläche (*active sites*) müsste  $b=0,5$  erreichen!

$e_c = a d_p^b$	$a$	$\Delta a$	$b$	$\Delta b$
-30,6 °C	$1,09 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-6}$	<b>0,999</b>	0,004
-31,6 °C	0,004	0,007	<b>0,68</b>	0,24
-32,5 °C	0,005	0,003	<b>0,79</b>	0,09

Die Kontaktnukleationsexperimente demonstrieren eine mögliche Auswirkung des veränderten (hier erhöhten) Ladungszustandes von Wolkentropfen nach Tripathi und Harrison [2002]. Die Ergebnisse sind repräsentativ, da zwar vergleichsweise hohe, dennoch realistische Tropfenladungen zur Attraktion von Nukleationskeimen eingesetzt wurden. Nach Tripathi und Harrison [2002] wirken sich für die atmosphärischen, elektrostatischen Sammelvorgänge hauptsächlich die Ladungen der Aerosolpartikel aus. Diese Partikelladungen sind im vorliegenden Fall mit  $+1e$  minimal. Selbst für ungeladene Partikel kann die Anlagerung nachgewiesen werden (siehe Abschnitt 5.1.2.2 und Abbildung 5.1.3). Die untersuchten Aerosolgrößen und damit verbunden Sammeleffizienzen befinden sich innerhalb des von Tinsley et al. [2001] vorgeschlagenen und modellierten Intervalls größter Auswirkung – der *Greenfield-Lücke* [nach Greenfield, 1957].

Die berechneten Sammeleffizienzen übersteigen aufgrund der elektrostatischen Verstärkung die Sammeleffizienz des ungeladenen Zustandes um ein bis zwei Größenordnungen (je nach Partikelgröße und Umgebungsfeuchte) [Wang und Pruppacher, 1977; Wang et al., 1978; Wang und Lin, 1995].

Für Illitproben wurden nach jetzigem Kenntnisstand bisher keine Kontaktgefrierexperimente durchgeführt.

Der Vergleich mit bisherigen Arbeiten ergibt ein uneinheitliches Bild. Dies mag an der geringen Zahl an Untersuchungen und der Variabilität der natürlichen Proben liegen. Ein Vergleich ist nur für die Kaolinitproben möglich. Dabei ist festzustellen, dass in Svensson et al. [2009] und Ladino et al. [2011b] Kaolinit des Lieferanten FLUKA verwendet wurde. Aufgrund unterschiedlicher Abbauorte und der intransparenten Prozessierung bzw. mangelhafter Auskunft des Herstellers darüber, ist die Vergleichbarkeit der Materialien zweifelhaft. Hoffmann [2012] dokumentiert die Verwendung beider Kaolinitchargen (FLUKA und IMERYS *Kaalex FG*), erhält jedoch höhere  $e_c$ -Werte für Kaalex FG. Demnach ist die



hier gemessene Nukleationseffizienz im Vergleich am geringsten einzustufen, dabei jedoch auch am realistischsten nahe **eins** (alle anderen Daten übersteigen diesen Wert teilweise um Größenordnungen [Ladino et al., 2011b]). Gleichzeitig ist auch die hier beobachtete Schwellentemperatur im Vergleich niedriger – die Nukleation setzt erst bei stärkerer Unterkühlung ein. Die Arbeiten von Svensson et al. [2009] zeigen außerdem eine Erhöhung der Aktivierungstemperatur bei steigender Trägergasfeuchte, was den Mechanismus von Cooper [1974] unterstützen kann, hier jedoch innerhalb der Beobachtungsdauer ausgeschlossen wurde (siehe oben und Abbildung 2.4.4). Gleichzeitig korrespondieren die Ergebnisse trockener Umgebungsfeuchte am besten mit den hiesigen Werten aus Abbildung 5.2.4 *links*. Ein Vergleich ist dennoch nicht direkt möglich, da in Svensson et al. [2009] eine polydisperse Partikelverteilung eingesetzt wurde.

Die Ergebnisse von Ladino et al. [2011b] können bis auf die Abhängigkeit der Eiskeimeffizienz von der Partikelgröße nicht nachgezeichnet werden. Laut Hoffmann [2012] ist dies jedoch in der unterschiedlichen Probensubstanz begründet. Außerdem ist die Menge der impaktierten Aerosole stark fehlerbehaftet [Ladino et al., 2011a,b]. Durch die hier kontrollierten Ladungszustände ist die Sammeleffizienz viel präziser charakterisierbar als in Svensson et al. [2009] und Ladino et al. [2011b]. Ebenfalls kann die Dominanz der Kontaktnukleation gegenüber dem Impakt-Immersionsgefrieren innerhalb der Beobachtungsdauer nur mittels der hier vorgestellten Auswertung eindeutig nachgewiesen werden. Insgesamt sind im vorliegenden Fall mehr (wenn nicht sogar alle) Einflussgrößen (teilweise präziser) bekannt und einstellbar.

Die Ergebnisse von Pitter und Pruppacher [1973] zum Kontaktgefrieren an Kaolinitpartikeln können nicht bestätigt werden. Selbst die dort ermittelte, wesentlich kältere ( $\Delta T=12$  K) Immersionstemperatur ( $T_{50}=-24$  °C) liegt noch über dem hier festgestellten Wert für den Kontaktmodus. Dabei ist jedoch anzumerken, dass PITTER und PRUPPACHER 650  $\mu\text{m}$  große Wassertropfen im Windkanal einem *polydispersen* Kaolinitpartikelstrom ( $0,1\ \mu\text{m} < d_p < 30\ \mu\text{m}$ , Modus zwischen 1  $\mu\text{m}$  und 2  $\mu\text{m}$ ) mit mehreren tausend Kollisionsereignissen pro Tropfen aussetzten und damit die Vergleichbarkeit infrage gestellt ist.

Zur Bewertung einer gemeinsamen Eiskeimeigenschaft im Kontakt- und Immersionsgefriermodus wurden die Daten mit den Ergebnissen von Lüönd et al. [2010] verglichen. Dabei zeigt sich, dass der Kontaktmodus bei etwa 2 K wärmeren Temperaturen aktiviert wird. Im Rahmen der Messgenauigkeit und Probenäquivalenz wird eine gleichwertige Potenz festgestellt. Der Anstieg der Partikelgrößenfunktion ist identisch. Für eine abschließende Klärung sind jedoch systematische Studien notwendig.

Ein Vergleich der ermittelten Gefrierkeimeffizienzen mit denen von höchstpotenten AgI-Partikeln als Referenz war nicht möglich, da es nicht gelang, ausreichend potente (thermisch aktivierte) Partikel bereitzustellen. Ebenso sind Vergleiche der eingesetzten Staubproben zum reinen Immersionsgefriermodus aufgrund ungenügender Keimquantifizierung im Wolkentropfen nicht mit vorgestellt. Eine Gegenüberstellung mit veröffentlichten Literaturwerten zum Immersionsgefrieren wird wegen unterschiedlicher Probenchargen und -zusammensetzungen, Vergleichbarkeit der Auswertemethoden und unsicherer Bestimmung des Keimgehaltes im Tropfen nicht vorgenommen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass mit dem vorgestellten Experiment die Auswirkung elektrisch geladener (und möglicherweise solar-ladungsmodulierter) Aerosole und Wolkentropfen auf einen wichtigen atmosphärischen Vorgang, die Bildung der Eisphase in Mischwolken, eindrucksvoll und intuitiv demonstriert werden kann. Aus dem quantitativen Vergleich mit anderen Arbeiten ohne Ladungseinfluss, ist außerdem die erhöhte Anzahl der Gefrierereignisse pro Beobachtungszeit zu verzeichnen. Dieser „Durchsatz“ ist einerseits technisch, durch den automatisierten Experimentbetrieb, und andererseits physikalisch, durch die elektrostatisch erhöhte Sammeleffizienz, bedingt.

Die Bewertung des vorggeführten Effektes hinsichtlich der Motivation hängt im troposphärischen Geschehen massiv von den Umgebungsbedingungen ab. Es sind verschieden

Szenarien konstruierbar, in denen die demonstrierte Wirkung einer möglichen Ladungsvariation durch die Sonne entweder spürbaren, oder eben vernachlässigbaren Einfluss auf das atmosphärische Geschehen in der Troposphäre hat. Letztendlich können nur Modellstudien welche den hier angemahnten Ladungszustand und die erhaltenen Beobachtungen berücksichtigen, einen relevanten Einfluss nachweisen bzw. quantifizieren.

### Fehlerbetrachtung

Die jeweiligen Anteile der Messgrößen und -verfahren zum Gesamtfehler sind in den einzelnen Beschreibungen, besonders des experimentellen Aufbaus 3, aufgeschlüsselt. Besonders die verfügbare und gezählte Partikelkonzentration kann bedingt durch verschiedene Einflüsse (auch durch die Strömungsgeschwindigkeit) stark fehlerbehaftet sein. Eine Diskussion findet sich in den Abschnitten 3.2.2.3, 3.2.3.1 und 3.2.3.2. Die Größe der Aerosolpartikel ist in Gleichung 5.2.8 indirekt in der Sammeleffizienz enthalten. Dennoch sind nicht alle der verwendeten Rechengrößen zwangsläufig unabhängig bestimmt, was den erheblichen Gesamtfehler von 48 % begünstigt.

Die gewählte Partikelgröße variiert in einem größeren Bereich, als durch die Klassenbreite des DMA vorgegeben ist. Dies ist durch die nichtsphärische Gestalt der Staubpartikel gegeben und kann nur bei systematischen Auftreten durch einen Formfaktor korrigiert werden (was im vorliegenden Fall jedoch unterlassen wurde). Geometrische Vermessungen elektronenmikroskopischer Aufnahmen von mobilitäts-selektierten Mineralstaubpartikeln und Überwachungsmessungen mit einem TDMA (siehe Abschnitt 3.2.2.2) zur Qualitätssicherung wurden durchgeführt.

Wegen der gewünschten Vielfalt an Partikelgrößen ist für alle Messreihen eine Übertragungsfunktion des Klassierers von 1:10 (siehe Gleichung 3.2.5 und Erläuterungen ebenda) gewählt<sup>38</sup>. Der Größenfehler ist nicht direkt zu quantifizieren, da aufgrund der irregulären Gestalt der Staubpartikel nur eine projizierte Querschnittsfläche mobilitätsselektiert wird (Ausrichtung gestreckter Partikel im elektrischen Feld). Das hat ebenfalls Auswirkungen auf die berechnete Sammeleffizienz und damit auf die Kollisionsrate. Wie aus Abbildung 5.1.4 zu ersehen ist, variiert die Sammeleffizienz nicht konstant mit der Partikelgröße. Wird eine Größenklasse durch den DMA ausgeschnitten, ist damit zu rechnen, dass der eingestellte Wert (bis auf eine Verbreiterung in der Größenordnung der Standardabweichung auch zu kleineren Abmessungen) die Minimalgröße einer ungewünscht übertragenen Größenklasse bildet. Für Partikelgrößen über 400 nm werden dabei die gleichmobilen, aber geometrisch größeren Partikel mit höherer Effizienz abgeschieden. Gleichzeitig besitzen diese größeren Partikel eine erhöhte Nukleationseffizienz (vergleiche Abbildung 5.2.4). Die Auswirkungen dieses Sachverhaltes können jedoch eingegrenzt werden: Prinzipiell richten sich die Staubpartikel bei Annäherung an den Tropfen ähnlich aus wie im Klassierer, da der Wolkentropfen ebenfalls nach elektrischer Mobilität sammelt. Durch den Ausschluss des Impaktions-Immersionseisgefrierens stellt damit die selektierte Größe auch die ungefähre Wirkgröße dar!<sup>39</sup> Gleichzeitig würde das nennenswerte Auftreten sehr viel potenterer Eiskeime zu einer erkennbaren Störung der Gefrierkurve führen (Überprüfung durch stochastische Simulation von Größenverteilungen der Keime).

Trotz des unquantifizierbaren Einflusses der Partikelgestalt, kann der Gesamtfehler durch folgende Überlegung abgeschätzt werden: In Abbildung 5.2.4 *links* ist die Kontaktgefrierereffizienz unterschiedlicher Kaolinit-Partikelgrößen als Funktion der Temperatur ausgewertet. Für kalte Temperaturen und steigende Partikelgrößen streben die Kurven gegen **eins**, also „sicheres Eintreten der Nukleation bei Kontakt“. Für 991 nm große Partikel ist dies bei

<sup>38</sup>Zum Vergleich der übertragenen Klassenbreite: Der Wechsel auf ein Verhältnis von Aerosol- zu Schleierluftstrom von 1:20 halbiert in etwa die mobilitätsselektierte Anzahldichte!

<sup>39</sup>Würden im ungünstigsten Fall stäbchenförmige Partikel aufgrund ihrer kleinsten Abmessung (Dicke) im DMA transmittiert, wäre die Wirkungsgröße am Tropfen trotzdem ähnlich der Transmissionsgröße (Gefrierkeime auf der Deckelfläche bei Kontaktnukleation).

etwa  $-32\text{ °C}$  der Fall, für  $1855\text{ nm}$  große bereits bei rund  $-31\text{ °C}$ <sup>40</sup>. Die  $1425\text{ nm}$  großen Partikel scheinen hingegen keine „sicheren Ereignisse“ auszulösen, was im Vergleich mit den kleineren  $991\text{ nm}$ -Teilchen angezweifelt werden muss. Aufgrund der Probenpräparation ist bei Staubpartikeln  $>1\text{ }\mu\text{m}$  von einem massiven ( $>18\%$ ) Größenfehler auszugehen, wodurch die beiden größeren Klassen eher mit einer Kennung, denn ihrer Größe bezeichnet werden. Sie gelten daher nur als „groß“<sup>41</sup>. Wenn nun bereits  $991\text{ nm}$ -Teilchen sicher die Nukleation auslösen, muss dies für die „großen“ Partikel ebenfalls gelten. Aus der Abweichung der „großen“ Partikel um die sichere Nukleation  $e_c=1$  (besonders im Vergleich zu den  $991\text{ nm}$  messenden) kann nun der Gesamtfehler der Auswertung bestimmt werden. Dies wird als repräsentativ bewertet, weil einerseits die „großen“ Staubpartikel aufgrund der Probenzusammensetzung bzw. der Geologie des Kaolinitis und dem zusätzlichen Begrenzen der Größenverteilung (Impaktor und Zyklon) *keine* „noch größeren“ Verunreinigungen enthalten und andererseits diese Größenfraktion ausgesprochen geringe Anzahldichten von rund  $10\text{ cm}^{-3}$  zählt. Letzteres stellt den ungünstigsten Fall und damit die unsicherste Auswertung dar. Da die Beiträge anderer Fehlergrößen zu diesem Gesamtfehler bekannt sind, kann im Rahmen der Abhängigkeit der Einflussgrößen auch der Übertragungsfehler des DMA zu  $12\%$  abgeschätzt werden.

Eine Unterschätzung der Anzahl impaktierter Gefrierkeime (siehe Experimentbeschreibung in Abschnitt 5.1.2.3, besonders Abbildung 5.1.7) kann ebenfalls die Überbewertung der Gefrierkeimeffizienz  $e_c>1$  hervorrufen. Vorstellbar wäre, dass beim Einflug des Tropfens in den Aerosolstrom bereits im langsam strömenden Bereich des Lee-Wirbels (Abbildung 3.2.14) Partikel gesammelt werden. Jedoch ist die Einfluggeschwindigkeit mit etwa  $1\text{ m/s}$  vergleichbar der Strömungsgeschwindigkeit im Aerosolstrom, sodass kein großer Unterschied in der Relativgeschwindigkeit (und damit Sammeleffizienz) zu erwarten ist. Außerdem ist die Einflugzeit (ca.  $10\text{ ms}$ ) kurz, im Vergleich zur mittleren Kollisionszeit (etwa  $3\text{ s}$ ). Als Grenzfall kann weiterhin diskutiert werden, dass der während des Einfluges dotierte Tropfen eine abkühlende, präparierte Immersion darstellt, was für ein Ensemble-Gefrierexperiment durch die resultierende, deutlich gebogene<sup>42</sup> Gefrierkurve zu identifizieren wäre. Das war nicht der Fall, wodurch der vorgestellte Vorgang als Ursache des Fehlers in den Hintergrund rückt.

Die Bewertung des Gefrierhaltens hinsichtlich einer mikroskopischen Erklärung des Gefriervorganges (*active sites* [Fletcher, 1970]) soll im Rahmen der Auswertung nicht weiter vertieft werden. Zur Hypothese von Cooper [1974] bezüglich des schnellen Depositionsgefrierens beim Anflug der Staubpartikel kann abschlägig argumentiert werden: Eine Verunreinigung der Gefrierkeime (Mineralstaub) mit unquantifizierbaren Eispartikeln als idealen Keimen wird ausgeschlossen. Das umfasst einerseits den Eintrag von Eisnadeln aus dem Aerosolkühler und zum anderen die Hypothese, dass Aerosolpartikel während der Annäherung im Verdunstungsgürtel des Tropfens (siehe Abbildung 2.4.4) als Depositionskeime wirken und daher die Kontaktnukleationseffizienz eine Verschleierung der Depositionskeimeffizienz darstellt [Cooper, 1974, 1975]. Würde Eis, in welcher Form auch immer, die unterkühlten Tropfen nukleieren, dann wäre bei diesem starken Grad der Unterkühlung (um  $30\text{ K}$ ) keine Temperaturfunktion der Keimeffizienz  $e_c$  zu verzeichnen und alle Gefrierkurven besäßen identischen Anstieg (normiert auf die Kollisionsrate). Ebenso wäre die Gefrierkeimeffizienz keine Größenfunktion der Aerosole (insofern sich mindestens ein Wassereiskeim auf der Partikeloberfläche befindet). Würde im betrachteten Temperaturintervall über die Bildung eines ersten Keimes aus Eis auf der Partikeloberfläche entschieden werden, wären

<sup>40</sup>Möglicherweise auch schon bei wärmeren Temperaturen, bei einem Messpunkt ist dies nicht zweifelsfrei zu bezeichnen; Wäre die Nukleation bereits bei wärmeren Temperaturen „sicher“, bestätigt dies die Abweichung von  $e_c=1$  für den gezeigten Messpunkt.

<sup>41</sup>Weil kein geeignetes Verfahren zur Beschneidung des unteren Endes der Größenverteilung gefunden wurde, werden auf diese Art alle kleineren Partikel entfernt.

<sup>42</sup>Nun jedoch entgegengesetzt, „konkav, Hockeyschläger-förmig“, denn da alle Eiskeime die gleiche Wirkungsdauer ( $30\text{ s}$  Beobachtungszeit) besitzen, gefrieren die potentesten nach kürzerer Unterkühlungszeit. Beim Impaktions-Immersiongefrieren (konvexe Gefrierkurve) ist hingegen die Wirkungsdauer erst ab dem Impakt gestartet und damit die Zeitkonstante des Sammelns überwiegend.

eine oberflächenäquivalente Aerosolfunktion [Welti et al., 2009] und die leicht beobachtbare Existenz einer Schwellentemperatur zu verzeichnen. Das ist nicht der Fall! Stärkstes Argument ist die zeitliche Verteilung der Gefrierereignisse in der Gefrierkurve (Abbildung 5.2.3): Die eingesetzten Aerosolpartikel führen nicht zwangsläufig zum sicheren Gefrierereignis bei Impaktion (ausgedrückt durch eine Keimeffizienz  $<1$ ) – Eispartikel schon. In diesem zweiten Fall würden sich die beobachteten Gefrierereignisse zeitlich um die Kollisionszeit  $1/\dot{n}_d$  (mittlere Dauer einer Partikelimpaktion nach Tropfeninjektion in den Levitator; reziproke Kollisionsrate) häufen. Bei hohen Anzahlkonzentrationen äußere sich dies im ausschließlichen Gefrieren zu Beginn der Unterkühlungsdauer, unabhängig von der vorherrschenden, ausreichend kalten Temperatur. Das wurde nicht beobachtet! Die Sensitivität dieser Untersuchung ist mittels statistischer Simulation bewertet. Verunreinigungen mit Eispartikeln aus dem Aerosolkühler können daher ebenfalls ausgeschlossen werden. Ein unregelmäßiges Auftreten von Eisnadeln aus dem Aerosolkühler wäre für den Fall feuchten Trägergases vorstellbar (im vorliegenden Fall verfahrensbedingt vermieden), kann jedoch visuell durch Streulichterscheinungen in der Beobachtungskamera der Falle (Eis ist nicht im CPC zählbar  $\rightarrow$  Sublimation oder Verdunstung in Zuleitung) und schwankende Zählereignisse<sup>43</sup> indiziert werden. Desweiteren ist hingegen kein Grund ersichtlich, warum nur ein (unidentifizierbarer) Bruchteil der Staubpartikel als Depositionskeim bei Annäherung wirken sollte (siehe Schwellentemperatur, stochastische Verteilung der Depositionsnukleation berücksichtigt), da dies nach Cooper [1974] nicht als genereller Mechanismus verstanden würde.

---

<sup>43</sup>Ein Effekt, der Partikel aus einer (insofern vorhandenen) Eisschicht schlägt, tut dies auch mit dem Staubbelaag auf der Leitungsinenseite. Zusätzlich erzeugen zwangsläufig große Eispartikel in der Aerosolleitung, ebenfalls durch Impaktion, kurzzeitige, detektierbare Konzentrationsanstiege.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Zielsetzung der durchgeführten Arbeiten war eine experimentelle Untersuchung wolkenphysikalischer Mechanismen hinsichtlich möglicher Einflüsse von elektrischen Ladungen im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogrammes „CAWSES“. Im Gegensatz zu den dort vorgenommenen Naturbeobachtungen, Langzeitstudien und Simulationen wurden Laborexperimente durchgeführt, welche keine weiteren Korrelationen, sondern mögliche Wirkungsweisen aufzudecken suchten. Mit den Ergebnissen soll eine mögliche Kopplung der solaren Variabilität mit terrestrischen Wetter- und Klimaereignissen demonstriert werden. Einer Hypothese [Tinsley und Deen, 1991] folgend, wurde eine mögliche Modulation des globalen elektrischen Stromkreises durch die Sonne angenommen. Die daraus resultierende Veränderung des Ladungszustandes atmosphärischer Wolkentropfen bildete die Grundlage der während dieser Arbeit erreichten Entwicklung von geeigneten Laborexperimenten zur Untersuchung resultierender Effekte.

Für die Versuche habe ich eine Anlage aufgebaut und in Betrieb genommen, die es ermöglicht, Wolkentropfen ohne Überdeckung konkurrierender Effekte zu beobachten und mit definierten Aerosolpartikeln wechselwirken zu lassen. Dazu wurden definiert geladene Mikrotropfen von bis zu 90  $\mu\text{m}$  Größe einzeln in einer elektrodynamischen Falle levitiert und untersucht. Aufgrund des stochastischen Charakters natürlicher Vorgänge wurde der Experimentablauf automatisiert und insgesamt mehrere tausend Tropfen untersucht. Die Umgebungsbedingungen bildeten dabei troposphärische Bedingungen bezüglich Temperatur, Luftfeuchte und Aerosolangebot nach. Weiterhin mussten zu diesem Zweck die Einflussgrößen und Eigenschaften der realisierten Experimentiervorrichtung wohl definiert und charakterisiert sein. Zur Erzeugung atmosphärisch relevanter Aerosolpartikel, speziell der häufigen Mineralstaubkomponenten Illit und Kaolinit, wurde ein Aerosolsystem zusammengestellt und aufgebaut. Dieses bietet die Möglichkeiten, Aerosolpartikel mit drei verschiedenen Generatoren und Verfahren zu erzeugen, bezüglich ihres Mobilitätsdurchmessers zu vermessen und zu selektieren, sowie der anschließenden Zählung mittels zwei verschiedener Techniken und Geräte. Die erzeugten Partikel können nach Ladung und Größe selektiert und anschließend dem gespeicherten Wolkentropfen zugeführt werden. Mit dieser Anlage wurde das Forschungsfeld der Arbeitsgruppe auf die atmosphärisch hoch relevanten Untersuchungen zur Kontaktnukleation erweitert. Gleichzeitig enthält der experimentelle Aufbau einen selbst entwickelten Wirbelbettgenerator, der neue Alternativen für Aerosolexperimente mit trocken dispergierten Proben auch an anderen Experimenten eröffnet.

Untersucht wurden sowohl direkte Ladungseffekte wolkenphysikalischer Vorgänge als auch indirekte Wechselwirkungen mit geladenen Aerosolteilchen.

Der erste Themenkomplex umfasst die Untersuchung eines Einflusses von Ladungen auf den Vorgang der homogenen Eisnukleation unterkühlter Wolkentropfen und ihr Verdunstungsverhalten. Dabei konnte mit einem randomisierten Experiment und anschließender statistischer Auswertung nachgewiesen werden, dass selbst hochgeladene Wolkentropfen, wie sie in Gewittern vorkommen, keine erhöhte Gefrierwahrscheinlichkeit einzig aufgrund enthaltener Nettoladungen besitzen. Dieses Ergebnis schließt einen Wirkungsmechanismus, der besonders für hohe Wolken, welche eine natürliche Erwärmung der Troposphäre unterstützen, relevant ist, aus.

Bei den Untersuchungen zum Verdunstungsverhalten geladener Tropfen wurde hingegen ein deutlicher Einfluss der Oberflächenladungen gezeigt. Hierbei war es sogar möglich, einen ladungsstabilisierten Gleichgewichtszustand herbeizuführen. Die terminalen Durch-

messer der untersuchten Tropfen reichten dabei vom unteren Beobachtungslimit ( $8\ \mu\text{m}$ ) bis zu  $44\ \mu\text{m}$ , als Funktion der Nettoladung und Luftfeuchtigkeit. Dieses Resultat ist mit hoher Relevanz für die Lebensdauer von Wolken aus geladenen Tröpfchen zu bewerten. Denkbar wäre ein dadurch erhöhter globaler Bedeckungsgrad, der einen Einfluss auf das Klima besitzt. Gleichzeitig kann die ladungsgehemmte Verdunstung als Demonstrationsmodell im Prinzip auf die Sublimation geladener, atmosphärischer Eispartikel übertragen werden. Jene könnten infolge der dann ebenfalls erhöhten Lebensdauer weiter in hohen Luftschichten verweilen und vielfältige Konsequenzen provozieren. Dieses Ergebnis kann als Neuerung und Zuarbeit für Modellstudien betrachtet werden, da eine analytische Beschreibung, ohne Parametrisierung, dieses Phänomens möglich ist.

Im zweiten Themenkomplex wurde die erhöhte Sammeleffizienz geladener Wolkentropfen gegenüber Aerosolpartikeln untersucht und das daraus folgende erhöhte Eiskeimangebot für die Kontaktnukleation demonstriert. Mittels dreier Methoden wurde der als Glied der Wirkungskette solaren Einflusses postulierte Vorgang des vermehrten Ansammelns von Aerosolen auf geladenen Wolkentropfen nachgezeichnet. Dafür wurde ein elektrisch levitierter Tropfen durch einen Strom gegenpolig einfach geladener Aerosole entladen. In einem zweiten Experiment konnte die Wirksamkeit der Attraktion durch induzierte Dipolmomente visualisiert werden. Beide Verfahren dienten zur Validierung einer numerischen Simulation, mit welcher die Sammeleffizienz als Funktion aller Einflussgrößen bestimmt werden kann. Der von BRIAN TINSLEY vorgeschlagene Mechanismus ist dadurch mit Laborexperimenten untermauert. Diese schließen im Vergleich mit anderen Arbeiten eine Lücke in den bisher untersuchten Größenklassen. Das dritte Verfahren, bei welchem impaktierte Aerosolpartikel direkt aus der elektronenmikroskopischen Aufnahme des Kollektortropfens ausgezählt wurden, zeigte einen erheblichen Unterschied (bis zu 100 %) zwischen Rechnung und Experiment. Die Anzahl gesammelter Partikel wurde von der Berechnung unterschätzt bzw. landeten mehr Partikel als erwartet, was auch in noch ungeklärten experimentellen Störeinflüssen zu suchen sein kann.

Die letzte Versuchsgruppe demonstrierte die möglicherweise verstärkte Eispartikelbildung in elektrifizierten Mischwolken. Dafür waren in einem automatisiert ablaufenden Experiment unterkühlte Tropfen einem Strom von Illit- und Kaolinitpartikeln ausgesetzt. Mit der validierten Sammeleffizienzbestimmung wurde die Sammelrate gegenüber diesen Eiskeimen berechnet und damit aus den aufgenommen Gefrierkurven die Gefrierkeimeffizienz im Kontaktmodus von häufig vorkommenden Vertretern atmosphärischen Aerosols bestimmt. Die Kontaktgefrierexperimente erzeugten aufgrund variiertes Partikelgröße und Umgebungstemperatur eine systematische Erfassung der Eiskeimfähigkeit der beiden Spezies. Ein konkurrierendes Auftreten von Immersionsgefrieren der unterkühlten Tropfen an impaktierten, nicht sofort aktivierten Eiskeimen kann im Rahmen der Beobachtungsdauer ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse besitzen im Vergleich zu den bekannten Alternativuntersuchungen herausragende Qualität. Illitaerosole wurden nach jetzigem Kenntnisstand erstmals als Kontaktgefrierkeime eingesetzt und vermessen. Als Beitrag zur Diskussion um den mikroskopischen Vorgang der heterogenen Eisnukleation konnte gezeigt werden, dass die Eiskeimfähigkeit zwar eine Funktion von Partikelgröße und Temperatur, nicht jedoch der Partikelfläche ist. Dies impliziert, dass der Gefriervorgang nicht ausschließlich von auf der Partikelfläche verteilten Nukleationszentren (*active sites*) initiiert wird. Dieses Resultat bedarf jedoch weiterer Untersuchung.

Für eine Bewertung der Ergebnisse bezüglich der Ausgangsfragestellungen sind nun Modellierer atmosphärischer Wolkenprozesse aufgerufen die Resultate dieser Arbeit zu berücksichtigen, zu bewerten und damit den Einfluss der solaren Aktivität auf das Erdklima zu quantifizieren. Mit dem geschaffenen experimentellen Aufbau ist die Möglichkeit gegeben, systematisch atmosphärisch relevante Aerosole auf ihre Kontaktnukleationsfähigkeit hin zu untersuchen und eine Datensammlung mit Vergleichswerten zu erzeugen. Dazu ist es dringend angeraten, einen Vergleich zwischen der heterogenen Immersionsgefrierereffizienz und

dem Kontakteismodus einer jeweiligen Untersuchungssubstanz anzustreben. Damit könnte geklärt werden, inwieweit Kontaktgefrieren als Sonderfall des Immersionsgefrierens zu betrachten ist. Letztendlich könnten zwei noch getrennt betrachtete Effekte zusammengeführt werden und eine Vereinheitlichung der Beschreibung wolkenmikrophysikalischer Mechanismen vorgenommen werden.





# Quellenverzeichnis

- ABBAS, M. und J. LATHAM (1969), The electrofreezing of supercooled water drops, *Journal of the Meteorological Society of Japan. Ser. II*, 47(2), S. 65–74.
- ACHTZEHN, T., R. MÜLLER, D. DUFT und T. LEISNER (2005), The Coulomb instability of charged microdroplets: dynamics and scaling, *European Physical Journal D*, 34(1-3), S. 311–313, doi:10.1140/epjd/e2005-00102-1, 12th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, Nanjing, China, Sep. 06-10, 2004.
- AITKEN, J. (1892), On some phenomena connected with cloudy condensation, *Proceedings of the Royal Society of London*, 51, S. 408–439, doi:10.1098/rspl.1892.0025.
- ALLEN, M. D. und O. G. RAABE (1985), Slip correction measurements of spherical solid aerosol particles in an improved Millikan apparatus, *Aerosol Science and Technology*, 4(3), S. 269–286, doi:10.1080/02786828508959055.
- ANHALT, K. (2001), Laboruntersuchungen zum Gefrierverhalten unterkühlter einzeln levitierter Wassertröpfchen, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin.
- BAILEY, A. G. (1988), *Electrostatic Spraying of Liquids*, Electrostatics and Electrostatic Applications Series, Research Studies Press.
- BARLOW, A. K. und J. LATHAM (1983), A laboratory study of the scavenging of sub-micron aerosol by charged raindrops, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 109(462), S. 763–770, doi:10.1002/qj.49710946205.
- BARON, P. A. und K. WILLEKE (2001), *Aerosol measurement: principles, techniques, and applications*, Wiley.
- BATEMAN, M. G., T. C. MARSHALL, M. STOLZENBURG und W. D. RUST (1999), Precipitation charge and size measurements inside a New Mexico mountain thunderstorm, *Journal of Geophysical Research*, 104(D8), S. 9643–9653.
- BATTLER, J., A. ZHAVORONKOV und M. MATTESON (1982), Particle deposition in the wake of charged spheres, *Journal of Aerosol Science*, 13(6), S. 491–498, doi:10.1016/0021-8502(82)90015-5.
- BAZILEVSKAYA, G. A. (2000), Observations of variability in cosmic rays, *Space Science Reviews*, 94, S. 25–38, doi:10.1023/A:1026721912992.
- BEARD, K. V. (1992), Ice initiation in warm-base convective clouds: An assessment of microphysical mechanisms, *Atmospheric Research*, 28(2), S. 125–152, doi:10.1016/0169-8095(92)90024-5.
- BEARD, K. V. und H. T. OCHS (1984), Collection and coalescence efficiencies for accretion, *Journal of Geophysical Research*, 89(D5), S. 7165–7169.
- BEARD, K. V. und H. T. OCHS (1986), *The Earth's Electrical Environment: Charging Mechanisms in Clouds and Thunderstorms*, vol. 9, 114–130 S., The National Academies Press.
- BEER, J. (2000), Long-term indirect indices of solar variability, *Space Science Reviews*, 94, S. 53–66, doi:10.1023/A:1026778013901.

- BEER, J., W. MENDE und R. STELLMACHER (2000), The role of the sun in climate forcing, *Quaternary Science Reviews*, 19(1–5), S. 403–415, doi:10.1016/S0277-3791(99)00072-4.
- BENZ, S., K. MEGAHED, O. MÖHLER, H. SAATHOFF, R. WAGNER und U. SCHURATH (2005), T-dependent rate measurements of homogeneous ice nucleation in cloud droplets using a large atmospheric simulation chamber, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 176(1–3), S. 208–217, doi:10.1016/j.jphotochem.2005.08.026, in Honour of Professor Richard P. Wayne.
- BLUME, H. P., R. HORN, G. W. BRÜMMER, E. KANDELER, R. KRETZSCHMAR, I. KÖGEL-KNABNER, K. STAHR, B. M. WILKE, P. SCHACHTSCHABEL et al. (2010), *Scheffer/Schachtschabel: Lehrbuch Der Bodenkunde*, Spektrum Lehrbuch, Spektrum Akademischer Verlag.
- B+M NOTTENKÄMPER (2012), *Illit - Arginotec NX - Spezifikationen*, Gesellschaft für Bergbau und Mineralstoffe mbH & Co. KG, Hauptstr. 50, 46244 Bottrop, abgerufen Aug. 2012.
- BOHREN, C. F. und D. HUFFMAN (1983), *Absorption and scattering of light by small particles*, Wiley science paperback series, Wiley.
- BOND, G., B. KROMER, J. BEER, R. MUSCHELER, M. N. EVANS, W. SHOWERS, S. HOFFMANN, R. LOTTI-BOND, I. HAJDAS und G. BONANI (2001), Persistent solar influence on North Atlantic climate during the Holocene, *Science*, 294(5549), S. 2130–2136, doi:10.1126/science.1065680.
- BOURDEAU, C. und S. CHAUZY (1989), Maximum electric charge of a hydrometeor in the electric field of a thundercloud, *Journal of Geophysical Research*, 94(D11), S. 13,121–13,126.
- BRISTOW, C. S., K. A. HUDSON-EDWARDS und A. CHAPPELL (2010), Fertilizing the Amazon and equatorial Atlantic with West African dust, *Geophysical Research Letters*, 37(14), S. L14,807–.
- BROADLEY, S. L., B. J. MURRAY, R. J. HERBERT, J. D. ATKINSON, S. DOBBIE, T. L. MALKIN, E. CONDLIFFE und L. NEVE (2012), Immersion mode heterogeneous ice nucleation by an Illite rich powder representative of atmospheric mineral dust, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(1), S. 287–307, doi:10.5194/acp-12-287-2012.
- CACCIUTO, A., S. AUER und D. FRENKEL (2004), Onset of heterogeneous crystal nucleation in colloidal suspensions, *Nature*, 428(6981), S. 404–406, doi:10.1038/nature02397.
- CANTRELL, W. und A. HEYMSFIELD (2005), Production of ice in tropospheric clouds: A review, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 86(6), S. 795–807, doi:10.1175/BAMS-86-6-795.
- CARANTI, J. M., A. J. ILLINGWORTH und S. J. MARSH (1985), The charging of ice by differences in contact potential, *Journal of Geophysical Research*, 90(D4), S. 6041–6046.
- CARSLAW, K. S., R. G. HARRISON und J. KIRKBY (2002), Cosmic rays, clouds, and climate, *Science*, 298(5599), S. 1732–1737, doi:10.1126/science.1076964.
- CHABOUREAU, J.-P., J.-P. CAMMAS, J. DURON, P. J. MASCART, N. M. SITNIKOV und H.-J. VOESSING (2007), A numerical study of tropical cross-tropopause transport by convective overshoots, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(7), S. 1731–1740, doi:10.5194/acp-7-1731-2007.

- CHEN, D. R., D. Y. H. PUI und S. L. KAUFMAN (1995), Electro spraying of conducting liquids for monodisperse aerosol generation in the 4nm to 1.8  $\mu\text{m}$  diameter range, *Journal of Aerosol Science*, 26(6), S. 963–977, doi:10.1016/0021-8502(95)00027-A.
- CHEN, J.-P., A. HAZRA und Z. LEVIN (2008), Parameterizing ice nucleation rates for cloud modeling using contact angle and activation energy derived from laboratory data, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 8(4), S. 14,419–14,465, doi:10.5194/acpd-8-14419-2008.
- CLAQUIN, T., M. SCHULZ und Y. J. BALKANSKI (1999), Modeling the mineralogy of atmospheric dust sources, *Journal of Geophysical Research*, 104(D18), S. 22,243–22,256.
- CLARK, S. P. (1966), *Handbook of physical constants*, Memoir 97, rev. ed., 587 S., Geological Society of America, New York, Kapitel von Hughes.
- COESA (1962), U.S. standard atmosphere, 1962, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.
- COHEN, M. D., R. C. FLAGAN und J. H. SEINFELD (1987), Studies of concentrated electrolyte solutions using the electrodynamic balance. 1. water activities for single-electrolyte solutions, *The Journal of Physical Chemistry*, 91(17), S. 4563–4574, doi:10.1021/j100301a029.
- COOPER, W. A. (1974), A possible mechanism for contact nucleation, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 31(7), S. 1832–1837, doi:10.1175/1520-0469(1974)031<1832:APMFCN>2.0.CO;2.
- COOPER, W. A. (1975), Reply to the comments of N. Fukuta, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 32(12), S. 2373–2375, doi:10.1175/1520-0469(1975)032<2373:R>2.0.CO;2.
- CORTI, T., B. P. LUO, M. DE REUS, D. BRUNNER, F. CAIRO, M. J. MAHONEY, G. MARTUCCI, R. MATTHEY, V. MITEV, F. H. DOS SANTOS, C. SCHILLER, G. SHUR, N. M. SITNIKOV, N. SPELTEN, H. J. VÖSSING, S. BORRMANN und T. PETER (2008), Unprecedented evidence for deep convection hydrating the tropical stratosphere, *Geophysical Research Letters*, 35(10), S. L10,810–10,815.
- CRC (2009), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 89. ed., CRC PRESS.
- CROTEAU, T., A. K. BERTRAM und G. N. PATEY (2008), Adsorption and structure of water on Kaolinite surfaces: Possible insight into ice nucleation from grand canonical Monte Carlo calculations, *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(43), S. 10,708–10,712, doi:10.1021/jp805615q, PMID: 18785690.
- CUBASCH, U., R. VOSS, A. LARKIN, J. D. HAIGH, S. DJAVIDNIA, N. MARSH, H. SVENSMARK, B. A. TINSLEY, H. VAN LOON, K. LABITZKE, N. F. ARNOLD, T. R. ROBINSON, R. J. HAARSMA, S. S. DRIJFHOUT, J. D. OPSTEEGH, F. M. SELTEN, W. MENDE und R. STELLMACHER (2000), Solar variability and the Earth's climate - Chapter: Influences, *Space Science Reviews*, 94, S. 185–306, doi:10.1023/A:1026754803423.
- CUNNINGHAM, E. (1910), On the velocity of steady fall of spherical particles through fluid medium, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 83(563), S. 357–365, doi:10.1098/rspa.1910.0024.
- CZICZO, D. J., K. D. FROYD, S. J. GALLAVARDIN, O. MÖHLER, S. BENZ, H. SAATHOFF und D. M. MURPHY (2009), Deactivation of ice nuclei due to atmospherically relevant surface coatings, *Environmental Research Letters*, 4(4), S. 044,013.

- DAVIES, J. F., A. E. HADDRELL und J. P. REID (2012), Time-resolved measurements of the evaporation of volatile components from single aerosol droplets, *Aerosol Science and Technology*, 46(6), S. 666–677, doi:10.1080/02786826.2011.652750.
- DAVIS, E. und G. SCHWEIGER (2002), *The Airborne Microparticle: Its Physics, Chemistry, Optics, and Transport Phenomena*, Springer.
- DAVIS, E. J. (1997), A history of single aerosol particle levitation, *Aerosol Science and Technology*, 26(3), S. 212–254, doi:10.1080/02786829708965426.
- DAWSON, G. A. und G. R. CARDELL (1973), Electrofreezing of supercooled waterdrops, *Journal of Geophysical Research*, 78(36), S. 8864–8866.
- DE REUS, M., S. BORRMANN, A. BANSEMER, A. J. HEYMSFIELD, R. WEIGEL, C. SCHILLER, V. MITEV, W. FREY, D. KUNKEL, A. KÜRTEEN, J. CURTIUS, N. M. SITNIKOV, A. ULANOVSKY und F. RAVEGNANI (2009), Evidence for ice particles in the tropical stratosphere from in-situ measurements, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(18), S. 6775–6792, doi:10.5194/acp-9-6775-2009.
- DEMOTT, P. J. (1990), An exploratory study of ice nucleation by soot aerosols, *Journal of Applied Meteorology*, 29(10), S. 1072–1079, doi:10.1175/1520-0450(1990)029<1072:AESOIN>2.0.CO;2.
- DEMOTT, P. J. und D. C. ROGERS (1990), Freezing nucleation rates of dilute solution droplets measured between -30 ° and -40 °C in laboratory simulations of natural clouds, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 47(9), S. 1056–1064, doi:10.1175/1520-0469(1990)047<1056:FNRODS>2.0.CO;2.
- DESHLER, T. und G. VALI (1992), Atmospheric concentrations of submicron contact-freezing nuclei, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 49(9), S. 773–784, doi:10.1175/1520-0469(1992)049<0773:ACOSCF>2.0.CO;2.
- DHARIWAL, V., P. HALL und A. RAY (1993), Measurements of collection efficiency of single, charged droplets suspended in a stream of submicron particles with an electrodynamic balance, *Journal of Aerosol Science*, 24(2), S. 197–209, doi:10.1016/0021-8502(93)90058-H.
- DICKINSON, R. E. (1975), Solar variability and the lower atmosphere, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 56(12), S. 1240–1248, doi:10.1175/1520-0477(1975)056<1240:SVATLA>2.0.CO;2.
- DIEHL, K. und S. WURZLER (2004), Heterogeneous drop freezing in the immersion mode: Model calculations considering soluble and insoluble particles in the drops, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 61(16), S. 2063–2072, doi:10.1175/1520-0469(2004)061<2063:HDFITI>2.0.CO;2.
- DJIKAEV, Y. S., A. TABAZADEH, P. HAMILL und H. REISS (2002), Thermodynamic conditions for the surface-stimulated crystallization of atmospheric droplets, *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(43), S. 10,247–10,253, doi:10.1021/jp021044s.
- DJIKAEV, Y. S., A. TABAZADEH und H. REISS (2003), Thermodynamics of crystal nucleation in multicomponent droplets: Adsorption, dissociation, and surface-stimulated nucleation, *The Journal of Chemical Physics*, 118(14), S. 6572–6581, doi:10.1063/1.1559034.
- DOOLITTLE, J. B. und G. VALI (1975), Heterogeneous freezing nucleation in electric fields, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 32(2), S. 375–379, doi:10.1175/1520-0469.

- DRAKE, J. C. (1968), Electrification accompanying the melting of ice particles, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, *94*(400), S. 176–191, doi:10.1002/qj.49709440007.
- DUFOUR, L. (1862), Ueber das Gefrieren des Wassers und über die Bildung des Hagels, *Annalen der Physik*, *190*(12), S. 530–554, doi:10.1002/andp.18621901203.
- DUFOUR, L. und R. DEFAY (1963), *Thermodynamics of clouds*, International geophysics series, Academic Press.
- DUFT, D. (2010), Laborexperimente zur Mikrophysik der Wolken, Dissertation, Technische Universität Ilmenau.
- DUFT, D. (2011a), Fluidodynamische Simulation eines 243K kalten Gasstromes durch ein gekühlte Paulfalle mit 3 und 6mm Düsenöffnungen, (unveröffentlicht), Numerisch berechnet mittels CFX der FEM-Software ANSYS 13.0 von ANSYS, Inc., Canonsburg, PA, USA.
- DUFT, D. (2011b), Experimentelle Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit eines Gasstromes, (unveröffentlicht), Durchgeführt mittels zeitaufgelöster Lichtstreuung an 1µm großen Probekörpern.
- DUFT, D. und T. LEISNER (2004a), Laboratory evidence for volume-dominated nucleation of ice in supercooled water microdroplets, *Atmospheric Chemistry and Physics*, *4*(7), S. 1997–2000, doi:10.5194/acp-4-1997-2004.
- DUFT, D. und T. LEISNER (2004b), The index of refraction of supercooled solutions determined by the analysis of optical rainbow scattering from levitated droplets, *International Journal of Mass Spectrometry*, *233*(1-3), S. 61–65, doi:10.1016/j.ijms.2003.11.020.
- DUFT, D., T. ACHTZEHN, R. MÜLLER, B. A. HUBER und T. LEISNER (2003), Coulomb fission - Rayleigh jets from levitated microdroplets, *Nature*, *421*(6919), S. 128, doi:10.1038/421128a.
- DUPLISSY, J., M. B. ENGHOFF, K. L. APLIN, F. ARNOLD, H. AUFMHOFF, M. AVNGAARD, U. BALTENSPERGER, T. BONDO, R. BINGHAM, K. CARSLAW, J. CURTIUS, A. DAVID, B. FASTRUP, S. GAGNÉ, F. HAHN, R. G. HARRISON, B. KELLETT, J. KIRKBY, M. KULMALA, L. LAAKSO, A. LAAKSONEN, E. LILLESTOL, M. LOCKWOOD, J. MÄKELÄ, V. MAKHMUTOV, N. D. MARSH, T. NIEMINEN, A. ONNELA, E. PEDERSEN, J. O. P. PEDERSEN, J. POLNY, U. REICHL, J. H. SEINFELD, M. SIPILÄ, Y. STOZHKOVA, F. STRATMANN, H. SVENSMARK, J. SVENSMARK, R. VEENHOF, B. VERHEGGEN, Y. VIISANEN, P. E. WAGNER, G. WEHRLE, E. WEINGARTNER, H. WEX, M. WILHELMSSON und P. M. WINKLER (2010), Results from the CERN pilot CLOUD experiment, *Atmospheric Chemistry and Physics*, *10*(4), S. 1635–1647, doi:10.5194/acp-10-1635-2010.
- DURANT, A. J. und R. A. SHAW (2005), Evaporation freezing by contact nucleation inside-out, *Geophysical Research Letters*, *32*(20), S. L20,814–.
- EASTWOOD, M. L., S. CREMEL, C. GEHRKE, E. GIRARD und A. K. BERTRAM (2008), Ice nucleation on mineral dust particles: Onset conditions, nucleation rates and contact angles, *Journal of Geophysical Research*, *113*(D22), S. D22,203–.
- EHRE, D., E. LAVERT, M. LAHAV und I. LUBOMIRSKY (2010), Water freezes differently on positively and negatively charged surfaces of pyroelectric materials, *Science*, *327*(5966), S. 672–675, doi:10.1126/science.1178085.

- ENGHOFF, M. B., J. O. P. PEDERSEN, U. I. UGGERHØJ, S. M. PALING und H. SVENSMARK (2011), Aerosol nucleation induced by a high energy particle beam, *Geophysical Research Letters*, 38(9), S. L09,805–, doi:10.1029/2011GL047036.
- FIELD, P. R., O. MÖHLER, P. CONNOLLY, M. KRÄMER, R. COTTON, A. J. HEYMSFIELD, H. SAATHOFF und M. SCHNAITER (2006), Some ice nucleation characteristics of Asian and Saharan desert dust, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(10), S. 2991–3006, doi:10.5194/acp-6-2991-2006.
- FISCHER, E. (1959), Die dreidimensionale Stabilisierung von Ladungsträgern in einem Vierpolfeld, *Zeitschrift für Physik A: Hadrons and Nuclei*, 156, S. 1–26, doi:10.1007/BF01332512.
- FISK, L. A., K.-P. WENZEL, A. BALOGH, R. A. BURGER, A. C. CUMMINGS, P. EVENSON, B. HEBER, J. R. JOKIPII, M. B. KRAINEV, J. KOTA, H. KUNOW, J. A. LE ROUX, F. B. McDONALD, R. B. MCKIBBEN, M. S. POTGIETER, J. A. SIMPSON, C. D. STEENBERG, S. SUESS, W. R. WEBBER, G. WIBBERENZ, M. ZHANG, P. FERRANDO, Z. FUJII, J. A. LOCKWOOD, H. MORAAL und E. C. STONE (1998), Global processes that determine cosmic ray modulation, *Space Science Reviews*, 83, S. 179–214, doi:10.1023/A:1005074923940.
- FLETCHER, N. H. (1970), On contact nucleation, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 27(7), S. 1098–1099, doi:10.1175/1520-0469(1970)027<1098:OCN>2.0.CO;2.
- FORSYTH, B., B. Y. H. LIU und F. J. ROMAY (1998), Particle charge distribution measurement for commonly generated laboratory aerosols, *Aerosol Science and Technology*, 28(6), S. 489–501, doi:10.1080/02786829808965540.
- FRIIS-CHRISTENSEN, E. (2000), Solar Variability and Climate - A Summary, *Space Science Reviews*, 94, S. 411–421, doi:10.1023/A:1026776902940.
- FRIIS-CHRISTENSEN, E. und K. LASSEN (1991), Length of the solar cycle: An indicator of solar activity closely associated with climate, *Science*, 254(5032), S. 698–700, doi:10.1126/science.254.5032.698.
- FROHN, A. und N. ROTH (2000), *Dynamics of Droplets*, Experimental Fluid Mechanics, Springer.
- FUCHS, N. A. (1963), On the stationary charge distribution on aerosol particles in a bipolar ionic atmosphere, *Pure and Applied Geophysics*, 56, S. 185–193.
- FUKUTA, N. (1975a), Comments on "A possible mechanism for contact nucleation" by W. A. Cooper, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 32(12), S. 2371–2373, doi:10.1175/1520-0469(1975)032<2371:COPMFC>2.0.CO;2.
- FUKUTA, N. (1975b), A study of the mechanism of contact ice nucleation, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 32(8), S. 1597–1603, doi:10.1175/1520-0469(1975)032<1597:ASOTMO>2.0.CO;2.
- GABARASHVILI, T. G. und N. V. GLIKI (1967), Origination of the ice phase in supercooled water under the influence of electrically charged crystals of Cholesterol and Naphtalene, *Izv. Atmospheric and Oceanic Physics*, 3(5), S. 570–574.
- GAST, F.-U. und H. FIEHN (2003), Profile. the development of integrated microfluidic systems at GeSiM, *Lab on a Chip*, 3, S. 6N–10N, doi:10.1039/B212706G.
- GAUDETTE, H. E., J. L. EADES und R. E. GRIM (1964), The nature of Illite, *Clays and Clay Minerals*, 13(1), S. 33–48, doi:10.1346/CCMN.1964.0130105, symposium on Structural Aspects of Layer Silicates.

- GAVISH, M., J. L. WANG, M. EISENSTEIN, M. LAHAV und L. LEISEROWITZ (1992), The role of crystal polarity in Alpha-amino Acid crystals for induced nucleation of ice, *Science*, 256(5058), S. 815–818, doi:10.1126/science.256.5058.815.
- GENTRY, J. und J. R. BROCK (1967), Unipolar diffusion charging of small aerosol particles, *The Journal of Chemical Physics*, 47(1), S. 64–69, doi:10.1063/1.1711892.
- GESIM (2012), Nanoliter dosage with piezoelectric microdispensers, website, abgerufen Mai 2012, [http://www.gesim.de/upload/PDFs/NaLi\\_en2010.pdf](http://www.gesim.de/upload/PDFs/NaLi_en2010.pdf).
- GOLDSTEIN, J. (2003), *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Kluwer Academic/ Plenum Publishers.
- GRAY, L. J., J. BEER, M. GELLER, J. D. HAIGH, M. LOCKWOOD, K. MATTHES, U. CUBASCH, D. FLEITMANN, G. HARRISON, L. HOOD, J. LUTERBACHER, G. A. MEEHL, D. SHINDELL, B. VAN GEEL und W. WHITE (2010), Solar influences on climate, *Rev. Geophys.*, 48(4), S. RG4001–, doi:10.1029/2009RG000282.
- GREENFIELD, S. M. (1957), Rain scavenging of radioactive particulate matter from the atmosphere, *Journal of Meteorology*, 14(2), S. 115–125, doi:10.1175/1520-0469(1957)014<0115:RSORPM>2.0.CO;2.
- GRIM, R. E., R. H. BRAY und W. F. BRADLEY (1937), The Mica in Argillaceous Sediments, *The American Mineralogist*, 22(7), S. 813–829.
- GROUSSET, F. E., P. GINOUX, A. BORY und P. E. BISCAYE (2003), Case study of a Chinese dust plume reaching the French Alps, *Geophysical Research Letters*, 30(6), S. 1277–.
- GROVER, S. N., H. R. PRUPPACHER und A. E. HAMIELEC (1977), A numerical determination of the efficiency with which spherical aerosol particles collide with spherical water drops due to inertial impaction and phoretic and electrical forces, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 34(10), S. 1655–1663, doi:doi:10.1175/1520-0469(1977)034<1655:ANDOTE>2.0.CO;2.
- GUNN, R. (1955), The statistical electrification of aerosols by ionic diffusion, *Journal of Colloid Science*, 10(1), S. 107–119, doi:10.1016/0095-8522(55)90081-7.
- HAGEN, D. E., R. J. ANDERSON und J. L. KASSNER (1981), Homogeneous condensation–freezing nucleation rate measurements for small water droplets in an expansion cloud chamber, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 38(6), S. 1236–1243, doi:10.1175/1520-0469(1981)038<1236:HCNRMF>2.0.CO;2.
- HAIGH, J. D. (1994), The role of stratospheric ozone in modulating the solar radiative forcing of climate, *Nature*, 370(6490), S. 544–546, doi:10.1038/370544a0.
- HALE, B. N. und M. KULMALA (2000), *Nucleation and atmospheric aerosols 2000: 15th international conference, Rolla, Missouri, 6-11 August 2000*, AIP conference proceedings, American Institute of Physics.
- HALL, W. D. und H. R. PRUPPACHER (1976), The survival of ice particles falling from cirrus clouds in subsaturated air, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 33(10), S. 1995–2006, doi:10.1175/1520-0469(1976)033<1995:TSOIPF>2.0.CO;2.
- HALLETT, J. und S. C. MOSSOP (1974), Production of secondary ice particles during riming process, *Nature*, 249(5452), S. 26–28, doi:10.1038/249026a0.
- HARRISON, G. R. (2000), Cloud formation and the possible significance of charge for atmospheric condensation and ice nuclei, *Space Science Reviews*, 94, S. 381–396, doi:10.1023/A:1026776902940.

- HARRISON, R. G. und M. H. AMBAUM (2008), Enhancement of cloud formation by droplet charging, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science*, 464 (2098), S. 2561–2573, doi:10.1098/rspa.2008.0009.
- HERSCHEL, W. (1801), Observations tending to investigate the nature of the sun, in order to find the causes or symptoms of its variable emission of light and heat; with remarks on the use that may possibly be drawn from solar observations, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 91, S. 265–318, doi:10.1098/rstl.1801.0015.
- HESSELBACHER, K. H., K. ANDERS und A. FROHN (1991), Experimental investigation of Gaussian beam effects on the accuracy of a droplet sizing method, *Applied Optics*, 30(33), S. 4930–4935, doi:10.1364/AO.30.004930.
- HEYMSFIELD, A. J. und L. M. MILOSHEVICH (1993), Homogeneous ice nucleation and supercooled liquid water in orographic wave clouds, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 50(15), S. 2335–2353, doi:10.1175/1520-0469(1993)050<2335:HINASL>2.0.CO;2.
- HÖFFER, T. E. (1961), A laboratory investigation of droplet freezing, *Journal of Meteorology*, 18(6), S. 766–778, doi:10.1175/1520-0469(1961)018<0766:ALIODF>2.0.CO;2.
- HOFFMANN, N. (2012), Laborexperiment zum Kontaktgefrieren unterkühlter Wolkentropfen, Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- HOOSE, C. und O. MÖHLER (2012), Heterogeneous ice nucleation on atmospheric aerosols: a review of results from laboratory experiments, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 12(5), S. 12,531–12,621, doi:10.5194/acpd-12-12531-2012.
- HOPPEL, W. (1978), Determination of the aerosol size distribution from the mobility distribution of the charged fraction of aerosols, *Journal of Aerosol Science*, 9(1), S. 41–54, doi:10.1016/0021-8502(78)90062-9.
- HOPPEL, W. A. (1985), Ion-aerosol attachment coefficients, ion depletion, and the charge distribution on aerosols, *Journal of Geophysical Research*, 90(D4), S. 5917–5923.
- HOWITZ, S. (1999), Components and systems for microliquid handling, *BioMethods - Microsystem Technology: A Powerful Tool for Biomolecular Studies*, 10, S. 31–73.
- HOYT, D. V. und K. H. SCHATTEN (1997), *The Role of the Sun in Climate Change*, ISBN 0195094131, Oxford University Press, USA.
- HUANG, J. und L. S. BARTELL (1995), Kinetics of homogeneous nucleation in the freezing of large water clusters, *The Journal of Physical Chemistry*, 99(12), S. 3924–3931, doi:10.1021/j100012a010.
- HUNG, H.-M., A. MALINOWSKI und S. T. MARTIN (2003), Kinetics of heterogeneous ice nucleation on the surfaces of mineral dust cores inserted into aqueous ammonium sulfate particles, *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(9), S. 1296–1306, doi:10.1021/jp021593y.
- IMERYS-CERAMICS (2007), *Kaolin -Kaolex FG- Technical Bulletin*, Kentucky-Tennessee Clay Company (Nashville, TN, USA), Langley, SC. 29834 (USA).
- IMJANITOV, I. M. und E. V. ČUBARINA (1967), *Electricity of the free atmosphere : results of measurements carried out during the International Geophysical Year and year of international geophysical collaboration*, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, aus dem Russ. übers.
- IPCC (2007), *4th Assessment Report of the IPCC (WG1 Abb. SPM2)*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.



- IRIBARNE, J. V. und B. J. MASON (1967), Electrification accompanying the bursting of bubbles in water and dilute aqueous solutions, *Trans. Faraday Soc.*, *63*, S. 2234–2245.
- JAKUBCZYK, D., M. ZIENTARA, W. BAZHAN, M. KOLWAS und K. KOLWAS (2001), A device for light scatterometry on single levitated droplets, *Opto-Electronic Review*, *9*(4), [http://www.wat.edu.pl/review/optor/2001/4/9\(4\)423.pdf](http://www.wat.edu.pl/review/optor/2001/4/9(4)423.pdf).
- JAKUBCZYK, D., G. DERKACHOV, M. ZIENTARA, M. KOLWAS und K. KOLWAS (2004), Local-field resonance in light scattering by a single water droplet with spherical dielectric inclusions, *Journal of the Optical Society of America A*, *21*(12), S. 2320–2323, doi:10.1364/JOSAA.21.002320.
- JAKUBCZYK, D., M. ZIENTARA, K. KOLWAS und M. KOLWAS (2007), Temperature dependence of evaporation coefficient for water measured in droplets in nitrogen under atmospheric pressure, *Journal of the Atmospheric Sciences*, *64*(3), S. 996–1004, doi:10.1175/JAS3860.1.
- JAMES, T., D. J. WALES und J. H. ROJAS (2007), Energy landscapes for water clusters in a uniform electric field, *The Journal of Chemical Physics*, *126*(5), 054506, doi:10.1063/1.2429659.
- JARZEMBSKI, M. A. und D. V. TANKOSIC (2005), Discharge of negatively charged micrometer size particles in an electrodynamic balance due to radioactivity, *Journal of Aerosol Science*, *36*(8), S. 1023–1035, doi:10.1016/j.jaerosci.2004.10.016.
- JAWOREK, A., K. ADAMIAK, W. BALACHANDRAN, A. KRUPA, P. CASTLE und W. MACHOWSKI (2002), Numerical simulation of scavenging of small particles by charged droplets, *Aerosol Science and Technology*, *36*(9), S. 913–924, doi:10.1080/02786820290092104.
- KADOYA, K., N. MATSUNAGA und A. NAGASHIMA (1985), Viscosity and thermal conductivity of dry air in the gaseous phase, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, *14*(4), S. 947–970, doi:10.1063/1.555744.
- KAZIL, J., R. HARRISON und E. LOVEJOY (2008), Tropospheric new particle formation and the role of ions, *Space Science Reviews*, *137*, S. 241–255, doi:10.1007/s11214-008-9388-2.
- KEITH, W. und C. SAUNDERS (1990), Further laboratory studies of the charging of Graupel during ice crystal interactions, *Atmospheric Research*, *25*(5), S. 445–464, doi:10.1016/0169-8095(90)90028-B.
- KHAYKIN, S., J.-P. POMMEREAU, L. KORSHUNOV, V. YUSHKOV, J. NIELSEN, N. LARSEN, T. CHRISTENSEN, A. GARNIER, A. LUKYANOV und E. WILLIAMS (2009), Hydration of the lower stratosphere by ice crystal geysers over land convective systems, *Atmospheric Chemistry and Physics*, *9*(6), S. 2275–2287, doi:10.5194/acp-9-2275-2009.
- KIRKBY, J., J. CURTIUS, J. ALMEIDA, E. DUNNE, J. DUPLISSY, S. EHRHART, A. FRANCHIN, S. GAGNE, L. ICKES, A. KUERTEN, A. KUPC, A. METZGER, F. RICCOBONO, L. RONDO, S. SCHOBESBERGER, G. TSAGKOGEOORGAS, D. WIMMER, A. AMORIM, F. BIANCHI, M. BREITENLECHNER, A. DAVID, J. DOMMEN, A. DOWNARD, M. EHN, R. C. FLAGAN, S. HAIDER, A. HANSEL, D. HAUSER, W. JUD, H. JUNNINEN, F. KREISSL, A. KVASHIN, A. LAAKSONEN, K. LEHTIPALO, J. LIMA, E. R. LOVEJOY, V. MAKHMUTOV, S. MATHOT, J. MIKKILA, P. MINGINETTE, S. MOGO, T. NIEMINEN, A. ONNELA, P. PEREIRA, T. PETAJA, R. SCHNITZHOFFER, J. H. SEINFELD, M. SIPILA, Y. STOZHKOVA, F. STRATMANN, A. TOME, J. VANHANEN, Y. VIISANEN, A. VRTALA, P. E. WAGNER, H. WALTHER, E. WEINGARTNER, H. WEX, P. M. WINKLER, K. S. CARSLAW, D. R. WORSNOP, U. BALTENSBERGER und M. KULMALA (2011), Role of

- sulphuric acid, ammonia and galactic cosmic rays in atmospheric aerosol nucleation, *Nature*, 476 (7361), S. 429–433, doi:10.1038/nature10343.
- KISELEV, S. B. (2001), Physical limit of stability in supercooled liquids, *International Journal of Thermophysics*, 22, S. 1421–1433, doi:10.1023/A:1012893020651.
- KNIVETON, D., B. TINSLEY, G. BURNS, E. BERING und O. TROSHICHEV (2008), Variations in global cloud cover and the fair-weather vertical electric field, *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, 70(13), S. 1633–1642, doi:10.1016/j.jastp.2008.07.001.
- KNUTSON, E. und K. WHITBY (1975), Aerosol classification by electric mobility: apparatus, theory, and applications, *Journal of Aerosol Science*, 6(6), S. 443–451, doi:10.1016/0021-8502(75)90060-9.
- KNUTSON, E. O. (1976), Extended electric mobility method for measuring aerosol particle size and concentration, *Fine Particles: Aerosol generation, measurement, sampling, and analysis*, Bd.1, B. Y. H. Liu, ed., academic Press, New York.
- KODERA, K., K. MATTHES, K. SHIBATA, U. LANGEMATZ und Y. KURODA (2003), Solar impact on the lower mesospheric subtropical jet: A comparative study with general circulation model simulations, *Geophysical Research Letters*, 30(6), S. 1315–4, doi:10.1029/2002GL016124.
- KOEHLER, K. A., S. M. KREIDENWEIS, P. J. DEMOTT, M. D. PETTERS, A. J. PRENNI und O. MÖHLER (2010), Laboratory investigations of the impact of mineral dust aerosol on cold cloud formation, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(23), S. 11,955–11,968, doi:10.5194/acp-10-11955-2010.
- KÖHLER, H. (1921a), Zur Kondensation des Wasserdampfes in der Atmosphäre - Erste Mitteilung, *Geofysiske Publ.*, 2(1), S. 3–15.
- KÖHLER, H. (1921b), Zur Kondensation des Wasserdampfes in der Atmosphäre - Zweite Mitteilung, *Geofysiske Publ.*, 2(6), S. 3–53.
- KÖHLER, H. (1926), *Zur Thermodynamik der Kondensation an hygroskopischen Kernen und Bemerkungen über das Zusammenfließen der Tropfen*, Meddelanden från Statens meteorologisk-hydrografiska anstalt, vol. 3, Norstedt, Stockholm.
- KÖHLER, H. (1936), The nucleus in and the growth of hygroscopic droplets, *Trans. Faraday Soc.*, 32, S. 1152–1161, doi:10.1039/TF9363201152.
- KOK, J. F. und N. O. RENNO (2008), Electrostatics in wind-blown sand, *Physical Review Letters*, 100, S. 0145,011–4, doi:10.1103/PhysRevLett.100.014501.
- KRAEMER, H. F. und H. F. JOHNSTONE (1955), Collection of aerosol particles in presence of electrostatic fields, *Industrial & Engineering Chemistry*, 47(12), S. 2426–2434, doi:10.1021/ie50552a020.
- KRÄMER, B. (1998), Laboruntersuchungen zum Gefrierprozeß in polaren stratosphärischen Wolken, Dissertation, Freie Universität Berlin.
- KRÄMER, B., M. SCHWELL, O. HÜBNER, H. VORTISCH, T. LEISNER, E. RÜHL, H. BAUMGÄRTEL und L. WÖSTE (1996), Homogeneous ice nucleation observed in single levitated micro droplets, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 100(11), S. 1911–1914, doi:10.1002/bbpc.19961001120.
- KRÄMER, B., O. HÜBNER, H. VORTISCH, L. WÖSTE, T. LEISNER, M. SCHWELL, E. RÜHL und H. BAUMGÄRTEL (1999), Homogeneous nucleation rates of supercooled water measured in single levitated microdroplets, *The Journal of Chemical Physics*, 111(14), S. 6521–6527, doi:10.1063/1.479946.

- KULMALA, M. und V.-M. KERMINEN (2008), On the formation and growth of atmospheric nanoparticles, *Atmospheric Research*, 90(2–4), S. 132–150, doi:10.1016/j.atmosres.2008.01.005, 17th International Conference on Nucleation and Atmospheric Aerosols – ICNAA07.
- KUMAI, M. (1961), Snow crystals and the identification of the nuclei in the northern United states of America, *Journal of Meteorology*, 18(2), S. 139–150, doi:10.1175/1520-0469(1961)018<0139:SCATIO>2.0.CO;2.
- LAAKSO, L., A. HIRSIKKO, T. GRÖNHOLM, M. KULMALA, A. LUTS und T.-E. PARTS (2007), Waterfalls as sources of small charged aerosol particles, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(9), S. 2271–2275.
- LADINO, L., O. STETZER, B. HATTENDORF, D. GÜNTHER, B. CROFT und U. LOHMANN (2011a), Experimental study of collection efficiencies between submicron aerosols and cloud droplets, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 68(9), S. 1853–1864, doi:10.1175/JAS-D-11-012.1.
- LADINO, L., O. STETZER, F. LÜÖND, A. WELTI und U. LOHMANN (2011b), Contact freezing experiments of Kaolinite particles with cloud droplets, *Journal of Geophysical Research*, 116(D22), S. D22,202–.
- LAPSHIN, V. B., M. Y. YABLOKOV und A. A. PALEI (2002), Vapor pressure over a charged drop, *Russian Journal of Physical Chemistry*, 76(10), S. 1727–1729.
- LATHAM, J. (1963), Electrification produced by the asymmetric rubbing of ice on ice, *British Journal of Applied Physics*, 14(8), S. 488.
- LATHAM, J. (1981), The electrification of thunderstorms, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 107(452), S. 277–298, doi:10.1002/qj.49710745202.
- LATHAM, J. und B. J. MASON (1961a), Generation of electric charge associated with the formation of soft hail in thunderclouds, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 260(1303), S. 537–549, doi:10.1098/rspa.1961.0052.
- LATHAM, J. und B. J. MASON (1961b), Electric charge transfer associated with temperature gradients in ice, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 260(1303), S. 523–536, doi:10.1098/rspa.1961.0051.
- LEE, R., G. WARREN und L. GUSTA (1995), *Biological ice nucleation and its applications*, APS Press.
- LENARD, P. (1892), Ueber die Electricität der Wasserfälle, *Annalen der Physik*, 282(8), S. 584–636, doi:10.1002/andp.18922820805.
- LEVIN, Z. und W. R. COTTON (2008), *Aerosol Pollution Impact on Precipitation: A Scientific Review*, Springer.
- LEVIN, Z., E. GANOR und V. GLADSTEIN (1996), The effects of desert particles coated with sulfate on rain formation in the eastern mediterranean, *Journal of Applied Meteorology*, 35(9), S. 1511–1523, doi:10.1175/1520-0450(1996)035<1511:TEODPC>2.0.CO;2.
- LI, R. und Q.-L. MIN (2010), Impacts of mineral dust on the vertical structure of precipitation, *Journal of Geophysical Research*, 115(D9), S. D09,203.
- LOEB, L. B. (1963), A tentative explanation of the electric field effect on the freezing of supercooled water drops, *Journal of Geophysical Research*, 68(15), S. 4475–4476.

- LOHMANN, U. und K. DIEHL (2006), Sensitivity studies of the importance of dust ice nuclei for the indirect aerosol effect on stratiform mixed-phase clouds, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 63(3), S. 968–982, doi:10.1175/JAS3662.1.
- LÜBKEN, F.-J. (2013), *Climate And Weather of the Sun-Earth System (CAWSES): Highlights from a priority program*, Springer, Dordrecht, The Netherlands, bereits 2012 veröffentlicht.
- LÜÖND, F., O. STETZER, A. WELTI und U. LOHMANN (2010), Experimental study on the ice nucleation ability of size-selected Kaolinite particles in the immersion mode, *Journal of Geophysical Research*, 115(D14), S. D14,201–.
- MACGORMAN, D. und W. RUST (1998), *The Electrical Nature of Storms*, Oxford University Press.
- MAMAKOS, A., L. NTZIACHRISTOS und Z. SAMARAS (2008), Differential mobility analyser transfer functions in scanning mode, *Journal of Aerosol Science*, 39(3), S. 227–243, doi:10.1016/j.jaerosci.2007.11.005.
- MARCH, R. E., R. J. HUGHES und J. F. J. TODD (1989), *Quadrupole Storage Mass Spectrometry*, Chemical Analysis, Wiley.
- MARCOLLI, C., S. GEDAMKE, T. PETER und B. ZOBRIK (2007), Efficiency of immersion mode ice nucleation on surrogates of mineral dust, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(19), S. 5081–5091, doi:10.5194/acp-7-5081-2007.
- MARKSON, R. (1981), Modulation of the Earth’s electric field by cosmic radiation, *Nature*, 291(5813), S. 304–308, doi:10.1038/291304a0.
- MARSH, N. und H. SVENSMARK (2003), Galactic cosmic ray and El Niño-Southern Oscillation trends in International Satellite Cloud Climatology Project D2 low-cloud properties, *Journal of Geophysical Research*, 108(D6), S. 4195–.
- MARSH, N. D. und H. SVENSMARK (2000), Low cloud properties influenced by cosmic rays, *Physical Review Letters*, 85(23), S. 5004–5007, doi:10.1103/PhysRevLett.85.5004.
- MASON, B. J. (1960), Ice-nucleating properties of clay minerals and stony meteorites, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 86(370), S. 552–556, doi:10.1002/qj.49708637014.
- MASON, B. J. (1971), *The physics of clouds*, Oxford monographs on meteorology, Clarendon Press.
- MASON, B. J. und J. MAYBANK (1958), Ice-nucleating properties of some natural mineral dusts, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 84(361), S. 235–241, doi:10.1002/qj.49708436104.
- MAUS, C. (2010a), Numerische Lösung der impliziten Verdunstungsgleichung unter Berücksichtigung der Tropfenladung und latenter Wärme, persönliche Mitteilung.
- MAUS, C. (2010b), Laborexperimente zur Mikrophysik geladener Wolkentropfen - Untersuchungen in einem elektrodynamischen Levitator zum Verdunstungsverhalten, Bachelorarbeit, Technische Universität Ilmenau.
- MAYBANK, J. und N. N. BARTHAKUR (1967), Growth and destruction of ice filaments in an electric field, *Nature*, 216(5110), S. 50–52, doi:10.1038/216050a0.
- MENDE, W. und R. STELLMACHER (2000), Solar variability and the search for corresponding climate signals, *Space Science Reviews*, 94, S. 295–306, doi:10.1023/A:1012062710692.

- MÖHLER, O., S. BÜTTNER, C. LINKE, M. SCHNAITER, H. SAATHOFF, O. STETZER, R. WAGNER, M. KRÄMER, A. MANGOLD, V. EBERT und U. SCHURATH (2005), Effect of sulfuric acid coating on heterogeneous ice nucleation by soot aerosol particles, *Journal of Geophysical Research*, 110(D11), S. D11,210–.
- MÖHLER, O., P. R. FIELD, P. CONNOLLY, S. BENZ, H. SAATHOFF, M. SCHNAITER, R. WAGNER, R. COTTON, M. KRÄMER, A. MANGOLD und A. J. HEYMSFIELD (2006), Efficiency of the deposition mode ice nucleation on mineral dust particles, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(10), S. 3007–3021, doi:10.5194/acp-6-3007-2006.
- MÖHLER, O., S. BENZ, H. SAATHOFF, M. SCHNAITER, R. WAGNER, J. SCHNEIDER, S. WALTER, V. EBERT und S. WAGNER (2008), The effect of organic coating on the heterogeneous ice nucleation efficiency of mineral dust aerosols, *Environmental Research Letters*, 3(2), S. 025,007.
- MÜLLER, R. (2010), Stabilität und Zerfallsdynamik hochgeladener Flüssigkeitströpfchen, Dissertation, Technische Universität Ilmenau, doi:urn:nbn:de:gbv:ilm1-2009000486.
- MURPHY, D. M. und T. KOOP (2005), Review of the vapour pressures of ice and supercooled water for atmospheric applications, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 131(608), S. 1539–1565.
- MURRAY, B. J., S. L. BROADLEY, T. W. WILSON, J. D. ATKINSON und R. H. WILLS (2011), Heterogeneous freezing of water droplets containing Kaolinite particles, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(9), S. 4191–4207, doi:10.5194/acp-11-4191-2011.
- NADOLNY, J. (2007), Aufbau eines elektronischen Moduls zur softwaregestützten Ansteuerung einer Paulfalle und weiterer peripherer Bauteile, Belegarbeit, Technische Universität Ilmenau.
- NADOLNY, J. (2008), Aufbau eines automatisierten Gefrierexperiments in einer elektrodynamischen Partikelfalle, Diplomarbeit, Technische Universität Ilmenau.
- NEFF, U., S. J. BURNS, A. MANGINI, M. MUDELSEE, D. FLEITMANN und A. MATTER (2001), Strong coherence between solar variability and the monsoon in Oman between 9 and 6 kyr ago, *Nature*, 411(6835), S. 290–293, doi:10.1038/35077048.
- NEY, E. P. (1959), Cosmic radiation and the weather, *Nature*, 183(4659), S. 451–452, doi:10.1038/183451a0.
- NIEDERMEIER, D., R. A. SHAW, S. HARTMANN, H. WEX, T. CLAUSS, J. VOIGTLÄNDER und F. STRATMANN (2011), Heterogeneous ice nucleation: bridging stochastic and singular freezing behavior, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 11(1), S. 3161–3180, doi:10.5194/acpd-11-3161-2011.
- NIELSEN, J. K., N. LARSEN, F. CAIRO, G. DI DONFRANCESCO, J. M. ROSEN, G. DURRY, G. HELD und J. P. POMMEREAU (2007), Solid particles in the tropical lowest stratosphere, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(3), S. 685–695, doi:10.5194/acp-7-685-2007.
- NIELSEN, J. K., C. MAUS, D. RZESANKE und T. LEISNER (2011), Charge induced stability of water droplets in subsaturated environment, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(5), S. 2031–2037, doi:10.5194/acp-11-2031-2011.
- NIELSEN, K. A. und J. C. HILL (1976a), Capture of particles on spheres by inertial and electrical forces, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15(3), S. 157–163, doi:10.1021/i160059a002.

- NIELSEN, K. A. und J. C. HILL (1976b), Collection of inertialess particles on spheres with electrical forces, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15(3), S. 149–157, doi:10.1021/i160059a001.
- O'DOWD, C. D. und T. HOFFMANN (2005), Coastal new particle formation: A review of the current state-of-the-art, *Environmental Chemistry*, 2(4), S. 245–255.
- PAUL, W. und H. STEINWEDEL (1953), Ein neues Massenspektrometer ohne Magnetfeld, *Zeitschrift für Naturforschung Teil A - A Journal of Physical Sciences*, 8(7), S. 448–450.
- PEREYRA, R. G. und E. E. AVILA (2002), Charge transfer measurements during single ice crystal collisions with a target growing by riming, *Journal of Geophysical Research*, 107(D23), S. 4735–.
- PERRY, R. H., D. W. GREEN und J. O. MALONEY (1997), *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill International Editions, McGraw-Hill.
- PIERCE, J. R. und P. J. ADAMS (2009), Can cosmic rays affect cloud condensation nuclei by altering new particle formation rates?, *Geophysical Research Letters*, 36(9), S. L09,820–, doi:10.1029/2009GL037946.
- PINTI, V., C. MARCOLLI, B. ZOBRIST, C. R. HOYLE und T. PETER (2012), Ice nucleation efficiency of clay minerals in the immersion mode, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(13), S. 5859–5878, doi:10.5194/acp-12-5859-2012.
- PITTER, R. L. und H. R. PRUPPACHER (1973), A wind tunnel investigation of freezing of small water drops falling at terminal velocity in air, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 99(421), S. 540–550, doi:10.1002/qj.49709942111.
- PRENNI, A. J., R. L. SIEFERT, T. B. ONASCH, M. A. TOLBERT und P. J. DEMOTT (2000), Design and characterization of a fluidized bed aerosol generator: A source for dry, submicrometer aerosol, *Aerosol Science and Technology*, 32(5), S. 465–481, doi:10.1080/027868200303588.
- PRESS, W. H., S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING und B. P. FLANNERY (1992), *Numerical recipes in C (2nd ed.): the art of scientific computing*, 2nd ed., Cambridge University Press, New York, NY, USA.
- PROSPERO, J. M. und R. T. NEES (1986), Impact of the North African drought and El Niño on mineral dust in the Barbados trade winds, *Nature*, 320(6064), S. 735–738, doi:10.1038/320735a0.
- PRUPPACHER, H. R. (1963), The effect of an external electric field on the supercooling of water drops, *Journal of Geophysical Research*, 68(14), S. 4463–4474.
- PRUPPACHER, H. R. (1973), Electrofreezing of supercooled water, *Pure and Applied Geophysics*, 104, S. 623–634, doi:10.1007/BF00875907.
- PRUPPACHER, H. R. (1995), A new look at homogeneous ice nucleation in supercooled water drops, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 52(11), S. 1924–1933, doi:10.1175/1520-0469(1995)052<1924:ANLAHI>2.0.CO;2.
- PRUPPACHER, H. R. und K. V. BEARD (1970), A wind tunnel investigation of the internal circulation and shape of water drops falling at terminal velocity in air, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 96(408), S. 247–256, doi:10.1002/qj.49709640807.
- PRUPPACHER, H. R. und J. D. KLETT (1997), *Microphysics of Clouds and Precipitation*, Atmospheric and Oceanographic Sciences Library, Kluwer Academic Publishers.

- RAPP, M. und F.-J. LÜBKEN (2004), Polar mesosphere summer echoes (pmse): review of observations and current understanding, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 4(4), S. 4777–4876, doi:10.5194/acpd-4-4777-2004.
- RAPP, M., I. STRELNIKOVA und J. GUMBEL (2007), Meteoric smoke particles: Evidence from rocket and radar techniques, *Advances in Space Research*, 40(6), S. 809–817, doi:10.1016/j.asr.2006.11.021.
- RAU, W. (1950), Über die Wirkungsweise der Gefrierkerne im unterkühlten Wasser, *Zeitschrift für Naturforschung Teil A*, 5a, S. 667–675.
- RAU, W. (1951), Eiskeimbildung durch dielektrische Polarisation, *Zeitschrift für Naturforschung Teil A*, 6a, S. 649–657.
- RAYLEIGH, L. (1882), XX. On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity, *Philosophical Magazine Series 5*, 14(87), S. 184–186, doi:10.1080/14786448208628425.
- RISTENPART, W. D., J. C. BIRD, A. BELMONTE, F. DOLLAR und H. A. STONE (2009), Non-coalescence of oppositely charged drops, *Nature*, 461(7262), S. 377–380, doi:10.1038/nature08294.
- ROBINSON, D. A. (2004), Measurement of the solid dielectric permittivity of clay minerals and granular samples using a time domain reflectometry immersion method, *Vadose Zone Journal*, 3(2), S. 705–713, doi:10.2113/3.2.705.
- ROEDEL, W. (2000), *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*, Springer.
- ROTTMAN, G. (2000), Variations of Solar Ultraviolet Irradiance observed by the UARS SOLSTICE - 1991 to 1999, *Space Science Reviews*, 94, S. 83–91, doi:10.1023/A:1026786315718.
- RUSANOV, A. (1979), Thermodynamic theory of nucleation on charged particles, *Journal of Colloid and Interface Science*, 68(1), S. 32–47, doi:10.1016/0021-9797(79)90256-X.
- RZESANKE, D., J. NADOLNY, D. DUFT, R. MÜLLER, A. KISELEV und T. LEISNER (2012), On the role of surface charges for homogeneous freezing of supercooled water microdroplets, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, S. 9359–9363, doi:10.1039/C2CP23653B.
- RZESANKE, D., D. DUFT und T. LEISNER (2013), Laboratory experiments on the microphysics of electrified cloud droplets, in *Climate And Weather of the Sun-Earth System (CAWSES): Highlights from a priority program*, edited by F.-J. LÜBKEN, Springer, Dordrecht, The Netherlands, doi:10.1007/978-94-007-4348-9--6.
- SALT, R. W. (1961), Effect of electrostatic field on freezing of supercooled water and insects, *Science*, 133(3451), S. 458–459, doi:10.1126/science.133.3451.458.
- SANTACHIARA, G., L. D. MATTEO, F. PRODI und F. BELOSI (2010), Atmospheric particles acting as ice forming nuclei in different size ranges, *Atmospheric Research*, 96(2–3), S. 266–272, doi:10.1016/j.atmosres.2009.08.004, 15th International Conference on Clouds and Precipitation – ICCP 2008.
- SASSEN, K. und G. C. DODD (1988), Homogeneous nucleation rate for highly supercooled cirrus cloud droplets, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 45(8), S. 1357–1369, doi:10.1175/1520-0469(1988)045<1357:HNRFHS>2.0.CO;2.
- SAUNDERS, C. (2008), Charge separation mechanisms in clouds, *Space Science Reviews*, 137, S. 335–353, doi:10.1007/s11214-008-9345-0.

- SAUNDERS, C., M. HICKSON, M. MALONE und J. VON RICHTOFEN (1993), Charge separation during the fragmentation of rime and frost, *Atmospheric Research*, 29(3–4), S. 261–270, doi:10.1016/0169-8095(93)90007-B.
- SCHALLER, R. C. und N. FUKUTA (1979), Ice nucleation by aerosol particles: Experimental studies using a wedge-shaped ice thermal diffusion chamber, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 36(9), S. 1788–1802, doi:10.1175/1520-0469(1979)036<1788:INBAPE>2.0.CO;2.
- SCIORTINO, F., A. GEIGER und E. H. STANLEY (1992), Network defects and molecular mobility in liquid water, *The Journal of Chemical Physics*, 96(5), S. 3857–3865, doi:10.1063/1.461890.
- SEELEY, L. H. und G. T. SEIDLER (2001), Preactivation in the nucleation of ice by Langmuir films of aliphatic alcohols, *The Journal of Chemical Physics*, 114(23), S. 10,464–10,470, doi:10.1063/1.1375151.
- SHAVIV, N. J. (2005), On climate response to changes in the cosmic ray flux and radiative budget, *Journal of Geophysical Research*, 110(A8), S. A08,105–, doi:10.1029/2004JA010866.
- SHAW, R. A., A. J. DURANT und Y. MI (2005), Heterogeneous surface crystallization observed in undercooled water, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(20), S. 9865–9868, doi:10.1021/jp0506336, PMID: 16852192.
- SHINBROT, T. und H. J. HERRMANN (2008), Granular matter: Static in motion, *Nature*, 451(7180), S. 773–774.
- SHULMAN, M. L., R. J. CHARLSON und E. J. DAVIS (1997), The effects of atmospheric organics on aqueous droplet evaporation, *Journal of Aerosol Science*, 28(5), S. 737–752, doi:10.1016/S0021-8502(96)00469-7.
- SINCLAIR, D. und G. S. HOOPES (1975), A continuous flow condensation nucleus counter, *Journal of Aerosol Science*, 6(1), S. 1–7, doi:10.1016/0021-8502(75)90036-1.
- SMALL, J. D., P. Y. CHUANG, G. FEINGOLD und H. JIANG (2009), Can aerosol decrease cloud lifetime?, *Geophysical Research Letters*, 36, S. L16,806, doi:10.1029/2009GL038888.
- SONETT, C., M. GIAMPAPA und M. MATTHEWS (1991), *The Sun in Time*, Space Science Series, University of Arizona Press.
- SPEEDY, R. J. und C. A. ANGELL (1976), Isothermal compressibility of supercooled water and evidence for a thermodynamic singularity at -45°C, *The Journal of Chemical Physics*, 65(3), S. 851–858, doi:10.1063/1.433153.
- STAN, C. A., S. K. Y. TANG, K. J. M. BISHOP und G. M. WHITESIDES (2011), Externally applied electric fields up to  $1.6 \times 10^5$  V/m do not affect the homogeneous nucleation of ice in supercooled water, *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(5), S. 1089–1097, doi:10.1021/jp110437x.
- STEINER, B., B. BERGE, R. GAUSMANN, J. ROHMANN und E. RÜHL (1999), Fast in situ sizing technique for single levitated liquid aerosols, *Applied Optics*, 38(9), S. 1523–1529, doi:10.1364/AO.38.001523.
- STEUDEL, A., L. BATENBURG, H. FISCHER, P. WEIDLER und K. EMMERICH (2009), Alteration of non-swelling clay minerals and magadiite by acid activation, *Applied Clay Science*, 44(1–2), S. 95–104, doi:10.1016/j.clay.2009.02.001.



- STÖCKEL, P. (2001), Homogene Nukleation in levitierten Tröpfchen aus stark unterkühltem H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O, Dissertation, Freie Universität Berlin.
- STÖCKEL, P., H. VORTISCH, T. LEISNER und H. BAUMGÄRTEL (2002), Homogeneous nucleation of supercooled liquid water in levitated microdroplets, *Journal of Molecular Liquids*, *96–97*(0), S. 153–175, doi:10.1016/S0167-7322(01)00340-3, physical Chemistry of Liquids.
- STÖCKEL, P., I. M. WEIDINGER, H. BAUMGÄRTEL und T. LEISNER (2005), Rates of homogeneous ice nucleation in levitated H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O droplets, *The Journal of Physical Chemistry A*, *109*(11), S. 2540–2546, doi:10.1021/jp047665y, PMID: 16833556.
- STOLZENBURG, M. R. und P. H. MCMURRY (2008), Equations governing single and tandem DMA configurations and a new lognormal approximation to the transfer function, *Aerosol Science and Technology*, *42*(6), S. 421–432, doi:10.1080/02786820802157823.
- SVENSMARK, H., J. O. P. PEDERSEN, N. D. MARSH, M. B. ENGHOFF und U. I. UGGERHØJ (2007), Experimental evidence for the role of ions in particle nucleation under atmospheric conditions, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science*, *463*(2078), S. 385–396, doi:10.1098/rspa.2006.1773.
- SVENSSON, E. A., C. DELVAL, P. VON HESSBERG, M. S. JOHNSON und J. B. C. PETERSSON (2009), Freezing of water droplets colliding with Kaolinite particles, *Atmospheric Chemistry and Physics*, *9*(13), S. 4295–4300, doi:10.5194/acp-9-4295-2009.
- SVISHCHEV, I. M. und P. G. KUSALIK (1996), Electrofreezing of liquid water: A microscopic perspective, *Journal of the American Chemical Society*, *118*(3), S. 649–654, doi:10.1021/ja951624l.
- TABAZADEH, A., Y. S. DJIKAEV, P. HAMILL und H. REISS (2002a), Laboratory evidence for surface nucleation of solid polar stratospheric cloud particles, *The Journal of Physical Chemistry A*, *106*(43), S. 10,238–10,246, doi:10.1021/jp021045k.
- TABAZADEH, A., Y. S. DJIKAEV und H. REISS (2002b), Surface crystallization of supercooled water in clouds, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *99*(25), S. 15,873–15,878, doi:10.1073/pnas.252640699.
- TABOREK, P. (1985), Nucleation in emulsified supercooled water, *Physical Review B*, *32*, S. 5902–5906, doi:10.1103/PhysRevB.32.5902.
- TAFLIN, D. C., S. H. ZHANG, T. ALLEN und E. JAMES DAVIS (1988), Measurement of droplet interfacial phenomena by light-scattering techniques, *AIChE Journal*, *34*(8), S. 1310–1320, doi:10.1002/aic.690340809.
- TAKAHASHI, T. (1973), Measurement of electric charge of cloud droplets, drizzle, and raindrops, *Rev. Geophys.*, *11*(4), S. 903–924.
- TAKAHASHI, T., T. TAJIRI und Y. SONOI (1999), Charges on graupel and snow crystals and the electrical structure of winter thunderstorms, *Journal of the Atmospheric Sciences*, *56*(11), S. 1561–1578, doi:10.1175/1520-0469(1999)056<1561:COGASC-2.0.CO;2.
- THOMSON, J. J. und G. P. THOMSON (1928), *Conduction of Electricity through Gases*, vol. 1, 310–337 S., Conduction of Electricity through Gases, Cambridge.
- TINSLEY, B., R. ROHRBAUGH und M. HEI (2001), Electroscavenging in clouds with broad droplet size distributions and weak electrification, *Atmospheric Research*, *59+60*(0), S. 115–135, doi:10.1016/S0169-8095(01)00112-0, 13th International Conference on Clouds and Precipitation.

- TINSLEY, B. A. (2000), Influence of solar wind on the global electric circuit, and inferred effects on cloud microphysics, temperature, and dynamics in the troposphere, *Space Science Reviews*, 94, S. 231–258, doi:10.1023/A:1026775408875.
- TINSLEY, B. A. (2008), The global atmospheric electric circuit and its effects on cloud microphysics, *Reports on Progress in Physics*, 71(6), S. 066,801, doi:10.1088/0034-4885/71/6/066801.
- TINSLEY, B. A. und G. W. DEEN (1991), Apparent tropospheric response to MeV-GeV particle flux variations: A connection via electrofreezing of supercooled water in high-level clouds?, *Journal of Geophysical Research*, 96(D12), S. 22,283–22,296, doi:10.1029/91JD02473.
- TINSLEY, B. A. und F. YU (2004), Atmospheric ionization and clouds as links between solar activity and climate, in *Geophys. Monogr. Ser.*, vol. 141, S. 321–339, AGU, Washington, DC.
- TINSLEY, B. A., R. P. ROHRBAUGH, M. HEI und K. V. BEARD (2000), Effects of image charges on the scavenging of aerosol particles by cloud droplets and on droplet charging and possible ice nucleation processes, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 57(13), S. 2118–2134, doi:10.1175/1520-0469(2000)057<2118:EOICOT>2.0.CO;2.
- TONEY, M. F., J. N. HOWARD, J. RICHER, G. L. BORGES, J. G. GORDON, O. R. MELROY, D. G. WIESLER, D. YEE und L. B. SORENSEN (1994), Voltage-dependent ordering of water molecules at an electrode-electrolyte interface, *Nature*, 368(6470), S. 444–446.
- TOULOUKIAN, Y., W. JUDD und R. ROY (1989), *Physical properties of rocks and minerals v. II-2, CINDAS data series on material properties : Group II, Properties of special materials 2*, vol. 2, iv. series ed., 303 S., CINDAS data series on material properties. - New York, NY u.a. : Hemisphere Publ. Co.
- TRIPATHI, S. N. und R. HARRISON (2002), Enhancement of contact nucleation by scavenging of charged aerosol particles, *Atmospheric Research*, 62(1–2), S. 57–70, doi:10.1016/S0169-8095(02)00020-0.
- TROSHICHEV, O. (2008), Solar wind influence on atmospheric processes in winter Antarctica – transport processes in the coupled solar wind-geospace system seen from a high-latitude vantage point, *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, 70(18), S. 2381–2396, doi:10.1016/j.jastp.2008.09.023.
- TSI (2006a), *Model 3068B Aerosol Electrometer User’s Manual P/N 1930077, Revision A*.
- TSI (2006b), *Model 3776 Ultrafine Condensation Particle Counter Operation and Service Manual P/N 1980522, Revision B*.
- TSI (2007), *Model 3480 Electro Spray Aerosol Generator User’s Manual P/N 1933793, Revision E*.
- TSI (2009), *Series 3080 Electrostatic Classifiers Operation and Service Manual P/N 1933792, Revision J*.
- TWOMEY, S. (1991), Aerosols, clouds and radiation, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 25(11), S. 2435–2442, doi:10.1016/0960-1686(91)90159-5, symposium on Global Climatic Effects of Aerosols.
- TWOMEY, S. A., M. PIEPGRASS und T. L. WOLFE (1984), An assessment of the impact of pollution on global cloud albedo, *Tellus B*, 36B(5), S. 356–366, doi:10.1111/j.1600-0889.1984.tb00254.x.

- VALI, G. (1966), Sizes of atmospheric ice nuclei, *Nature*, *212*(5060), S. 384–385.
- VALI, G. (2008), Repeatability and randomness in heterogeneous freezing nucleation, *Atmospheric Chemistry and Physics*, *8*(16), S. 5017–5031, doi:10.5194/acp-8-5017-2008.
- VALI, G. C. (1985), Nucleation terminology, *Journal of Aerosol Science*, *16*(6), S. 575–576, doi:10.1016/0021-8502(85)90009-6.
- VAN LOON, H. und K. LABITZKE (2000), The influence of the 11-year solar cycle on the stratosphere below 30 km: a review, *Space Science Reviews*, *94*, S. 259–278, doi:10.1023/A:1026731625713.
- VELDE, B. (1992), *Introduction to Clay minerals : chemistry, origins, uses and environmental significance*, 1. ed., Chapman and Hall, London u.a.
- VRBKA, L. und P. JUNGWIRTH (2006), Homogeneous freezing of water starts in the subsurface, *The Journal of Physical Chemistry B*, *110*(37), S. 18,126–18,129, doi:10.1021/jp064021c.
- WALSH, J. J. und K. A. STEIDINGER (2001), Saharan dust and Florida red tides: The cyanophyte connection, *Journal of Geophysical Research*, *106*(C6), S. 11,597–11,612.
- WANG, P. und H. LIN (1995), Comparison of model results of collection efficiency of aerosol particles by individual water droplets and ice crystals in a subsaturated atmosphere, *Atmospheric Research*, *38*(1–4), S. 381–390, doi:10.1016/0169-8095(95)00007-E.
- WANG, P. K. und H. R. PRUPPACHER (1977), An experimental determination of the efficiency with which aerosol particles are collected by water drops in subsaturated air, *Journal of the Atmospheric Sciences*, *34*(10), S. 1664–1669, doi:10.1175/1520-0469(1977)034<1664:AEDOTE>2.0.CO;2.
- WANG, P. K., S. N. GROVER und H. R. PRUPPACHER (1978), On the effect of electric charges on the scavenging of aerosol particles by clouds and small raindrops, *Journal of the Atmospheric Sciences*, *35*(9), S. 1735–1743, doi:10.1175/1520-0469(1978)035<1735:OTEOEC>2.0.CO;2.
- WANG, S. C. und R. C. FLAGAN (1990), Scanning electrical mobility spectrometer, *Aerosol Science and Technology*, *13*(2), S. 230–240, doi:10.1080/02786829008959441.
- WANG, X., L. ZHANG und M. D. MORAN (2010), Uncertainty assessment of current size-resolved parameterizations for below-cloud particle scavenging by rain, *Atmospheric Chemistry and Physics*, *10*(12), S. 5685–5705, doi:10.5194/acp-10-5685-2010.
- WARD, T. L. und E. J. DAVIS (1990), Principles of aerosol radioactivity measurement using the electrodynamic balance, *Journal of Aerosol Science*, *21*(7), S. 875–887, doi:10.1016/0021-8502(90)90159-U.
- WARD, T. L., E. J. DAVIS, J. R. W. JENKINS und D. D. MCRAE (1989), Electrodynamic radioactivity detector for microparticles, *Review of Scientific Instruments*, *60*(3), S. 414–421, doi:10.1063/1.1140393.
- WARNECK, P. (2000), *Chemistry of the Natural Atmosphere*, International Geophysics Series, Academic.
- WARNECKE, G. (1997), *Meteorologie und Umwelt: Eine Einführung*, 2nd ed., 354 S., Springer.
- WELTI, A., F. LÜÖND, O. STETZER und U. LOHMANN (2009), Influence of particle size on the ice nucleating ability of mineral dusts, *Atmospheric Chemistry and Physics*, *9*(18), S. 6705–6715, doi:10.5194/acp-9-6705-2009.

- WENDER, C. (2011), Korrekturfaktoren der Kondensatorfeldgleichung bei unterschiedlichen Elektrodengeometrien, (unveröffentlicht), Numerisch berechnet mittels SIMION 8.0 von Scientific Instrument Services, Inc., Ringoes, NJ USA.
- WHEELER, M. J. und A. K. BERTRAM (2012), Deposition nucleation on mineral dust particles: a case against classical nucleation theory with the assumption of a single contact angle, *Atmospheric Chemistry and Physics*, *12*(2), S. 1189–1201, doi:10.5194/acp-12-1189-2012.
- WHITE, O. R., J. FONTENLA und P. A. FOX (2000), Extreme solar cycle variability in strong lines between 200 and 400 nm, *Space Science Reviews*, *94*, S. 67–74, doi:10.1023/A:1026730131648.
- WIEDENSOHLER, A. (1988), An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range, *Journal of Aerosol Science*, *19*(3), S. 387–389, doi:10.1016/0021-8502(88)90278-9.
- WIEDENSOHLER, A. und H. FISSAN (1988), Aerosol charging in high purity gases, *Journal of Aerosol Science*, *19*(7), S. 867–870, doi:10.1016/0021-8502(88)90054-7, 16th Annual Conference of the Gesellschaft für Aerosolforschung.
- WIEDENSOHLER, A., E. LÜTKEMEIER, M. FELDPAUSCH und C. HELSPER (1986), Investigation of the bipolar charge distribution at various gas conditions, *Journal of Aerosol Science*, *17*(3), S. 413–416, doi:10.1016/0021-8502(86)90118-7.
- WILSON, C. (1929), Some thundercloud problems, *Journal of the Franklin Institute*, *208*(1), S. 1–12, doi:10.1016/S0016-0032(29)90935-2.
- WILSON, C. T. R. (1897), Condensation of water vapour in the presence of dust-free air and other gases., *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, *2*, S. 265–307.
- WISE, M. E., K. J. BAUSTIAN, T. KOOP, M. A. FREEDMAN, E. J. JENSEN und M. A. TOLBERT (2011), Depositional ice nucleation onto hydrated NaCl particles: a new mechanism for ice formation in the troposphere, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, *11*(8), S. 23,139–23,167, doi:10.5194/acpd-11-23139-2011.
- WOESSNER, R. und R. GUNN (1956), Measurements related to the fundamental processes of aerosol electrification, *Journal of Colloid Science*, *11*(1), S. 69–76, doi:10.1016/0095-8522(56)90021-6.
- WOOD, S. E., M. B. BAKER und B. D. SWANSON (2002), Instrument for studies of homogeneous and heterogeneous ice nucleation in free-falling supercooled water droplets, *Review of Scientific Instruments*, *73*(11), S. 3988–3996, doi:10.1063/1.1511796.
- WUERKER, R. F., H. SHELTON und R. V. LANGMUIR (1959), Electrodynamic containment of charged particles, *Journal of Applied Physics*, *30*(3), S. 342–349, doi:10.1063/1.1735165.
- YAIR, Y. (2008), Charge generation and separation processes, *Space Science Reviews*, *137*, S. 119–131, doi:10.1007/s11214-008-9348-x.
- YOUNG, K. C. (1974), The role of contact nucleation in ice phase initiation in clouds, *Journal of the Atmospheric Sciences*, *31*(3), S. 768–776, doi:10.1175/1520-0469(1974)031<0768:TROCNI>2.0.CO;2.
- ZANGI, R. und A. E. MARK (2004), Electrofreezing of confined water, *The Journal of Chemical Physics*, *120*(15), S. 7123–7130, doi:10.1063/1.1687315.

ZIMMERMANN, F., S. WEINBRUCH, L. SCHÜTZ, H. HOFMANN, M. EBERT, K. KANDLER und A. WORRINGEN (2008), Ice nucleation properties of the most abundant mineral dust phases, *Journal of Geophysical Research*, 113(D23), S. D23,204–.

## Eigene Veröffentlichungen

Im Rahmen der durchgeführten Arbeiten wurden bereits folgende Beiträge *peer-reviewed* veröffentlicht:

### **Resurgence in ice nucleation research**

von Paul J. DeMott, Ottmar Möhler, Olaf Stetzer, M. Murakami, T. Leisner, U. Bundke, H. Klein, Z. Kanji, R. Cotton, H. Jones, M. Petters, A. Prenni, S. Benz, M. Brinkmann, D. Rzesanke, H. Saathoff, M. Nicolet, S. Gallavardin, A. Saito, B. Nillius, H. Bingemer, J. Abbatt, K. Ardon, Z. Levin, E. Ganor, D.G. Georgakopoulos und G. Vali, in *Bulletin of the American Meteorological Society*, 2011, Band 92, Ausgabe 12, Seiten 1623–1635; doi:10.1175/2011BAMS3119.1

### **Charge induced stability of water droplets in subsaturated environment**

von Johannes K. Nielsen, Christopher Maus, Daniel Rzesanke und Thomas Leisner, in *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, Band 11, Seiten 2031–2037; doi:10.5194/acp-11-2031-2011

### **Laboratory experiments on the microphysics of electrified cloud droplets**

von Daniel Rzesanke, Denis Duft, und Thomas Leisner, in *Climate And Weather of the Sun-Earth System (CAWSES): Highlights from a priority program*, 2013, von Franz-Josef Lübken (Editor) bei Springer Atmospheric Sciences, Dordrecht (Niederlande), Seiten 89–107; doi:10.1007/978-94-007-4348-9\_6

### **On the role of surface charges for homogeneous freezing of supercooled water microdroplets**

von Daniel Rzesanke, Jens Nadolny, Denis Duft, René Müller, Alexei Kiselev und Thomas Leisner, in *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, Band 14, Seiten 9359–9363; doi:10.1039/C2CP23653B