

INAUGURAL - DISSERTATION  
zur  
Erlangung der Doktorwürde  
der  
Naturwissenschaftlich - Mathematischen  
Gesamtfakultät  
der Ruprecht - Karls - Universität  
Heidelberg

vorgelegt von  
Dipl.-Ing. Christiane Wender  
aus Mühlhausen/Th.  
Tag der mündlichen Prüfung: 25.07.2012



Eiskristallwachstum aus der Gasphase  
auf elektrodynamisch  
levitierten Einzelpartikeln

**Gutachter:** Prof. Dr. Thomas Leisner  
Prof. Dr. Ulrich Platt



## Zusammenfassung

Eiskristalle spielen unter anderem durch die Beeinflussung des globalen Strahlungshaushalts und ihrer Beteiligung an der Niederschlagsbildung in den gemäßigten Breiten eine wichtige Rolle. Dabei bestimmt die von Eisübersättigung und Temperatur abhängige Eiskristallmorphologie den Anteil der solaren Rückstreuung und damit die Kühlung der Erde. Die Kristallwachstumsraten bestimmen die Zeit bis, ein Eiskristall die notwendige Größe erreicht, um aus der Wolke als Niederschlag auszusedimentieren. In dieser Arbeit wurde das Eiskristallwachstum auf gefrorenen Mikrotröpfchen und Silberiodidpartikeln untersucht. Dafür wurde die elektrodynamische Levitation nach Wolfgang Paul verwendet, um ein berührungsfreies, dreidimensional ungestörtes Wachstum der Eiskristalle zu ermöglichen. Um Eisübersättigung bei definierter Temperatur zu erzeugen, wurde das bestehende Levitationssystem adaptiert und das Prinzip der Diffusionskammer umgesetzt. In diesem neuartigen Aufbau ist es möglich, die Eisübersättigung zu variieren und damit das Eiskristallwachstum bei atmosphärisch vergleichbaren Bedingungen zu beobachten. Im Folgenden wurde die Morphologie, die Flächen- und Massenwachstumsraten von Eiskristallen im Temperaturbereich zwischen  $-8\text{ °C}$  und  $-24\text{ °C}$  untersucht. Dabei wurde die relative Feuchte bezüglich Wasser zwischen 87 % und 106 % (100 % - 130 % bezüglich Eis) variiert. Die in diesem Aufbau untersuchten Eiskristalle zeigten hinsichtlich der Morphologie und der Wachstumsraten eine gute Übereinstimmung mit dem in der Literatur beschriebenen Wachstumsverhalten. Eine Beeinflussung des Kristallwachstums durch das elektrodynamische Levitationsfeld konnte nicht beobachtet werden.

## Abstract

In the physics of the atmosphere ice crystals are playing an important role. Based on their scattering properties they can have a strong effect on the solar radiation budget. The amount of solar backscattering is dependent on their size and crystallographic structure which is a strong function of relative humidity and temperature. Moreover ice crystals contribute in the main precipitation process at mid latitudes. The crystal growth rates determine the lifetime until the crystal deposits from the cloud as rain or snow. This work deals with the ice crystal growth on frozen micro droplets and silver iodide particles. The needed ice saturation at defined temperature was generated via the principle of a diffusion chamber. The morphology, the surface area and mass growth rates of ice crystals were observed in temperature ranges of  $-8\text{ °C}$  and  $-24\text{ °C}$ . The relative humidity respective to water varied between 87 % und 106 %. The morphology and the growth rate of the observed ice crystal were in good agreement with literature. An influence of the electric field of the levitator on crystal growth was not observable.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Eiskristalle und ihre Bedeutung in der Atmosphäre . . . . .	1
1.2	Ziel dieser Arbeit . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Speicherung in einem elektrodynamischen Levitator</b>	<b>5</b>
2.1	Das Pseudo - Potential . . . . .	5
2.2	Lösung der Bewegungsgleichung . . . . .	7
2.3	Die spezifische Ladung des Tropfens . . . . .	10
<b>3</b>	<b>Diffusive Prozesse</b>	<b>11</b>
3.1	Ficksche Gesetze . . . . .	11
3.2	Wachstum und Verdampfen von Tropfen . . . . .	13
3.3	Verdampfung durch Gefrieren . . . . .	15
3.4	Massenwachstum von Eiskristallen . . . . .	18
3.5	Temperatur und Feuchte in einer Diffusionskammer . . . . .	20
<b>4</b>	<b>Wachstum von Eispartikeln</b>	<b>25</b>
4.1	Bildung von Eis in der Atmosphäre . . . . .	25
4.1.1	Silberiodid . . . . .	29
4.2	Diffusives Kristallwachstum . . . . .	31
4.3	Kristallwachstum von Eis . . . . .	32
4.4	Meteorologische Terminologie und Klassifikation von Eispartikeln . . . . .	40
4.5	Eiskristallwachstum im Elektrischen Feld . . . . .	42
4.5.1	Einfluss elektrischer Felder auf Wachstum und Morphologie . . . . .	42
4.5.2	Bereifung und Defrosting von Metalloberflächen . . . . .	44
4.5.3	Corona-Entladung an Eiskristallen . . . . .	45
<b>5</b>	<b>Der experimentelle Aufbau</b>	<b>47</b>
5.1	Umsetzung der Diffusionskammer . . . . .	47
5.2	Levitator Setup und Peripherie . . . . .	50
<b>6</b>	<b>Charakterisierung des experimentellen Aufbaus</b>	<b>55</b>
6.1	Bestimmung der Levitatorparameter . . . . .	55
6.1.1	Der geometrische Korrekturfaktor . . . . .	55
6.1.2	Variabilität der Feuchte im Levitator . . . . .	57

6.1.3	Einfluss der elektrischen Felder auf die Partikelladung bei hohen relativen Feuchten . . . . .	60
6.2	Bestimmung der Partikelparameter . . . . .	64
6.2.1	Größenbestimmung im Levitator . . . . .	64
6.2.2	Streulichtinformationen . . . . .	65
6.2.3	Temperaturbestimmung des gespeicherten Partikels . . . . .	67
6.2.4	Feuchtebestimmung im Levitator . . . . .	67
6.2.5	Ladungsbestimmung im Levitator . . . . .	69
<b>7</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>71</b>
7.1	Levitierte Partikel in eine Umgebung variabler Feuchte . . . . .	71
7.1.1	Größenänderung flüssiger unterkühlter Tropfen . . . . .	71
7.1.2	Masseverlust beim Gefrieren unterkühlter Tropfen . . . . .	72
7.1.3	Aktivierung und Wachstum von Pollen . . . . .	75
7.1.4	Wachstum gefrorener Wassertropfen . . . . .	78
7.1.5	Depositionsgefrieren auf Silberiodid (AgI) . . . . .	83
7.2	Einfluss von Feuchte und Temperatur auf die Morphologie . . . . .	86
7.2.1	Eiswachstum auf gefrorenen Tropfen . . . . .	86
7.2.2	Eiswachstum auf Silberiodidpartikeln . . . . .	89
7.3	Wachstumsraten . . . . .	93
7.3.1	Flächenwachstumsraten von gefrorenen Tropfen . . . . .	93
7.3.2	Flächenwachstumsraten von Eis auf Silberiodid . . . . .	94
7.3.3	Massenwachstumsraten von Eis auf Silberiodid . . . . .	99
7.4	Eiswachstum im elektrischen Feld . . . . .	100
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>103</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Eiskristalle und ihre Bedeutung in der Atmosphäre

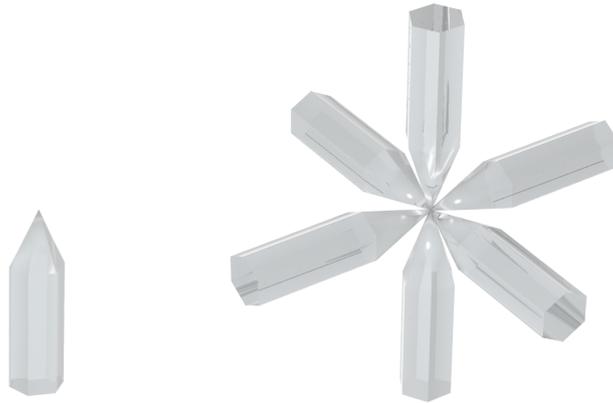
Das Klima der Erde wird durch die Bilanz von solarer Einstrahlung sowie deren Wechselwirkung mit atmosphärischen Subsystemen bestimmt. Um den Klimawandel zu beschreiben und mögliche Auswirkungen des aktuell stark diskutierten Climate Engineering<sup>1</sup> abzuschätzen, ist die Kenntnis der Wirkung der einzelnen Komponenten im Strahlungsbudget notwendig. Dem IPCC Bericht vom Jahr 2007 zufolge ist der Einfluss von Eiswolken noch immer zu ungenügend charakterisiert [Solomon et al., 2007]. Die Strahlungseigenschaften der kalten Wolken hängen vornehmlich von ihrer Zusammensetzung an Eiskristallen ab. Dabei spielen vor allem die Größe und die Form der Eispartikel eine ausschlaggebende Rolle hinsichtlich des Streuwinkels. Eine Modellierung von Zhang ergab, dass Eispartikel kleiner als 20  $\mu\text{m}$  zur Kühlung beitragen, da diese verstärkt solare Strahlung zurück streuen [Zhang et al., 1999].

Vergleicht man die Streuung an Aggregaten von 3 oder mehr Bullet Rosetten (vergleiche Abbildung 1.1) mit der einfacher Bullets und Bullett Rosetten, zeigt sich eine Erhöhung des Anteils in rückwärtigen Richtung gestreuter Strahlung um mehr als 25 % [Um and McFarquhar, 2007]. Vergleichbare Analysen machten die Autoren in späteren Messungen bezüglich Aggregaten von Plättchen [Um and McFarquhar, 2009]. Hier kann sich ihren Berechnungen zufolge die Rückstreuung eines kompakten Aggregats aus Plättchen um bis zu 80% gegenüber einem vergleichbaren 100  $\mu\text{m}$  großen einzelnen Plättchen erhöhen. Wyser and Yang [1998] berichten von ähnlichen Beobachtungen und vermuten, dass vorwärts gestreutes Licht des ersten Kristallelements durch Wechselwirkung mit einem zweiten oder dritten Element zurück gestreut werden kann.

Eine aktuelle Studie von Nousiainen et al. [2011] zeigt, dass bei quasi sphärischen Eispartikeln eine hexagonalen Symmetrie die seitliche Streuung verringert und die Rückstreuung erhöht. Ebenfalls zeigt sich ein Einfluss durch interne Streuer wie zum Beispiel in Eis eingeschlossene Luftblasen. Ihren Berechnungen zufolge ist die Rückstreuung umso höher, je geringer der mittlere Abstand der internen Streuer ist.

---

<sup>1</sup>Gezielter Eingriff in das Klima um eine Erderwärmung abzuschwächen. Eine umfassende Sammlung diskutierter Verfahren, ihre Hintergründe und mögliche Auswirkungen bietet die „Sonderstudie Climate Engineering“ die durch das Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung beauftragt vom Kieler Earth Institute koordiniert wurde [Rickels et al., 2012].



**Abbildung 1.1:** Links: Ihren Namen haben Bullet-Eiskristalle aufgrund ihrer Ähnlichkeit mit einer Revolverkugel. Rechts: Ein symmetrisches Aggregat aus Bulletkristallen wird als Bullet Rosette bezeichnet.

Es zeigt sich, dass die Streueigenschaften von Eiskristallen einem sehr komplizierten Zusammenspiel von Größe und Form folgen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Form der Kristalle stark an die äußeren Bedingungen von Temperatur und relativer Feuchte geknüpft ist [Libbrecht, 2005].

Die in Mitteleuropa in Bodennähe gemessene, typische Regentropfengröße liegt bei Radien zwischen mehreren hundert Mikrometer bis wenige Millimeter [Diem, 1968]. Die, durch Kondensation gebildeten Wolkentröpfchen, haben jedoch nur Radien zwischen  $5\ \mu\text{m}$  bis  $10\ \mu\text{m}$  [Roedel, 2000]. Daher muss ein wirksamer Mechanismus existieren, damit die Wolkentröpfchen nach ihrer Bildung weiterhin anwachsen können.

Eine Möglichkeit ist Wachstum durch Koaleszenz. Hierbei kollidieren kleinere Tröpfchen miteinander und koagulieren zu größeren. Jedoch ist dieser Prozess für noch kleine Tröpfchen sehr langsam. Nach Roedel [2000] benötigt ein Tropfen mit  $20\ \mu\text{m}$  Radius 10 Minuten um auf  $22\ \mu\text{m}$  Radius heranzuwachsen. Eine Cumulus-Wolke kann jedoch bereits 15 Minuten nach ihrer Entstehung ausregnen. Es muss also noch einen effektiveren Mechanismus zum Anwachsen der Wolkentröpfchen und zur Niederschlagsbildung existieren.

Dieser findet sich in der Bildung über die Eisphase und spielt in den gemäßigten Breiten eine ausschlaggebende Rolle. Haben sich Eiskristalle gebildet können sie aufgrund des niedrigeren Dampfdruckes von Eis gegenüber flüssigem, unterkühltem Wasser schnell durch diffusive Prozesse aus der Gasphase anwachsen. Bei Temperaturen um  $-15\ ^\circ\text{C}$  und Wassersättigung sind die Wachstumsraten so groß, dass Eiskristalle innerhalb weniger Minuten mehrere hundert Mikrometer im Durchmesser erreichen können [Ryan et al., 1976]. Diese großen Eiskristalle haben schon so hohe Fallgeschwindigkeit, dass sie selbst Niederschlag in Form von Eiskristallen oder feinem Nieselregen bilden können. Im Fall durch die Atmosphäre können sie jedoch durch Koagulation mit anderen Eiskristallen oder Wolkentröpfchen weiter an Größe gewinnen. Abhängig von der Temperatur in Bodennähe treten sie dann als Schneeflocken beziehungsweise Graupel oder Regentropfen auf.

## 1.2 Ziel dieser Arbeit

Um einen Zusammenhang zwischen atmosphärischen Bedingungen und den daraus resultierenden Streueigenschaften einer Wolke zu ziehen, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Durch Fernerkundung mit Satelliten ist es möglich, spektral aufgelöst die Streueigenschaften höherer Eiswolken zu messen. Dabei kann die kleinskalige Variabilität der optischen Eigenschaften der Eispartikel jedoch nicht aufgelöst werden. Über bodengestützte Lidarmessungen können Information über die Form und Größe der Eispartikel gewonnen werden, die Interpretation der Messdaten erfordert jedoch Einsatz hochkomplexer Streumodelle. Flugzeugmessungen können einen Einblick in die Mikrophysik der Eisphase in Wolken geben. Aufgrund der groben Zeitauflösung ist jedoch eine Aussage über die Wachstumsgeschichte der Eiskristalle nicht möglich.

Alternativ dazu kann die Streueigenschaft einzelner Kristalle berechnet werden. Dies ist für Einkristalle und regelmäßig zusammengesetzte Kristalle recht einfach, wird jedoch bei unregelmäßigen Aggregaten zunehmend aufwendiger, da Streuung und Reflektion zwischen den Einkristallen des Aggregats berücksichtigt werden müssen.

Eine dritte Variante sind Laboruntersuchungen unter kontrollierten, atmosphärisch vergleichbaren Bedingungen. Hierbei kann an den im Labor erzeugten Eispartikeln direkt die Lichtstreuung gemessen werden.

Um Wachstumsraten von Eiskristallen zu bestimmen, werden im Wesentlichen Laboruntersuchungen durchgeführt. Dafür werden einerseits Partikelensembles in Wolkenkammern und Windkanälen untersucht. Dabei kann jedoch nur stichprobenartig die Form der Partikel bestimmt werden. Andererseits ist es möglich einzelne Partikel auf Oberflächen oder Drähten wachsen zu lassen. Das dreidimensionale Wachstum der Kristalle kann jedoch in diesem Fall durch die unterstützende Oberfläche gestört werden. Gerade aber das dreidimensionale Wachstum von freischwebenden Eispartikeln ist eine grundsätzliche Voraussetzung, um die Bedingungen der Atmosphäre nachzustellen

Ziel dieser Arbeit ist es ein Experiment aufzubauen, mit dem es möglich ist, auf einzelnen, frei schwebenden Partikeln Eis aus der Gasphase wachsen zu lassen. Weiterhin soll in dieser Apparatur das Wachstum der Eiskristalle untersucht und mit atmosphärischen Beobachtungen verglichen werden.

Soll das Wachstum atmosphärischer Eiskristalle nachgestellt werden, müssen atmosphärisch vergleichbare Bedingungen erzeugt werden. Das bedeutet, der Partikel muss bei atmosphärisch vergleichbaren Temperaturen und Feuchten frei in alle Raumrichtungen wachsen können. Hierfür ist eine berührungsfreie Speicherung unerlässlich. In dieser Arbeit wird dafür das Prinzip der elektrodynamischen Levitation nach Wolfgang Paul [Paul and Raether, 1955] verwendet - ein geladener Partikel kann in einem elektrodynamischen Wechselfeld berührungsfrei an einem definierten Punkt gehalten werden. Der verwendete Levitator besteht dabei aus einer dreiteiligen Elektrodenkonfiguration mit hyperbolischen Oberflächen.

Das Wachstum der auf diese Weise gespeicherten Partikel kann nun durch Anbieten einer übersättigten Umgebung beobachtet werden. Um Wasser- beziehungsweise Eisübersättigung zu erzeugen, wurde das bestehende Elektrodensystem des elektrodynamischen Levitators adaptiert um das Prinzip einer Diffusionskammer umzusetzen. Hierfür sind eine Wasserdampfquelle und ein definierter Temperaturgradient notwendig. Die Wasserdampfquelle wurde durch Einsetzen einer Nafionmembran in einer der Elektroden realisiert. Peltierelemente zwischen den Elektro-

## 1. EINLEITUNG

---

den erzeugen den notwendigen Temperaturgradienten. Der auf diese Weise adaptierte Levitator soll charakterisiert und die Erzeugung von Eis- und Wasserübersättigung untersucht werden. Weiterhin soll in dieser Apparatur das Eiskristallwachstum beobachtet und mit atmosphärischen Beobachtungen verglichen werden. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Morphologie und den Wachstumsraten der Eiskristalle. Darüber hinaus muss sichergestellt werden, dass die Methode der elektrodynamischen Levitation das Eiskristallwachstum nicht beeinflusst.

Die Theorie der elektrodynamischen Levitation einzelner Partikel wird im 2. Kapitel dieser Arbeit beschrieben. Hier sollen grundlegende Anforderungen an den adaptierten Aufbau erläutert werden. Das 3. Kapitel befasst sich mit den diffusiven Prozessen, die in Form von Wärme- und Teilchenaustausch beim Wachstum flüssiger und gefrorener Teilchen stattfinden. Weiterhin wird das in dieser Arbeit verwendete Prinzip der Diffusionskammer zur Variation der relativen Feuchte beschrieben. Im folgenden Kapitel 4 wird in die Mechanismen des Eiskristallwachstums aus der Gasphase eingeführt. Dabei wird deren Abhängigkeit von Temperatur und relativer Feuchte dargelegt. Der Aufbau des elektrodynamischen Levitators, die Umsetzung des Prinzips der Diffusionskammer in diesem System, sowie die peripheren Instrumente des experimentellen Aufbaus werden in Kapitel 5 vorgestellt. Die Charakterisierung dieses neuartigen Aufbaus und die Bestimmung der spezifischen Parameter der gespeicherten Partikel werden im darauf folgenden Kapitel 6 erläutert. Das 7. Kapitel umfasst die Ergebnisse der Untersuchungen von levitierten Partikeln in wasserunter- und übersättigten Bedingungen.

## Kapitel 2

# Speicherung in einem elektrodynamischen Levitator

Für die Untersuchung von Gefrierprozessen an Einzelpartikeln bietet die elektrodynamische Levitation eine elegante Lösung. Die berührungsfreie Speicherung ermöglicht ein ungestörtes dreidimensionales Wachstum der gespeicherten Eiskristalle bei minimalem mechanischen Einfluss durch das elektrische Wechselfeld. Der hier verwendete Aufbau folgt den von Wolfgang Paul [Paul and Raether, 1955] vorgeschlagenen Levitatoren und ist bereits in vergangenen Arbeiten beschrieben ([March and Hughes, 1989], [Wender, 2007], [Müller, 2010], [Duft, 2011], [Nielsen et al., 2011]). In diesem Abschnitt werden grundlegende theoretische Betrachtungen der elektrodynamischen Levitation kurz erläutert und daraus folgenden Anforderungen an die Elektrodengeometrie aufgezeigt, welche in dieser Arbeit adaptiert wurde. Ebenfalls wird auf eine Möglichkeit der Ladungsbestimmung des gespeicherten Partikels eingegangen.

### 2.1 Das Pseudo - Potential

Um einen Partikel an einem Punkt  $P_0(x_0, y_0, z_0)$  stabil zu speichern, ist ein Kraftfeld notwendig, das jeder Auslenkung des Partikels aus diesem Punkt entgegenwirkt. Daher wird für dieses Kraftfeld ein Minimum für alle Raumrichtungen an dem Punkt  $P_0$  gefordert. Das dazugehörige Potential  $\Phi(x_0, y_0, z_0)$  muss ebenfalls an dieser Stelle ein Minimum besitzen. Das heißt, bei einer minimalen Auslenkung aus der Ruhelage  $P_0$  erfährt der Partikel eine rücktreibende Kraft in Richtung  $P_0$ . Mathematisch können diese Bedingungen wie folgt ausgedrückt werden.

$$\nabla\Phi(x_0, y_0, z_0) = 0 \quad (2.1)$$

$$\Delta\Phi(x_0, y_0, z_0) > 0 \quad (2.2)$$

Im einfachsten Fall bietet sich zur Speicherung eines geladenen Partikels ein elektrostatisches Feldes  $\psi$  an. Im ladungsfreien Raum gilt für das Potential eines statischen Feld jedoch die Laplace-Gleichung mit  $\Delta\Psi(x_0, y_0, z_0) = 0$ , die im Widerspruch zu Gleichung 2.2 steht - ein statisches elektrisches Potential besitzt kein Minimum und ist damit nicht für die stabile Speicherung an einem festen Punkt geeignet.

## 2. SPEICHERUNG IN EINEM ELEKTRODYNAMISCHEN LEVITATOR

---

Dieses Problem lässt sich mit der Verwendung eines elektrischen Wechselfeldes lösen. Ist die Oszillation des Wechselfeldes schnell genug, so kann der zu speichernde Partikel aufgrund der Trägheit in seiner Bewegung dem Feld nicht mehr ausreichend schnell folgen. Der Partikel spürt nur das Feld einer zeitlich gemittelten Kraft, dem ein *Pseudopotential* zugeordnet werden kann. Mit der geeigneten Wahl dieses Pseudopotentials sind die oben genannten Stabilitätsbedingungen erfüllt und eine stabile Speicherung an einem festen Punkt möglich. Betrachtet man ein entsprechendes Wechselfeld mit der Kreisfrequenz  $\omega$  und einer Amplitude  $E_0$

$$E(z, t) = E_0(z) \cdot \cos(\omega t) \quad (2.3)$$

so wirkt auf einen Partikel der Masse  $m$  im Massenmittelpunkt  $\bar{z}$  und der Ladung  $q$  im zeitlichen Mittel eine Kraft  $\bar{F}$ .

$$\bar{F}(\bar{z}) = -\frac{1}{4} \frac{q^2}{m\omega^2} \frac{\partial}{\partial \bar{z}} E_0^2(\bar{z}) \quad (2.4)$$

Diese Kraft hängt quadratisch von der Ladung des Partikels ab und weist damit unabhängig von der Polarität des Partikels immer in Richtung abnehmender Feldstärke. Gleichzeitig lässt sich die gemittelte Kraft als Ableitung eines *Pseudopotentials* schreiben:

$$\bar{F}(\bar{z}) = -q \cdot \nabla \Psi_{Pseudo}(\bar{z}) \quad (2.5)$$

Für das *Pseudopotential* gilt damit also:

$$\Psi_{Pseudo}(\bar{z}) = \frac{1}{4} \frac{q}{m\omega^2} E_0^2(\bar{z}) \quad (2.6)$$

Ein geladenes Partikel verhält sich im zeitlichen Mittel, als ob es sich im Einfluss dieses Pseudopotentials befindet. Gelten für das beschriebene Potential die partikelspezifischen Fokussierungsbedingungen, so kann dieser im Potentialminimum stabil gespeichert werden.

Im Folgenden stellt sich nun die Frage, wie eine geeignete geometrische Elektrodenform eines elektrodynamischen Speichers zu wählen ist, um das beschriebene Potential zu erzeugen. Im einfachsten Fall kann hierfür ein Potential verwendet werden, dessen Ausdehnung in allen drei Raumrichtungen einer quadratischen Funktion genügt.

$$\Phi = \Phi_0(\alpha x^2 + \beta y^2 + \gamma z^2) \quad (2.7)$$

Da die Ladungsfreiheit im Inneren des Speichers gefordert wird, muss für das Potential des Quadrupolfeldes die Laplace-Gleichung erfüllt sein.

$$\Delta\Phi = 0 \implies 2\Phi_0(\alpha + \beta + \gamma) = 0 \quad (2.8)$$

Dies ist nur möglich wenn die Koeffizienten  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  so gewählt werden, dass ihre Summe Null ergibt. Eine Lösung bietet:

$$\beta = \alpha \quad \wedge \quad \gamma = -2\alpha \quad (2.9)$$

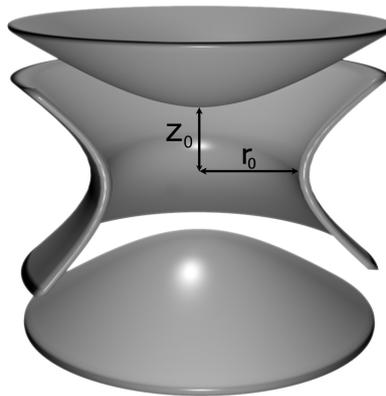
Das Potential ergibt sich daraus mit:

$$\Phi = \Phi_0 \cdot \alpha(x^2 + y^2 - 2z^2) \quad (2.10)$$

Aufgrund der Symmetrie ist es vorteilhaft, hier eine Transformation in Zylinderkoordinaten vorzunehmen. Nun erhält man mit  $r^2 = x^2 + y^2$  und  $\alpha = \frac{1}{r_0^2}$ :

$$\Phi = \frac{\Phi_0}{r_0^2} \cdot (r^2 - 2z^2) \quad (2.11)$$

Die Elektrodenkonfiguration, die durch dieses Potential beschrieben wird, besteht aus drei zur z-Achse rotationssymmetrischen Hyperboloiden deren Oberfläche die Aquipotentialflächen darstellen.



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der hyperbolischen Elektrodenschalen. Das System besteht aus zwei identischen Deckelektroden und einer - hier zu besserer Darstellung - angeschnittenen Ringelektrode.

Abbildung 2.1 zeigt die entsprechenden beiden Deckel- und die Ringelektrode mit einem Verhältnis der Achsenabstände von:

$$r_0 = \sqrt{2}z_0 \quad (2.12)$$

Durch diese Elektrodengeometrie an die eine Wechselspannung geeigneter Frequenz und Amplitude angelegt wird, kann nun ein Feld erzeugt werden, welches die Fokussierungsbedingungen im Levitatorzentrum erfüllt.

## 2.2 Lösung der Bewegungsgleichung

Wie bereits erwähnt, ist bei gegebener Elektrodenkonfiguration die Speicherung eines geladenen Partikels von den Parametern des Wechselfeldes abhängig. Im Folgenden wird nun die Bewegungsgleichung eines gespeicherten Partikels gelöst, um die Frequenzbereiche einer stabilen

## 2. SPEICHERUNG IN EINEM ELEKTRODYNAMISCHEN LEVITATOR

---

Speicherung zu bestimmen.

Ein, mit einer Gleichspannung  $U_0$  überlagertes Wechselfeld  $V$  der Form:

$$V_{ges} = U_0 + V_0 \cos(\omega t) \quad (2.13)$$

erzeugt nach Gleichung 2.10 im Inneren des Speichers ein Potential mit:

$$\Phi(r, z) = \frac{U_0 + V_0 \cos(\omega t)}{r_0^2} (r^2 - 2z^2) \quad (2.14)$$

Daraus ergibt sich das entsprechende Feld  $\vec{E}$

$$\vec{E} = -2 \frac{U_0 + V_0 \cos(\omega t)}{r_0^2} (r \cdot \vec{e}_r - 2z \cdot \vec{e}_z) \quad (2.15)$$

In erster Näherung können Luftreibung und zusätzliche äußere Kräfte vernachlässigt und die Bewegungsgleichung für ein elektrisch geladenes Teilchen unter Einwirkung eines äußeren elektrischen Felds aufgestellt werden.

$$m \ddot{\vec{r}} = q \vec{E} \quad (2.16)$$

Mit Gleichung 2.15 ergeben sich folgende Gleichungen für die Bewegung in r- und z-Richtung gewonnen werden :

$$\frac{d^2 r}{dt^2} + \left[ \frac{q}{m} \frac{2U_0}{r_0^2} + \frac{q}{m} \frac{2V_0}{r_0^2} \cos(\omega t) \right] \cdot r = 0 \quad (2.17)$$

$$\frac{d^2 z}{dt^2} - \left[ \frac{q}{m} \frac{4U_0}{r_0^2} + \frac{q}{m} \frac{4V_0}{r_0^2} \cos(\omega t) \right] \cdot z = 0 \quad (2.18)$$

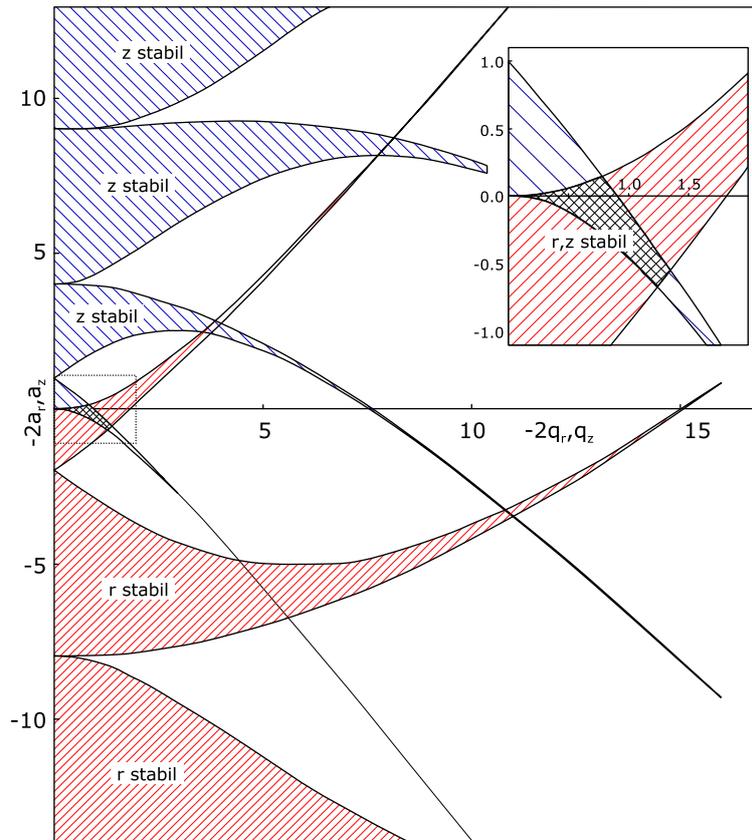
Diese sind voneinander entkoppelt und können mit Verwendung des dimensionslosen Parameters  $x = \frac{\omega t}{2}$  in die Form einer Mathieu'schen Differentialgleichung transformiert werden. Durch Ersetzung der Konstanten  $a_z$  und  $q_z$

$$a_z = -2a_r = -16 \cdot \frac{q}{m} \frac{U_0}{r_0^2} \frac{1}{\omega^2} \quad (2.19)$$

$$q_z = -q_r = 8 \cdot \frac{q}{m} \frac{V_0}{r_0^2} \frac{1}{\omega^2} \quad (2.20)$$

erhält man die Mathieu'sche Form in der die Variable  $u$  sowohl für  $r$  als auch für  $z$  stehen kann.

$$\frac{d^2 u}{dt^2} + [a_u - 2q_u \cos(2x)] \cdot u = 0 \quad (2.21)$$



**Abbildung 2.2:** Stabilitätsdiagramm der Mathieu'schen Differentialgleichung. Blau schraffierte Bereiche zeigen stabile Bereiche in Richtung der  $z$ -Achse rot schraffierte Bereiche zeigen  $r$ -Stabilität. Im Inlet ist für kleine  $a_z$  und  $q_z$  der Bereich dargestellt in dem ein Partikel sowohl in radialer Richtung als auch in  $z$  Richtung stabil gespeichert werden kann.

Die Lösungen der Mathieu'schen Gleichungen können in zwei Klassen - stabil und instabil - angegeben werden. Bei instabilen Bahnbewegungen gerät das Teilchen mit seiner Bewegung in Resonanz mit der Schwingung des Feldes. Es vergrößert über die Zeit den Abstand zum Zentrum des Feldes und verlässt den Levitator. Bei stabilen Bewegungen kann das Teilchen im Levitatorzentrum gehalten werden. Eine anschauliche Darstellung der Lösungen der Mathieu'schen Gleichungen liefert das Stabilitätsdiagramm, wie in [Abbildung 2.2](#) gezeigt. Die schraffierten Bereiche zeigen die Lösungen in der  $a_z, q_z$  Ebene, für die eine  $r$  beziehungsweise  $z$  stabile Teilchenbahn möglich ist. Da das Partikel jedoch in beiden Raumrichtungen stabil gespeichert werden soll, müssen die  $r$  und  $z$  stabilen Bereiche überlappen. Dazu müssen entsprechend den Gleichungen [2.19](#) und [2.20](#) die Parameter  $a_z$  und  $q_z$  geeignet gewählt werden. Das heißt, um einen Partikel der Ladung  $Q$  und der Masse  $m$  zu speichern, müssen die Werte der Gleichspannung  $U_0$  und die Amplitude  $V_0$  und Frequenz  $\omega$  der Wechselspannung angepasst werden. Die Herleitung der Stabilitätsbereiche wurde unter Vernachlässigung der Luftreibung geführt. Im Vakuum ist eine Speicherung im Bereich von  $0 < q < 0.908$  möglich. Betrachtet man jedoch den Einfluss von Gasmolekülen einer Atmosphäre auf das gespeicherte Teilchen, so ist leicht verständlich, dass die Bewegung des Teilchens aufgrund der Reibung mit Gasmolekülen

gebremst wird. Dadurch erhöht sich der Stabilitätsbereich bezüglich  $q$  bei einem Druck von 1bar um 27% [Joulenev, 1994].

### 2.3 Die spezifische Ladung des Tropfens

Die oben beschriebene Herleitung erfolgt unter Vernachlässigung äußerer Kräfte. Um ein Teilchen im geometrischen Zentrum des Levitators zu speichern, muss im Experiment jedoch neben der Reibungskraft auch die auf das Teilchen wirkende Gewichtskraft berücksichtigt werden. Aufgrund dieser wird ein Teilchen entsprechend seiner spezifischen Ladung unterhalb des Levitatorzentrums gespeichert, an dem Punkt, an dem die Gewichtskraft durch die mittlere Kraft des Pseudopotentials kompensiert wird. Da geladene Partikel gespeichert werden, ist es naheliegend, ein der Gewichtskraft entgegenwirkendes äußeres elektrisches Feld anzulegen um den Partikel im Zentrum des Levitators zu speichern. In erster Näherung kann das vertikale Feld zwischen den Deckelektroden des Levitators mit dem eines Plattenkondensators verglichen werden. Damit gilt folgendes Kräftegleichgewicht:

$$F_g = F_e \Rightarrow mg = q \frac{U_0}{d} \Rightarrow \frac{q}{m} = \frac{gd}{U_0} \quad (2.22)$$

Die vom idealen Plattenkondensator abweichende Geometrie des Speichers wird durch einen Korrekturfaktor  $C_0$  berücksichtigt.

$$E_{Levitorator} = C_0 \cdot E_{Plattenkondensator} \quad (2.23)$$

Der Faktor  $C_0$  kann durch Modellierung der Elektroden in SIMION<sup>1</sup> bestimmt werden (vergleiche dazu Abschnitt 6.1.1). Das Masse-Ladungsverhältnis kann nun mit Kenntnis des Symmetriefaktors wie folgt bestimmt werden:

$$\frac{q}{m} = \frac{gd}{U_0 C_0} \quad (2.24)$$

---

<sup>1</sup>SIMION ist eine Software um Systeme aus geladenen Partikeln und Elektrodenkonfigurationen mit gegebenen Potentialen zu simulieren. Über die Finite Differenzen Methode und das Runge Kutta Verfahren werden die notwendigen partiellen Differentialgleichungen, wie die Laplace Gleichung gelöst.

# Kapitel 3

## Diffusive Prozesse

Der Mechanismus der Diffusion spielt in dieser Arbeit in mehrerer Hinsicht eine wichtige Rolle. Einerseits beruht die Wirkungsweise des Levitators mit steuerbarer Feuchte auf der Diffusion von warmer, gesättigter Luft in eine kältere Umgebung. Kühlt die warme gesättigte Luft dabei ab, entsteht aufgrund des geringeren Sättigungsdampfdrucks bei tieferen Temperaturen dort eine Übersättigung.

Andererseits erfolgt das Wachstum der untersuchten Partikel durch Teilchendiffusion aus der Umgebung zum Partikel. Weiterhin findet eine Wärmediffusion im Austausch zwischen der Umgebung und dem Partikel statt.

Um diese Mechanismen beschreiben zu können, soll in diesem Abschnitt die Theorie der Diffusion kurz erläutert werden. Eine ausführlichere Abhandlung darüber findet sich bei [Pruppacher and Klett, 1997] oder [Bird et al., 2007].

### 3.1 Ficksche Gesetze

Für den diffusiven Teilchenfluss  $j_a$  einer Spezies A mit der Diffusionskonstante  $D$  der Konzentration  $c$  und Ortskoordinate  $x$  gilt allgemein das erste Ficksche Gesetz.

$$j_a(x, t) = n(j_a + j_{Luft}) - D \frac{dc}{dx} \quad (3.1)$$

Wird nur der Partikelstrom betrachtet und der Austausch von Gasmolekülen der Luft vernachlässigt gilt  $j_{Luft} = 0$ . Für verdünntes Gas kann weiterhin der Molenbruch  $n$  als 0 angenommen werden. Vereinfacht gilt nun:

$$j_a(x, t) = -D \frac{dc}{dx} \quad (3.2)$$

Für die Diffusion muss die Kontinuitätsgleichung gelten. Das heißt eine zeitliche Änderung der Konzentration entspricht einer räumlichen Änderung des Diffusionsflusses.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} \quad (3.3)$$

Ist die Diffusionskonstante räumlich und zeitlich konstant, ergibt sich mit 3.2 das zweite Ficksche Gesetz:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3.4)$$

### 3. DIFFUSIVE PROZESSE

---

Diese mathematische Beschreibung der Teilchendiffusion kann analog zur Beschreibung der Wärmediffusion unter Berücksichtigung der entsprechenden Parameter verwendet werden.

In Gleichung 3.4 kann statt der Konzentration  $c$  für Wasserdampf auch die Dampfdichte  $\rho_v$  geschrieben werden:

$$\frac{\partial \rho_v}{\partial t} = D_w \frac{\partial^2 \rho_v}{\partial x^2} \quad (3.5)$$

Dabei ist  $D_w$  der Diffusionskoeffizient für Wasserdampf in Luft. Im Bereich zwischen  $-40^\circ\text{C} \leq T \leq 40^\circ\text{C}$  gilt näherungsweise [Hall and Pruppacher, 1976]:

$$D_w = 0,211 \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1,94} \cdot \left(\frac{p_0}{p}\right) \quad (3.6)$$

Betrachtet man den Gleichgewichtszustand bei dem die zeitliche Änderung der Konzentration  $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$  ist, geht Gleichung 3.4 in die Laplace-Gleichung über. Die Lösung dieses Differentialgleichungstyps wurde bereits in Abschnitt 2.1 für die Berechnung des Pseudopotentials in einem elektrodynamischen Levitator beschrieben und kann analog verwendet werden. Damit ist es möglich, das ideale Temperatur- und Dampfdruckprofil bei Wasser bedeckten Wänden innerhalb des Levitators zu berechnen (vergleiche Abschnitt 3.5).

Betrachtet man einen Tropfen der im diffusiven Teilchenaustausch mit seiner Umgebung steht ist es günstig, eine Transformation in Kugelkoordinaten durchzuführen. Gleichung 3.3 ergibt sich damit als:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 j) \quad (3.7)$$

Unter Verwendung von Gleichung 3.1 ergibt sich Gleichung 3.4:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (3.8)$$

Um diese Differentialgleichung zu lösen, werden folgende Randbedingungen berücksichtigt: die Konzentration an der Tropfengrenzfläche  $c(R, t)$  entspricht zu jeder Zeit der Sättigungskonzentration  $c_s$ , zum Startzeitpunkt und großen Entfernungen von der Tropfenoberfläche sowie zu jeder Zeit und im Unendlichen entspricht die Konzentration der im Unendlichen  $c_\infty$ . Es gilt:

$$c(r, t) = c_\infty - \frac{R}{r} (c_\infty - c_s) + \frac{2R}{r\sqrt{\pi}} (c_\infty - c_s) \int_0^{(r-R)/2\sqrt{Dt}} e^{-\beta^2} d\beta \quad (3.9)$$

Dieser Term berücksichtigt eine zeitliche Änderung der Konzentration. Für Partikel unter atmosphärischen Bedingungen liegt die Relaxationszeit in den Gleichgewichtszustand mit ihrer Umgebung in der Größenordnung von  $10^{-3}$  s oder geringer [Seinfeld and Pandis, 1998]. Somit vereinfacht sich Gleichung 3.9 sichtlich für den stationären Fall:

$$c(r) = c_\infty - \frac{R}{r} (c_\infty - c_s) \quad (3.10)$$

## 3.2 Wachstum und Verdampfen von Tropfen

Um die Größenänderung eines Tropfens mit Radius  $r_0$  zu beschreiben, der in diffusivem Teilchenaustausch mit seiner Umgebung steht, muss man den Teilchenstrom  $j_c$  durch seine Oberfläche bestimmen:

$$j_c = -4\pi r_0^2 \cdot j_a(r_0) \quad (3.11)$$

Mit den Gleichungen 3.2 und 3.10 ergibt sich:

$$j_c = 4\pi r_0 D_w \cdot (c_\infty - c_s) \quad (3.12)$$

Gleichzeitig kann der Teilchenstrom  $j_c$  durch die Volumenänderung des Tropfens ausgedrückt werden. Dabei ist  $\rho_w$  die Dichte und  $M$  die molare Masse von Wasser:

$$j_c = \frac{\rho_w}{M} \frac{d}{dt} \left( \frac{4}{3} \pi r^3 \right) \quad (3.13)$$

Durch Kombination von 3.12 und 3.13 erhält man die Tropfengröße in Abhängigkeit der Verdampfungsrate  $\frac{dr}{dt}$ :

$$r_0 \frac{dr}{dt} = \frac{D_w M}{\rho_w} (c_\infty - c_s) \quad (3.14)$$

Für die Beschreibung des Konzentrationsprofils um den Tropfen wurde unter Verwendung von Gleichung 3.10 ein statisches Profil vorausgesetzt. Dies ist aufgrund des langsamen Wachstums gegenüber der hohen Diffusionsgeschwindigkeit der Wassermoleküle in Luft gerechtfertigt. Statt der Konzentration  $c$  kann auch die Wasserdampfdichte  $\rho_v = c \cdot M$  verwendet werden die über  $e_v = \rho_v \cdot R \cdot T / M$  mit dem Dampfdruck  $e_v$  verknüpft ist. Aus Gleichung 3.14 wird damit:

$$r_0 \frac{\partial r}{\partial t} = \frac{D_w M}{R \rho_w} \left( \frac{e_{v,\infty}}{T_\infty} - \frac{e_{v,s}}{T_s} \right) \quad (3.15)$$

Gleichung 3.15 bildet die Grundlage für alle weiteren Berechnungen. Die Unbekannten die nun bestimmt werden müssen sind die Temperatur  $T_s$  und der Dampfdruck  $e_{v,s}$  der Tropfenoberfläche.

Die Temperatur  $T_s$  der Oberfläche wird durch die molekulare Verdampfungsenthalpie bestimmt. Beim Verdampfen von Tropfen treten zuerst die hochenergetischen Moleküle aus der oberen Tropfenschicht aus. Dadurch sinkt die Gesamtkinetische Energie der Moleküle und die Temperatur des Tropfens sinkt. Für die molekulare Verdampfungsenthalpie  $-\Delta H_v$  gilt:

$$-\Delta H_v \frac{dn}{dt} = -c_p \frac{dT}{dt} + \frac{dQ}{dt} \quad (3.16)$$

Aufgrund der unterschiedlichen Wärmeleitungskoeffizienten  $\lambda$  für Wasser und Luft ( $\lambda_{\text{H}_2\text{O}}(-30^\circ\text{C}) = 59,5 \cdot 10^{-2} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [Ramires et al., 1995] und  $\lambda_{\text{Luft}}(-30^\circ\text{C}) = 2,165 \cdot 10^{-2} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [Rogers and Yau, 1989]), ist die Wärmeleitung innerhalb des Tropfens sehr viel schneller als vom Tropfen zur Umgebung und damit kann die Temperatur im Tropfeninneren an allen Orten als konstant angenommen werden. Des Weiteren stellt sich für die Temperatur ein stationärer Zustand mit  $\frac{dT}{dt} = 0$  ein und der Wärmestrom vom Tropfen in die Umgebung ist nur noch durch die molekulare Verdampfungsenthalpie bestimmt.

### 3. DIFFUSIVE PROZESSE

---

Durch die Analogie von Wärmestrom und Teilchenstrom bei der Berechnung der Diffusion kann Gleichung 3.12 entsprechend für den Verdampfungswärmestrom  $\frac{dQ}{dt}$  modifiziert werden:

$$\frac{dQ}{dt} = 4\pi r\lambda(T_\infty - T_s) \quad (3.17)$$

$$(3.18)$$

Mit Gleichung 3.16 und  $\frac{dT}{dt} = 0$  gilt nun:

$$T_\infty - T_s = \Delta T = -\frac{H_v\rho}{\lambda} \cdot \frac{dn}{dt} \quad (3.19)$$

Für kleine  $\Delta T$  kann der Verdampfungsparameter  $\beta$  eingeführt werden [Rogers and Yau, 1989]

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{\beta}{r} \quad (3.20)$$

$$r^2 = r_0^2 - 2\beta t \quad (3.21)$$

$$\beta = \frac{r_0^2 - r^2}{2t} \quad (3.22)$$

Dieser lässt sich aus dem Experiment bestimmen. Beispielhaft sei hier ein Tropfen mit Startradius  $r_0 = 34,6 \mu\text{m}$  bei einer Temperatur von  $-18,9^\circ\text{C}$  und einer Wassersättigung von  $97,8\%$  und damit  $\beta = 0,6852 \mu\text{m}^2/\text{s}$  angegeben. Für die zeitliche Stoffmengenänderung kann folgende Beziehung angenommen werden:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\rho}{M} \frac{dV}{dt} = 4\pi \frac{\rho}{M} r^2 \frac{dr}{dt} \quad (3.23)$$

mit 3.22 ergibt sich

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi \frac{\rho}{M} r \cdot \beta \quad (3.24)$$

Eingesetzt in 3.19 kann mit

$$\Delta T = -\frac{\rho\Delta H_v\beta}{\lambda_u M} \quad (3.25)$$

die Temperaturänderung für entsprechenden Größenänderungen berechnet werden. Dabei führt eine Verdampfung zu einer Abkühlung und Wachstum zu einer Erwärmung des Tropfens. Für den oben genannten Verdampfungsparameter kann eine Temperaturänderung in Form einer Abkühlung von  $8,2 \cdot 10^{-2} \text{K}$  bestimmt werden. Diese ist klein und liegt unterhalb der Genauigkeit der Temperaturbestimmung für ein, im Levitator gespeichertes Teilchen. Damit kann für die Tropfentemperatur die Umgebungstemperatur  $T_\infty$  angenommen werden.

Die Beschreibung des Dampfdrucks an der Tropfenoberfläche ist ungleich komplexer und kann in der detaillierten Herleitung zum Beispiel bei [Pruppacher and Klett, 1997] nachvollzogen werden. Grundsätzlich ist der Dampfdruck eines atmosphärischen Tropfens von seiner Oberflächenspannung, von der Temperatur und von dem Anteil gelösten Salzes abhängig. Betrachtet man einen geladenen Partikel, muss man weiterhin die Coulombenergie, die Polarisierbarkeit und die Dipolwechselwirkungen des Tropfens berücksichtigen. Führt man die relative Feuchte

bezüglich Wasser als  $RH_w = e_{v,\infty}/e_{v,sat}$  ein, ergibt sich 3.15 nach Nielsen et al. [2011] wie folgt:

$$\begin{aligned} r_0 \frac{\partial r}{\partial t} &= \frac{(1 + U_d)RH_w - 1}{A_w + B_w} & (3.26) \\ U_d &= \frac{qp}{4\pi\epsilon_0 k_B T_\infty r^2} \\ A_w &= \frac{\rho_w RT_\infty}{e_{v,sat}(T_\infty)D_w M} \\ B_w &= \frac{L\rho_w}{k_a T_\infty} \left( \frac{LM}{T_\infty R} - 1 \right) \end{aligned}$$

In dieser Arbeit wurden schwach geladene große Tropfen verwendet, dadurch ergibt sich für  $U_d$  für einen Tropfen mit Radius  $r = 35 \mu\text{m}$  und einer Ladung von  $1 \text{ pC}$  ein Wert für  $0,013$ . Die Tropfen die während der Arbeit untersucht wurden variierten in der Größe und in der Ladung hatten aber einen vergleichbar niedrigen Wert für  $U_d$ , so dass dieser Wert für die Berechnung der Feuchte vernachlässigt werden konnte und Gleichung 3.26 vereinfacht sich zu:

$$r_0 \frac{\partial r}{\partial t} = \frac{RH_w - 1}{A + B} \quad (3.27)$$

### 3.3 Verdampfung durch Gefrieren

In dieser Arbeit wurden gefrorene Tropfen als Substrat für aus der Gasphase wachsendes Eis verwendet. Hierfür wurden flüssige Tropfen in den Levitator injiziert, die dort im unterkühlten Zustand gefroren. Bei der Beobachtung des Gefrierens fiel ein sprunghafter Massenverlust durch eine Stufe in der Gleichspannung auf, welche die Gewichtskraft kompensiert. Im Folgenden soll eine theoretische Erklärung dieser Beobachtung beschrieben werden.

Das Gefrieren eines unterkühlten Wassertropfens läuft in zwei Schritten ab. Der erste Gefrierschritt beginnt mit der Bildung von Eis im unterkühlten Tropfen. Dieser wärmt sich aufgrund der freiwerdenden latenten Wärme auf  $0^\circ\text{C}$  auf. Im zweiten Gefrierschritt gefriert der, nun aus einem Wasser-Eis-Gemisch bestehende, gegenüber der Umgebung aufgewärmte Tropfen vollständig. Diese beiden Schritte werden im Folgenden genauer beschrieben.

Ist ein kritischer Keim vorhanden (sei er homogen oder heterogen) beginnt der erste Gefrierschritt. Dabei erfolgt die Anlagerung der Wassermoleküle an den kritischen Keim und dieser wächst. Die Wassermoleküle die aus der flüssigen Phase in die Eisphase übergehen, gehen in einen Zustand höher geordneter Struktur über, was gleichbedeutend ein Zustand geringerer Entropie ist. Diese Entropieänderung wird in Form von Latenter Wärme frei, welche auch als Reaktionsenthalpie für die Umwandlung von Wasser zu Eis beschrieben werden kann. Nach dem Kirchhoffschen Gesetz ist bei konstantem Druck die Differenz der Enthalpie von Produkt und Reaktant mit der Differenz der Wärmekapazitäten verknüpft [Kostinski and Cantrell, 2008]. Es gilt formal:

$$\left( \frac{\partial \Delta H_v}{\partial T} \right)_p = \Delta c_p \quad (3.28)$$

Im Folgenden wird statt der Reaktionsenthalpie  $\Delta H_v$  die Latente Schmelzwärme  $L_f$  verwendet.

### 3. DIFFUSIVE PROZESSE

Diese ergibt sich mit der Schmelztemperatur  $T_m$  und den Wärmekapazitäten  $c_w$  für Wasser und  $c_e$  für Eis aus der Integration der Gleichung 3.28.

$$L_f(T') = L_f(T_m) - \int_{T'}^{T_m} (c_w(T') - c_e(T')) dT \quad (3.29)$$

Für einen unterkühlten Wassertropfen der Masse  $m$  in einer Atmosphäre ist aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit von Wasser und Eis gegenüber Luft die Wärmekopplung an die umgebende Luft so gering, dass die latente Wärme nicht an die Umgebung abgeführt wird sondern zu einer Temperaturänderung des Tropfens führt. Dabei werden die Anteile von Eis  $x \cdot m$  und Wasser  $(1 - x) \cdot m$  entsprechend ihrer Wärmekapazitäten  $c_w$  und  $c_e$  gleichermaßen aufgewärmt. Die Wärme beschreibt sich wie folgt:

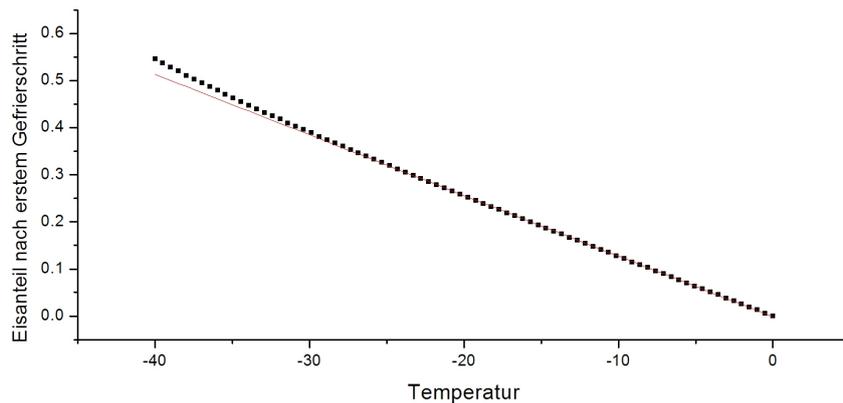
$$Q = xm \cdot \int_{T'}^{T_m} c_e(T') dT + (1 - x)m \cdot \int_{T'}^{T_m} c_w(T') dT \quad (3.30)$$

Die Wärmemenge  $Q$  entspricht dabei der latenten Wärme die durch das Gefrieren frei wird. Hat sich der Tropfen dadurch auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmt ist der erste Gefrierschritt abgeschlossen. Es gilt mit Gleichung 3.29 und 3.30:

$$x \cdot m \cdot L_f(T') = xm \cdot \int_{T'}^{T_m} c_e(T') dT + (1 - x)m \cdot \int_{T'}^{T_m} c_w(T') dT \quad (3.31)$$

$$x \cdot L_f(T_m) = \int_{T'}^{T_m} c_w(T') dT \quad (3.32)$$

Es zeigt sich, dass nur ein Anteil  $x$  des Tropfens nach diesem ersten Schritt in die Eisphase übergegangen ist. Dieser Anteil ist nach Gleichung 3.32 nur von dem Grad der Unterkühlung ( $T'$ ) nicht aber von der Tropfenmasse abhängig.



**Abbildung 3.1:** Der Anteil des im ersten Gefrierschrittes gebildeten Eises ist abhängig von dem Grad der Unterkühlung (Schwarz - Datenpunkte nach Gleichung 3.32 berechnet, rot - linearer Fit). Für geringe Unterkühlungen zeigt sich eine annähernd lineare Abhängigkeit.

Unter Verwendung von experimentell bestimmten Werten von  $c_w$  [Archer and Carter, 2000] und deren Fitfunktion kann der temperaturabhängige Anteil des Eises durch Bestimmung des Integrals in Gleichung 3.32 berechnet werden (siehe Abbildung 3.1). Messungen haben gezeigt,

dass der Prozess des ersten Gefrierens für einen Tropfen mit einem Radius von 50  $\mu\text{m}$  bei einer Temperatur von  $-22\text{ }^\circ\text{C}$  innerhalb von 0,5 ms abgeschlossen ist [Pander, 2011].

Im zweiten Gefrierschritt laufen mehrere Prozesse gleichzeitig ab. Das restliche Flüssigwasser, des auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmten Tropfens gefriert, dabei kann die Latente Wärme nur an die Umgebung in Form von Wärmediffusion oder Verdampfung von Molekülen abgeführt werden. Damit ist der zweite Gefrierschritt durch Wärmetransport und der Wasserdampfdiffusion von der Tropfenoberfläche in die Umgebung dominiert. Der Tropfen, der sich gegenüber seiner Umgebung durch das erste Gefrieren erwärmt hat, hat einen erhöhten Dampfdruck und verdampft stärker. Da die Wärmediffusion im Tropfen sehr viel schneller abläuft als in die Umgebung, behält der Tropfen während des 2. Gefrierschritts eine homogene Temperaturverteilung nahe  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Ist das Wasser vollständig gefroren erfolgt eine Abkühlung durch die Umgebung. Das heißt, es erfolgt eine Wasserdampf- und Wärmediffusion vom Tropfen in die Umgebung bis der Gleichgewichtszustand bezüglich der Temperatur wieder erreicht ist. Während dieses Prozesses entsteht in der Umgebung des Tropfens eine Hülle um den Tropfen mit gegenüber der Umgebung erhöhter Temperatur und erhöhten Dampfdrucks.

Wie schon in Abschnitt 3.5 beschrieben kann Wärmediffusion und Teilchendiffusion durch analoge mathematische Beziehungen beschrieben werden. Sie unterscheiden sich nur durch ihren Antrieb (Wärmediffusion - Temperaturunterschied und Teilchendiffusion - Konzentrationsunterschied) und ihre Diffusionskonstanten. Betrachten wir nun, einem Modell von Denis Duft folgend, einen Tropfen ( $r=50\mu\text{m}$ ) nach seinem ersten Gefrierschritt in einer 95% gegenüber Wasser gesättigten Umgebung der Temperatur  $T=-20\text{ }^\circ\text{C}$ . Für diesen Fall bilden sich im Abstand zur Tropfenoberfläche die Profile von Temperatur und Wasserdampfkonzentration wie in Abbildung 3.2 dargestellt aus. Aufgrund anhaltender Wärme- und Teilchendiffusion breiten sich die Profile abhängig von den Diffusionskonstanten während des 2. Gefrierschritts aus.

Dadurch wird beim Gefrieren des Restwassers und dem anschließenden Abkühlen auf Umgebungstemperatur so viel Wärme und Wasserdampf frei, dass sich eine Blase erhöhter Temperatur und Wasserdampfkonzentration um den Tropfen bildet. Ist ein oben beschriebener Tropfen nach 350 Millisekunden durchgefroren hat die Blase eine Ausdehnung von 1 Millimeter mit Abstand zur Topfenoberfläche. Durch Integration der Temperatur respektive der Wasserdampfkonzentration kann die dabei frei werdende Diffusionswärme  $Q_{diff}$  und Verdampfungswärme  $L_e$  bestimmt werden.

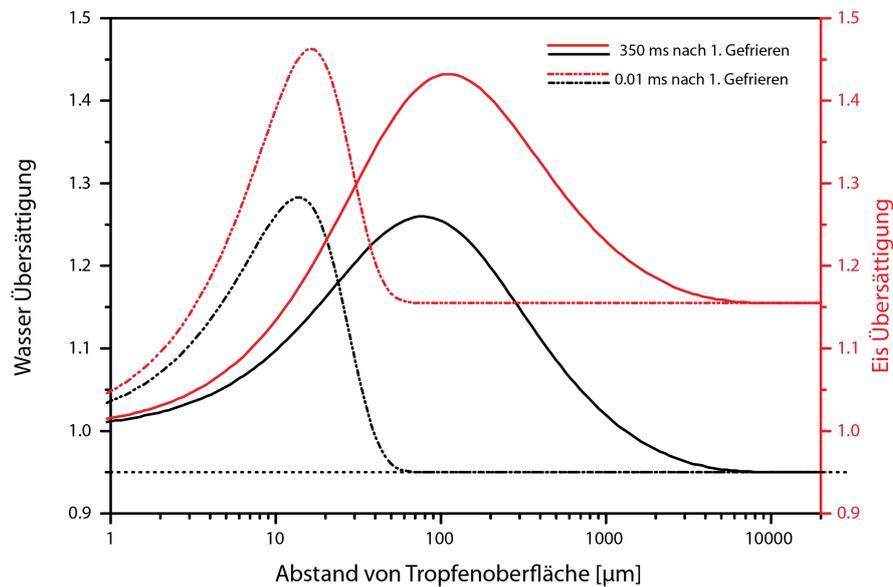
$$Q_{diff}(T') = 4\pi \int_{r_0}^{r'} (T(r, t) - T_\infty) \cdot c_p \cdot \rho \cdot r^2 dr \quad (3.33)$$

$$L_e(T') = 4\pi \int_{r_0}^{r'} (c(r, t) - c_\infty) \cdot L_e(T_m) \cdot \rho \cdot r^2 dr \quad (3.34)$$

Die Summe aus  $Q_{diff}$  und  $L_e$  entspricht der frei werdenden Latenten Schmelzwärme des frierenden Restwassers. Folgende Beziehung ergibt sich:

$$(1 - x) \cdot mL_f(T_m) = 4\pi\rho \int_{r_0}^{r'} [(T(r, t) - T_\infty) c_p + (c(r, t) - c_\infty) L_e(T_m)] \cdot r^2 dr \quad (3.35)$$

Dabei ist  $(1-x)$  der Anteil Restwasser eines Tropfens der Masse  $m$  in einer Umgebung der Temperatur  $T_\infty$ . Für die Konzentration  $c(r,t)$  und analog die Temperatur  $T(r,t)$  wird die mathema-



**Abbildung 3.2:** Temperatur und Wasserdampfkonzentrationsprofil beim Gefrieren eines Tropfens ( $r = 50 \mu\text{m}$ ) bei  $-20^\circ\text{C}$ . Beide Werte sind nach dem der Tropfen innerhalb von 350ms durchgefroren ist bis zu einem Abstand zur Tropfenoberfläche von rund 1 Millimeter gegenüber der Umgebung erhöht. (Berechnung nach Duft, persönliche Mitteilung)

tische Beziehung aus Gleichung 3.9 verwendet. Es werden hier die zeitabhängigen Ausdrücke verwendet da die Wärme- beziehungsweise Teilchendiffusion die Wärme abführenden Prozesse sind. Das bedeutet ihre zeitliche Abhängigkeit bestimmt wie schnell die latente Schmelzwärme abgeführt werden kann und der Tropfen durchgefroren ist. Durch lösen der Gleichung 3.35 kann damit zum einen die Zeitdauer des Gefrierens als auch der Massenverlust durch Teilchendiffusion bestimmt werden. Für den bisher beispielhaft betrachteten Tropfen wurde Gleichung 3.35 iterativ für kleine Zeitschritte gelöst. Die dabei berechnete Gefrierzeit von 350ms stimmt sehr gut mit gemessenen Werten von [Pander, 2011] und [Stoekel, 2001] überein.

## 3.4 Massenwachstum von Eiskristallen

In diesem Abschnitt wird in der Analogie zum diffusiven Wachstum von flüssigen Tropfen das diffusives Wachstum von Eispartikeln beschrieben. Diese Annahmen gehen von einem isotropen Wachstum über die gesamte Oberfläche aus. Das heißt, das bevorzugte Wachstum auf der Basal- beziehungsweise Prismenfläche eines Eiskristalls wird bei diesen Berechnungen nicht berücksichtigt. Auf das sogenannte Facettenwachstum, bei dem eine Kristallorientierung bevorzugt wird, wird in Abschnitt 4.3 eingegangen.

Westbrook et al. [2008] haben gezeigt, dass unter Berücksichtigung der geometrischen Form das im Folgenden beschriebene diffusives Massenwachstum das Verhalten von Eiskristallen in einem weiten Bereich des Aspektverhältnisses gut wiedergibt.

Die Massenwachstumsrate  $dm/dt$  kann in erster Näherung wie Gleichung 3.27 beschrieben

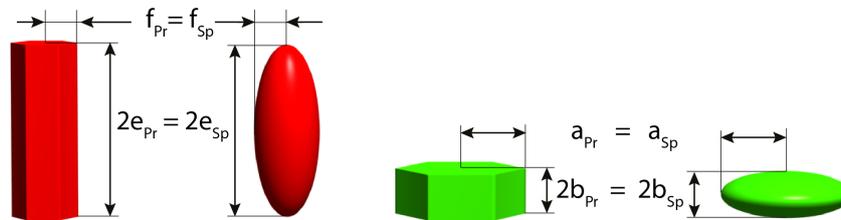
werden.

$$\frac{\partial m}{\partial t} = \frac{4\pi C(RH_e - 1)}{A_e + B_e} \quad (3.36)$$

$$A_e = \frac{\rho_w RT_\infty}{e_{e,sat}(T_\infty D_w M)} \quad (3.37)$$

$$B_e = \frac{L_s \rho_w}{k_a T_\infty} \left( \frac{L_s M}{T_\infty R} - 1 \right) \quad (3.38)$$

Neben der Verwendung der Eisfeuchte  $RH_e$ , des Sättigungsdampfdrucks über Eis  $e_{e,sat}$  und der Sublimationswärme  $L_s$  wird auch der Formfaktor  $C$  eingeführt. Die Form von einfachen Eiskristallen kann näherungsweise durch Sphäroide beschrieben werden. McDonald gibt die Faktoren  $C_{Pl}$  und  $C_{Pr}$  für Plättchen und Prismen an [McDonald, 1963]. Er betrachtet dabei oblate Späroide mit den Halbachsen  $a$  und  $b$  sowie prolate Sphäroide mit den Halbachsen  $e$  und  $f$  wie in Abbildung 3.3 dargestellt.



**Abbildung 3.3:** Vergleich zwischen Eiskristallen und ihren zur theoretischen Berechnung des Massenwachstums verwendeten Sphäroiden. Dabei entsprechen die Halbachsen der Sphäroide der halben Höhe  $h$  und der Länge  $r$  der Prismen.

Mit diesen vereinfachten Formen erhält man für die Formfaktoren:

$$C_{Pl} = \frac{aA}{\sin^{-1}A} \quad A = \left(1 - \frac{b^2}{a^2}\right)^{1/2} \quad (3.39)$$

$$C_{Pr} = \frac{E}{\ln[(e + E)/f]} \quad E = (e^2 - f^2)^{1/2} \quad (3.40)$$

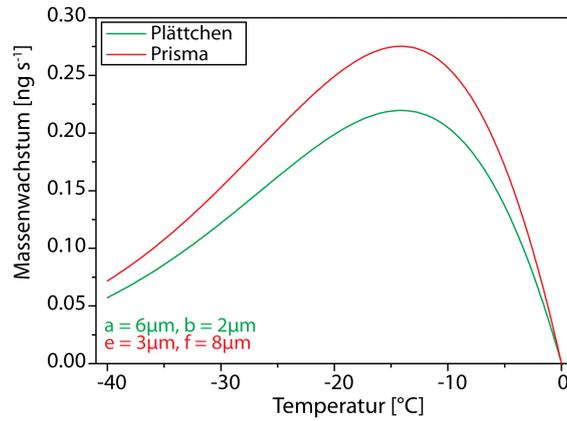
Für eine dünne Eisnadel gilt  $f \ll e$  und  $C_{Pr}$  wird zu  $C_N$  mit:

$$C_N = \frac{e}{\ln(2e/f)} \quad (3.41)$$

Untersuchungen von McDonald [1963] und Podzimek [1966] bestätigten eine gute Übereinstimmung zwischen diesen theoretischen Formfaktoren und den experimentellen Messungen.

Abbildung 3.4 zeigt, dass mit Gleichung 3.36 beschriebene temperaturabhängige Massenwachstumsverhalten für eine Säule und ein Plättchen mit vergleichbarer Anfangsmasse. Betrachtet wurde hier das Wachstum bei Wassersättigung.

Beide Kurven zeigen ein steigendes Verhalten mit abnehmender Temperatur und haben ein Maximum bei  $-14^\circ\text{C}$ . Im Vergleich zum Plättchen wächst das Prisma stärker, was durch die größere Oberfläche bei gleicher Masse zu erklären ist.



**Abbildung 3.4:** Temperaturabhängiges Massenwachstum in wassergesättigter Umgebung für ein Plättchen und ein Prisma gleicher Anfangsmasse.

Dies ist jedoch nur eine näherungsweise Berechnung und geht von einem über die gesamte Eiskristalloberfläche isotropen Wachstum aus. Das Wachstum von Eiskristallen zeigt jedoch je nach Temperatur und Eissättigung starke Bevorzugung expliziter Flächen wodurch Kristalle mit extremen Aspektverhältnissen von Höhe zu Durchmesser (dünne großflächige Plättchen  $\approx 0,01$ , dünne lange Nadeln  $\approx 40$ ) entstehen können (vergleiche Abschnitt 4.3). Dennoch hat sich gezeigt, dass die Beschreibung des Massenwachstums unter Beachtung der Formfaktoren  $C$  gut das beobachtete Verhalten wiedergibt [Westbrook et al., 2008].

### 3.5 Temperatur und Feuchte in einer Diffusionskammer

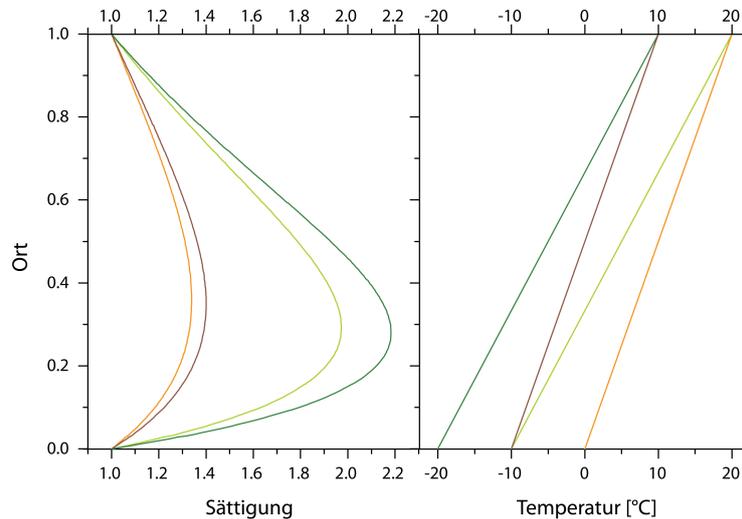
Um die Wirkungsweise einer Diffusionskammer zu beschreiben, ist es anschaulich zunächst eine zylindrische Kammer mit parallelen Deckeln zu betrachten. Ist der Radius der Kammer groß gegenüber der Höhe kann der Einfluss der Wände auf das Feuchteprofil im Zentrum vernachlässigt werden. Damit kann das Feuchteprofil im Zentrum der Kammer in radialer Richtung als konstant angesehen werden. Bei einer Temperaturdifferenz zwischen den Deckeln bildet sich ein lineares Temperaturprofil im Inneren entlang der  $z$ -Achse aus. Unter der Annahme wasserbedeckter Wände kann ebenfalls von einem linearen Profil des Wasserdampfdruckes zwischen der wasserdampfgesättigten warmen und der wasserdampfgesättigten kalten Seite der Kammer ausgegangen werden. Der Wasserdampfdruck  $p$  an einem bestimmten Punkt entlang der  $z$ -Achse kann unter Verwendung der Clausius-Clapeyron-Gleichung wie folgt bestimmt werden:

$$p(z) = z \cdot \exp\left(-\frac{L_e}{RT_1}\right) - (1 - z) \cdot \exp\left(-\frac{L_e}{RT_2}\right) \quad (3.42)$$

Hierbei gilt für den oberen Deckel  $T_1$  bei  $z=1$  und den unteren Deckel  $T_2$  bei  $z=0$ . Die Wasserdampfsättigung entlang der  $z$ -Achse ergibt sich aus dem Verhältnis des Wasserdampfdruckes  $p(z)$  zum Sättigungsdampfdruck der entsprechenden Temperatur. Es ergibt sich:

$$RH = \frac{z \cdot \exp\left(-\frac{L_e}{RT_1}\right) - (1 - z) \cdot \exp\left(-\frac{L_e}{RT_2}\right)}{\exp\left(-\frac{L_e}{R(zT_1 - (1-z)T_2)}\right)} \quad (3.43)$$

Der durch Gleichung 3.43 beschriebene Verlauf der Wassersättigung in einer zylindrischen Diffusionskammer mit planparallelen Platten entlang der z-Achse ist in Abbildung 3.5 für verschiedene Temperaturgradienten links dargestellt. Rechts sind die dazugehörigen Temperaturgradienten abgebildet.



**Abbildung 3.5:** Sättigungsverlauf innerhalb einer Diffusionskammer mit planparallelen Platten für verschiedene Temperaturspreizungen: Ein Einfluss auf die Sättigung hat sowohl die Größe der Temperaturdifferenz als auch der Temperaturbereich in dem die Temperaturspreizung erzeugt wird.

Es wird deutlich, dass das Maximum der Übersättigung unterhalb der geometrischen Mitte der Kammer verschoben ist. Vergleicht man die grünen mit den braunen Kurven, zeigt sich weiterhin, je höher die Temperaturspreizung ist umso höher sind die Übersättigung und auch die Verschiebung des Übersättigungsmaximums zum Boden der Kammer. Eine Verringerung der Temperaturen von Boden und Deckel, bei gleicher Differenz erzeugt ebenfalls eine leicht höhere Sättigung (vergleiche dunkle und helle Kurve gleicher Farbe).

Ein analoges Sättigungsprofil lässt sich auch für den als Diffusionskammer verwendeten Levitator berechnen. Allerdings wird aufgrund der komplizierten Geometrie ein anderer Ansatz gewählt.

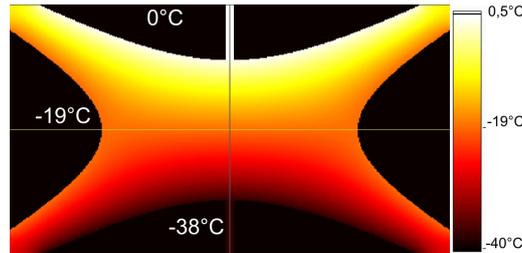
Für die Diffusion der feuchten Luft von der warmen oberen zur kalten unteren Elektrode stellt sich abhängig von der Diffusionskonstante innerhalb von einiger Sekunden der Gleichgewichtszustand ein. Das heißt, nachdem sich das Wasserdampfkonzentrationsprofil eingestellt hat, bleibt die Konzentration der Wasserdampfmoleküle zeitlich konstant und die in Abschnitt 3 beschriebene Gleichung 3.4 geht in die Laplace-Gleichung der Form:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0 \quad (3.44)$$

über. In Analogie dazu gilt dies für ein entsprechendes Temperaturprofil. Für die Berechnung des elektrischen Felds im Inneren der Elektrodengeometrie wurde bereits die Laplace-Gleichung

### 3. DIFFUSIVE PROZESSE

in einer Simulation in SIMION gelöst. Diese Lösungen können nun unter Berücksichtigung der Randbedingungen auch für die Beschreibung des Temperatur- und Wasserdampfkonzentrationsprofils verwendet werden. Als Randbedingungen werden die Elektrodentemperaturen sowie Wasser beziehungsweise Eis bedeckte Wände angenommen und damit die Wasser- beziehungsweise Eissättigungsdampfdrücke der entsprechenden Elektrodentemperaturen. Daraus ergibt sich bei einer entsprechenden Temperaturspreizung ein Temperaturprofil wie in Abbildung 3.6 dargestellt.



**Abbildung 3.6:** Simulierter Temperaturverlauf im Inneren des Levitators. Die Elektroden sind in schwarz dargestellt. Bei  $0^\circ\text{C}$  an der Deckelektrode,  $-19^\circ\text{C}$  an der Ringelektrode und  $-38^\circ\text{C}$  an der Bodenelektrode ergibt die Simulation eine resultierende Temperatur am Ort des Tropfens von  $-19,2^\circ\text{C}$

Nun lässt sich nach der Clausius Clapeyron Gleichung der Dampfdruck an jedem Ort in der Falle berechnen.

$$\frac{1}{p} dp = \frac{L_v}{RT^2} dT \quad (3.45)$$

$$p_1 = p_0 \cdot \exp\left(\frac{L_v}{R} \cdot \frac{T_1 - T_0}{T_0 \cdot T_1}\right) \quad (3.46)$$

$$(3.47)$$

Die Wassersättigung  $S_w$  ergibt sich aus dem Verhältnis des Wasserdampfdruckes  $p$  zum Sättigungsdampfdruck für Wasser  $e_{vap,sat,w}$ :

$$S_w = \frac{p}{e_{vap,sat,w}} \quad (3.48)$$

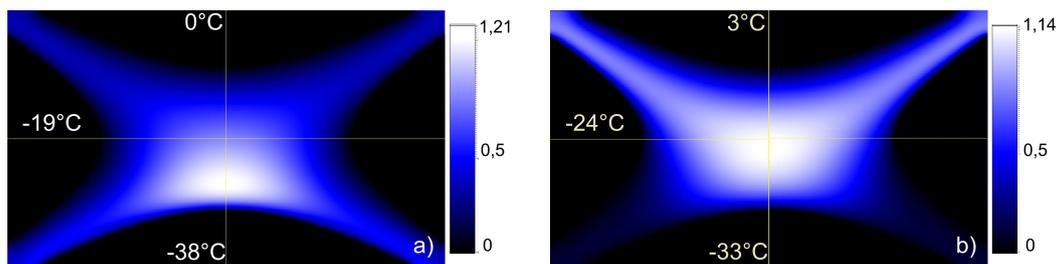
$$(3.49)$$

Für die Eissättigung  $S_{ice}$  gilt mit dem Sättigungsdampfdruck für Eis  $e_{vap,sat,ice}$ :

$$S_{ice} = S_w \cdot \frac{e_{vap,sat,w}}{e_{vap,sat,ice}} \quad (3.50)$$

$$(3.51)$$

Da bei symmetrischer Temperaturspreizung, also  $\Delta T_1$  gleich  $\Delta T_2$ , wie bereits beschrieben, das Sättigungsmaximum zur Bodenelektrode verschoben wäre (vgl. Abbildung 3.7 links), wurde im Experiment in den meisten Fällen eine asymmetrische Spreizung gewählt. In dieser Simulation wurde bei Temperaturen, welche auch im Experiment angelegten waren eine Eissübersättigung von mehr als 1 erreicht, das heißt eine Eissättigung von mehr als 200%. (Eis bedeckte Wände und damit Sättigung bezüglich Eis entspricht 0). Diese Rechnung geht von idealen Bedingungen



**Abbildung 3.7:** Simulation des Eissättigungsprofils innerhalb der Falle, die Elektroden sind als schwarze Flächen dargestellt. Der Farbverlauf zeigt den Betrag der Eisübersättigung, hierbei entspricht schwarz der Eissättigung. Bei einer symmetrischen Temperaturspreizung  $\Delta T_1 = \Delta T_2$  a) liegt das Sättigungsmaximum im unteren Drittel der Falle. b) Da das Maximum am Ort des Tropfen gewünscht war, wurde eine asymmetrische Temperaturspreizung gewählt.

aus, das heißt, die Wände sind vollständig mit Eis bedeckt und die Quellen und Senken werden als ideal betrachtet. Im Experiment lag die relative Feuchte meist unterhalb der Wassersättigung was im Gegensatz zur Theorie steht, die immer Wasserübersättigung voraussagt. Daher wurden die Feuchten nicht mit der Simulation berechnet sondern experimentell bestimmt (siehe Abschnitt 6.2.4).



# Kapitel 4

## Wachstum von Eispartikeln

Das folgende Kapitel beschäftigt sich im ersten Teil mit der theoretischen Beschreibung zur atmosphärischen Eisbildung. Dabei wird auf die Nukleation als initiierender Prozess zum Gefrieren eingegangen. Im Weiteren werden die Besonderheiten im Kristallwachstum von Eis aufgezeigt und atmosphärisch beobachtete Formen beschrieben. Der mögliche Einfluss elektrischer Felder auf das Wachstum von Eiskristallen wird im letzten Abschnitt dieses Kapitels thematisiert.

### 4.1 Bildung von Eis in der Atmosphäre

Reines Wasser kann in der Atmosphäre bis zu einer Temperatur von  $-36^{\circ}\text{C}$  in Form von flüssigen Tropfen auftreten. Diese Tatsache kann durch die statistische Natur des homogenen Gefrierprozess erklärt werden. Auch wenn Wasser ein flüssiges Medium ist, bilden sich innerhalb dieser nicht gebundenen Molekülstruktur durch zufällige Kollision Cluster aus Wassermolekülen, die als fest angesehen werden können. Diese Cluster haben geringe Bindungsenergien und können durch Stöße mit Molekülen höherer thermischer, beziehungsweise kinetischer Energie der Maxwellverteilung aufgebrochen werden.

Bei abnehmender Temperatur ist davon auszugehen, dass die Lebensdauer der Cluster steigt, da die kinetische Energie der Moleküle sinkt. Die Phasenumwandlung von  $i$  Molekülen zu einem Cluster kann bei konstanter Temperatur und Druck unter Verwendung des chemischen Potentials  $\mu$  mit der Änderung der Freien Gibbs Energie  $\Delta G$  beschrieben werden. Diese ergibt sich aus der Differenz der Freien Gibbs Energie für eine unterkühlte Flüssigkeit mit  $i_{\text{ges}}$  Molekülen und der Freien Gibbs Energie eines Systems in dem sich aus  $i$  Molekülen ein Cluster gebildet hat.

$$\Delta G = -i(\mu_w - \mu_e) + A_o \cdot \sigma_{e/w} \quad (4.1)$$

Dabei ist  $A_o$  die Oberfläche des Clusters und  $\sigma_{e/w}$  die Grenzflächenspannung zwischen Eis und Wasser. Die Differenz der chemischen Potentiale  $(\mu_w - \mu_e)$  kann nach [Pruppacher and Klett \[1997\]](#) auch durch  $kT \ln S_{w,e}$  ersetzt werden.  $S_{w,e}$  beschreibt das Verhältnis der Dampfdrücke von Wasser zu Eis. Für einen sphärischen Cluster mit einem Radius  $r_c$  und dem Molvolumen  $V_i$  ergibt sich:

$$\Delta G = -\frac{4\pi r_c^3}{3V_i} \cdot kT \cdot \ln S_{w,e} + 4\pi r_c^2 \cdot \sigma_{e/w} \quad (4.2)$$

#### 4. WACHSTUM VON EISPARTIKELN

Für kleine  $r_c$  überwiegt der quadratische Oberflächenterm während für große  $r_c$  der Volumenterm überwiegt. Das heißt, es existiert bei einem kritischen Radius  $r_{krit}$  ein Maximum für  $\Delta G$ . Für Radien kleiner  $r_{krit}$  wird der *subkritische Cluster* wieder zerfallen, da ein Anwachsen einen Energieaufwand bedeutet. Hat der Cluster den kritischen Radius überschritten ist eine Vergrößerung des Radius energetisch günstiger und der *kritische Cluster* wird anwachsen. Durch Extremwertberechnung kann  $r_{krit}$  und  $\Delta G$  an dieser Stelle angegeben werden:

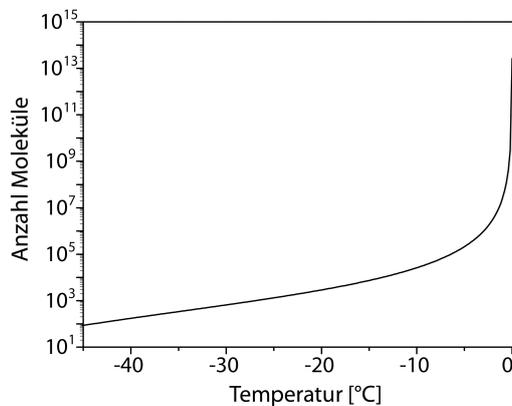
$$\Delta G = \frac{16\pi}{3} \frac{V_i^2 \sigma_{e/w}^3}{(kT \cdot \ln S_{w,e})^2} \quad (4.3)$$

$$r_{krit} = \frac{2V_i \sigma_{e/w}}{kT \cdot \ln S_{w,e}} \quad (4.4)$$

Zobrist et al. [2007] und Murphy and Koop [2005] geben für  $\sigma_{e/w}$  und  $S_{w,e}$  Parametrisierungen an, mit denen nun  $\Delta G$  und  $r_{krit}$  berechnet werden kann. Unter Verwendung von Gleichung 4.4 lässt sich nun einfach die Molekülanzahl eines kritischen Wasserclusters berechnen.

$$\Delta N = N_A \cdot \frac{V}{V_i} = \frac{4\pi r_{krit}^3}{3} \frac{N_A}{V_i} = \frac{32}{3} \cdot \pi N_A V_i^2 \cdot \left( \frac{\sigma_{e/w}}{kT \ln S_{w,e}} \right)^3 \quad (4.5)$$

Die aus Gleichung 4.5 berechnete Molekülanzahl eines kritischen Clusters ist in Abbildung 4.1 abgebildet.



**Abbildung 4.1:** Temperaturabhängige Molekülanzahl zur Bildung eines kritischen Cluster

Es zeigt sich eine starke Temperaturabhängigkeit der Molekülanzahl, die für ein Cluster kritischer Größe notwendig ist. Bei  $-40^\circ\text{C}$  erreicht ein Cluster mit rund 180 Molekülen eine kritische Größe während bei  $-30^\circ\text{C}$  schon rund 660 aggregieren müssen. Bei  $-10^\circ\text{C}$  sind mehr als 26000 Moleküle notwendig. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich Moleküle zufällig zu einem Cluster anlagern wird mit zunehmender Temperatur aufgrund der zunehmenden kinetischen Energie der Moleküle geringer. Gleichzeitig müssen bei steigender Temperatur sehr viel mehr Moleküle zu einem Cluster aggregieren um eine kritische Größe zu erreichen. Damit wird verständlich, dass die Wahrscheinlichkeit bei steigenden Temperaturen ein kritisches Cluster zu formen und damit

gleichzeitig die Wahrscheinlichkeit für homogene Nukleation sinkt.

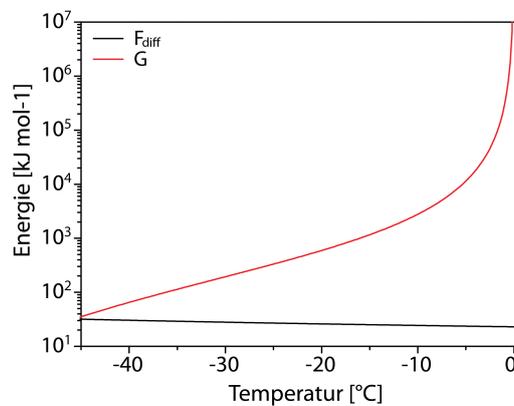
Hat sich ein Cluster kritischer Größe gebildet, beginnt dieses zu wachsen. Für das folgende Wachstum müssen Moleküle aus der flüssigen Phase zur Clusteroberfläche diffundieren und sich dort anlagern. Ausschlaggebend ist hierfür die Beweglichkeit der Moleküle, die leicht temperaturabhängig ist. Die Diffusionsenergie kann wie folgt definiert werden:

$$\Delta F_{diff}(T) = \frac{\partial \ln D_w(T)}{\partial T} kT^2 \quad (4.6)$$

$D_w(T)$  ist die Diffusionskonstante für  $H_2O$  Moleküle in flüssigem unterkühltem Wasser und kann über die empirische Vogel–Fulcher–Tammann Gleichung bestimmt werden (vergleiche [Zobrist et al., 2007], [Smith and Kay, 1999]). Für den Temperaturbereich von 150 bis 273 K ergibt sich mit den von Smith and Kay experimentell bestimmten Werten  $E = 892$  K und  $T_0 = 118$  K für die Diffusionsenergie  $\Delta F_{diff}(T)$ :

$$\Delta F_{diff}(T) = \frac{kT^2 E}{(T - T_0)^2} \quad (4.7)$$

Abbildung 4.2 zeigt die Temperaturabhängigkeit von Freier Gibbs Energie und Diffusionsenergie. Es zeigt sich, dass die Diffusionsenergie für sinkende Temperaturen leicht zunimmt und ihr Beitrag zur Energiebarriere leicht steigt. Im Vergleich zur stark abnehmenden Gibbs Energie für sinkende Temperaturen ist die Temperaturabhängigkeit der Diffusionsenergie vernachlässigbar, so dass die Energiebarriere für ein homogen nukleierendes Eiscluster nur durch die Temperaturabhängigkeit der Gibbs Energie bestimmt wird.



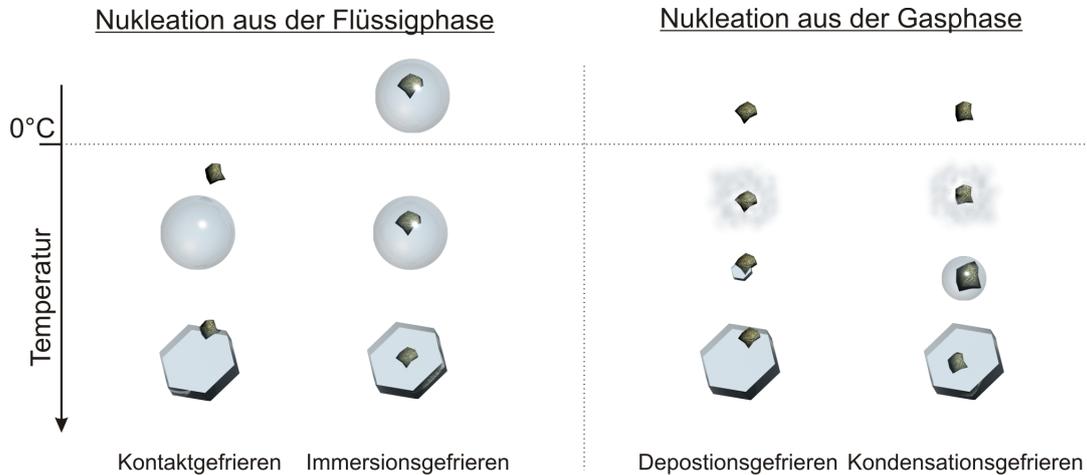
**Abbildung 4.2:** Freie Gibbs Energie im Vergleich zur Diffusionsenergie

Dieser hier vorgestellte Prozess der homogenen Nukleation von Eis aus unterkühltem Wasser kann analog für die homogene Nukleation von Wassertropfen aus der Gasphase angewendet und prinzipiell für die heterogene Nukleation übertragen werden. Das heißt, damit der Phasenübergang von Wasser zu Eis stattfinden kann, muss eine Energiebarriere überwunden werden. Ist die notwendige Keimbildungsenergie vorhanden, bestimmt die Diffusion das Wachstum des Eises. Im Gegensatz zur homogenen Nukleation wird bei der heterogenen Nukleation die kritische Keimbildungsenergie durch eine feste Grenzfläche in flüssigem oder gasförmigem Wasser aufgebracht. Diese Grenzflächen können Oberflächen makroskopischer Objekte (Fensterscheiben, Wand eines Probegefäßes) oder mikroskopische Partikel sein. In der Atmosphäre sind es

#### 4. WACHSTUM VON EISPARTIKELN

Aerosole, luftgetragene Partikel, die das heterogene Gefrieren auslösen.

In Abbildung 4.3 sind die vier Mechanismen der heterogenen Eiskernung dargestellt. Die Eiskernung kann dabei sowohl unter Beteiligung von flüssigem als auch gasförmigem Wasser stattfinden.



**Abbildung 4.3:** Heterogene Gefriermechanismen in der Atmosphäre: Unterscheiden lässt sich in Nukleation aus der Flüssigphase (Beteiligung von unterkühlten flüssigen Wolkentröpfchen) und aus der Gasphase (Anlagerung freier Wasserdampfmoleküle). Beim Kontaktgefrieren kollidiert ein Aerosol mit einem Wolkentröpfchen und löst beim Kontakt die Nukleation aus. Wird das Aerosol im Tropfen aufgenommen oder ist durch einen anderen Mechanismus eine Suspension von Aerosolen in Wasser entstanden, kann diese als Immersion gefrieren. Findet eine Nukleation aus der Gasphase statt lagern sich einzelne Wassermoleküle aus der Umgebung auf dem Aerosolpartikel ab und bilden bei entsprechenden Temperaturen Eis. Der Prozess wird in wasseruntersättigter Atmosphäre als Depositionsgefrieren und bei Übersättigung bezüglich Wasser als Kondensationsgefrieren bezeichnet.

Sind bei heterogener Nukleation Wolkentröpfchen beteiligt, wird unterschieden zwischen Immersionsgefrieren - ein heterogener Gefrierkeim ist in einem Tröpfchen suspendiert und Kontaktgefrieren - ein Gefrierkeim kollidiert mit einem Tröpfchen und die Nukleation wird ausgelöst. In diesen beiden Fällen erfolgt die Bildung von Eis aus der flüssigen Phase. Im Gegensatz dazu erfolgt beim Depositions- und Kondensationsgefrieren die Eiskernung aus der Gasphase. Kühlt sich ein atmosphärisches Luftpaket ab sinkt der Sättigungsdampfdruck von Wasser, die relative Feuchte erhöht sich. Gleichfalls sinkt die Keimbildungsenergie welche für die Phasenumwandlung aufgebracht werden muss. Dabei kann Wasserübersättigung erreicht werden ohne dass die Keimbildungsenergie für homogene Nukleation von Wasser oder Eis erreicht wird. Jedoch kann ein Aerosolpartikel mit einer sogenannten aktiven Stelle die entsprechende Keimbildungsenergie bereitstellen. Durch Anlagerung von Wassermolekülen an dieser Stelle bilden sich ein Cluster und durch folgendes epitaktisches Wachstum Eiskristalle. Findet die Eiskernung in wasserübersättigter Atmosphäre statt kondensiert zunächst Flüssigwasser auf dem Keim und gefriert spontan bei der entsprechenden Aktivierungstemperatur. Dieser Vorgang wird als Kondensationsgefrieren bezeichnet. Bei einer Wasseruntersättigung lagern sich die Wassermoleküle auf dem Keim direkt als Eis an und man spricht von Depositionsgefrieren.

In dieser Arbeit wird schwerpunktmäßig die Bildung von Eispartikeln aus der Gasphase behandelt.

Für das Klimageschehen, den Wärme- und Wassertransport in der Atmosphäre ist die Niederschlagsbildung ein bestimmender Faktor. In den gemäßigten Breiten erfolgt diesem Mechanismus häufig über die Eisphase. Außer in sehr hohen Zirruswolken kann in dieser Region der Erde aufgrund der hohen atmosphärischen Temperaturen eine Eisbildung nur durch heterogene Nukleation stattfinden. Daher sind Aerosole als heterogener Nukleationskeim für das Wetter und Klimageschehen sehr wichtig. Der Einfluss der Aerosole bedarf deshalb noch immer wissenschaftlicher Aufmerksamkeit und Forschung. Die Fragestellung geht hierbei unter anderem nach deren Effizienz als Eiskeim. Aerosole müssen bestimmte Voraussetzungen erfüllen um als Keim zur Eisbildung wirken zu können. Je potenter ein Aerosol ist umso höher ist die Temperatur bei der das Gefrieren ausgelöst wird. Die Annahme geht davon aus, dass die heterogene Nukleation an bestimmten aktiven Stellen auf der Oberfläche eines Partikels stattfinden. Die Anzahl von aktiven Stellen und damit die Nukleationsfähigkeit eines Partikels ist neben dem Material, von der Größe der Partikeloberfläche, der Temperatur und der Eisübersättigung abhängig. In der Vergangenheit wurden bereits viele Materialien als potentielle Eiskeime entdeckt und ihre Eiskeimeffizienz untersucht. Darunter zählen *Mineralstäube*, biologische Materialien wie *Pollen* oder Bakterien zum Beispiel der Familie *Pseudomonas* oder Salze wie *Silberiodid*.

##### 4.1.1 Silberiodid

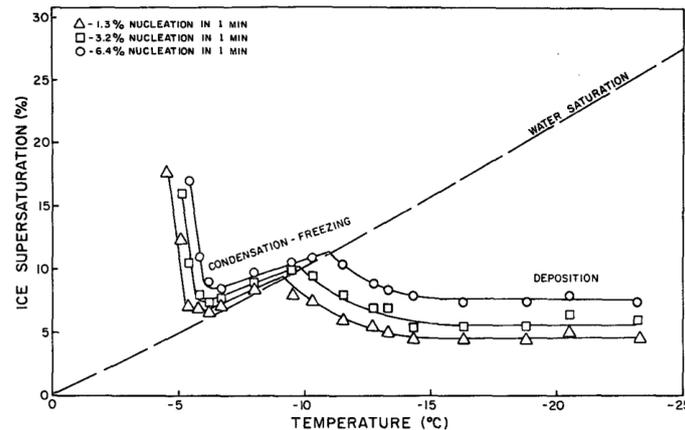
In dieser Arbeit wurde das Eiskristallwachstum aus der Gasphase untersucht. Dafür ist aus den oben genannten Gründen ein Substrat notwendig auf dem Eis nukleieren kann. In den durchgeführten Untersuchungen wurde unter anderem auch Silberiodid als Substrat verwendet.

Die ersten Experimente zum Einfluss von Silberiodidaerosol auf die lokale Wolkenbildung wurden in den fünfziger Jahren des 20. Jahrhunderts durchgeführt [Langmuir, 1951][Bowen, 1954],[Warner and Twomey, 1956]. Es wurde gezeigt, dass durch diese sogenannte Wolkenimpfung mit Silberiodidpartikeln sowohl die Lebensdauer der Wolke als auch die Niederschlagsmenge beeinflusst wird.

Schon früh war bekannt, dass Silberiodid bereits bei wenigen Grad unter 0°C ein wirksamer Eiskeim ist [Vonnegut, 1947] [Woodley, 1970]. Eine Modifikation des AgI bildet wie Eis eine Wurtzit-Struktur aus [Fletcher et al., 1962] [Schwabl, 2006]. So wurde vermutet, dass die hohe Effizienz als Substrat für Eisbildung in der hohen Übereinstimmung der Kristallstrukturen und ihren Gitterabständen ihren Ursprung hat [Turnbull and Vonnegut, 1952]. Zettlemoyer et al. fanden heraus, dass darüber hinaus hydrophile Stufen auf der Oberfläche eines Silberiodidkristalls die Adsorption von Wassermolekülen begünstigen. Grundsätzlich ist die Oberfläche der Silberverbindung hydrophob, jedoch besteht ein Viertel der Oberfläche aus isolierten hydrophilen Gebieten mit Sauerstoffatomen. Diese Areale haben einen höheren Anlagerungskoeffizient der die Eisbildung begünstigt [Zettlemoyer et al., 1961].

Schaller and Fukuta untersuchten in einer Diffusionskammer die Nukleationseigenschaften von 0,15 µm großen AgI Partikeln, welche durch Verdampfen auf einer Metallplatte und anschließender Kondensation erzeugt wurden [Schaller and Fukuta, 1979]. Nach 1 Minute Beobachtungszeit konnten sie Kondensationsgefrieren ab einer Temperatur von -4,5°C und einer Eissättigung von 118% und Depositionsgefrieren bei Wassersättigung ab -9°C von 1,3 % aller Partikel be-

#### 4. WACHSTUM VON EISPARTIKELN



**Abbildung 4.4:** Gefriereeizienz für 0,15 µm große Silberiodid Partikel [Schaller and Fukuta, 1979]

obachten (siehe Abbildung 4.4).

Detwiler and Vonnegut [1981] erzeugten 0,45µm bis 0,6µm große AgI Partikel durch elektrisches Heizen einer mit AgI ummantelten Edelstahldrahtspule. Bei einer Eissättigung von 106% und -6°C gefror 1% ihres Partikelensembles innerhalb weniger Sekunden. Sie gehen von Kondensationsgefrieren aus.

Bei früheren Experimenten zur Eiskernung auf Silberiodid sind die abweichenden Temperaturen für das Einsetzen der Eisbildung aus der Gasphase auffällig. Das ist wie von Fletcher [Fletcher et al., 1962] beschrieben durch die stark temperaturabhängige Kristallstruktur zu erklären (vergleiche Tabelle 4.1).

		Temperatur [°C]	Gitterabstand a [Å]    c [Å]		Kristallstruktur
Fletcher	a-AgI	146 - 555	5,034	-	kubisch
	b-AgI	137 - 146	4,58	7,49	hexagonal -180°C Wurtzit
	g-AgI	<137	6,47	-	kubisch, Zinkblende
Zhang	mAgI		4,5937	7,4859	hexagonal
	nAgI		4,5867	7,5145	hexagonal
	Eis	-	4,5227	7,3671	hexagonal, Wurtzit

Tabelle 4.1: Temperaturabhängige Kristallstruktur und Gitterkonstanten der Silberiodidmodifikationen im Vergleich zu Eis [Fletcher et al., 1962] [Zhang et al., 2011]

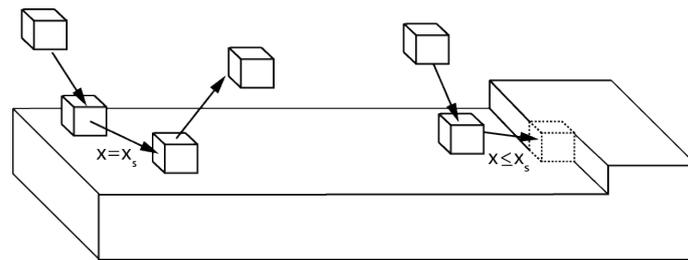
Auch spielt die Art und Weise der Herstellung der Silberiodidpartikel eine Rolle auf deren Eiskeimeffizienz.

Aktuelle Untersuchungen von Zhang et al. [2011] vergleichen die Nukleationseffizienz (Anzahl nukleierter Eiskristalle pro Gramm Silberiodid) zwischen -6 °C und -20 °C von nanometer großen Silberiodidpartikeln (nAgI) und Partikeln im Mikrometerbereich (mAgI). Sie zeigten, dass nAgI mit einem mittleren Durchmesser von 90nm eine größere Übereinstimmung mit den Gitterabständen von Eis hat als mAgI mit einer Durchmesser von 1µm. Dies erklärt die von den Autoren beobachtete um eine Größenordnung höhere Nukleationseffizienz gegenüber mAgI bei -8°. Die höchsten Temperaturen bei denen Eis beobachtet werden konnte, war -6°C für nAgI und -8°C

für mAgI. Sie unterscheiden nicht zwischen Kondensations- und Depositionsgefrieren. Es zeigt sich also, dass Silberiodid bereits sehr gut charakterisiert ist und auch bei hohen Temperaturen als effizienter Eiskeim agiert. Damit ist Silberiodid eine ideale Testsubstanz um als Substrat für das Eiskristallwachstum aus der Gasphase zu agieren und wurde daher zu diesem Zweck in der hier beschriebenen Arbeit verwendet.

## 4.2 Diffusives Kristallwachstum

Für den Wachstumsprozess eines Kristalles, der in leicht übersättigter Atmosphäre beziehungsweise Lösung oder im Gleichgewicht mit seiner Umgebung ist, müssen wie in Abbildung 4.5 dargestellt, folgende Ereignisse eintreten: Adsorption eines freien Moleküls an die Oberfläche, Diffusion zu einer Stufe, Diffusion entlang der Stufe zu einer Ecke, Einbau des Teilchens in den Kristall. Dabei hat das adsorbierte Molekül einen bestimmten Bewegungsradius  $x_s$ . Trifft es innerhalb dieses Abstands  $x_s$  auf keine Stelle in der es in das Kristallgitter eingebaut werden kann, desorbiert es wieder von der Oberfläche. Durch diesen Wachstumsprozess bilden sich facettierte regelmäßige Kristalle mit expliziten Flächen aus. Die Wachstumsgeschwindigkeit wird in diesem Fall durch die Geschwindigkeit bestimmt, mit der die Moleküle eingebaut werden können.



**Abbildung 4.5:** Wachstum einer Kristallstufe. Ein adsorbiertes Molekül kann sich eine Strecke  $x_s$  auf der Oberfläche bewegen. Trifft es innerhalb dieses Bewegungsradius auf eine Stufe, kann es eingebaut werden, ansonsten desorbiert es wieder.

Im Fall einer hohen Übersättigung bestimmt allein die Diffusion der Teilchen aus der Umgebung zur Kristalloberfläche das Wachstum. In diesem Fall bilden sich dendritisch<sup>1</sup> verzweigte Kristalle oder Nadeln aus und die Bildung von Facetten wird unterdrückt.

Bei Kristalloberflächen wird in singuläre und nichtsinguläre beziehungsweise diffuse Flächen unterschieden. Singuläre Flächen mit nur einer Kristallschicht als Grenze zum Gas können nur durch laterale Bewegung von molekularen Schichten wachsen. Diffuse Kristallflächen mit mehreren, noch nicht fest in den Kristall eingebauten Schichten wachsen aufeinander. Stufen und Kanten in nichtperfekten Schichten stellen dabei Andockstellen für freie Atome dar. Dadurch dass an diesen Stellen Bindungspartner in mehreren Raumrichtungen vorhanden sind wird die Energie zum Einbinden in den Kristall herabgesetzt und freie Moleküle bevorzugt eingebaut. Der Unterschied in den Kristalloberflächen schlägt sich auch in der Art des Wachstums nieder. Bei singulären Kristallen finden die Bildung und die Ausbreitung einer Stufe als zwei zeitgleiche Prozesse statt. Dieses Schichtwachstum kann zwei Kristalltypen hervorrufen. Haben alle singulären Kristallflächen gleichwertige aktive Stellen entstehen regelmäßige Polyeder. Wird eine

<sup>1</sup>Dendrit: aus dem Altgriechischen *dendron* der Baum

Fläche bevorzugt bilden sich säulen- oder plättchenartige Kristalle.

Gilman [1963] zufolge zeigen experimentelle Beobachtungen, dass für ein dendritisches Wachstum sowohl eine Diffusion vorhanden sein muss, welche die entsprechende Fläche bevorzugt als auch eine hohe Übersättigung. Das heißt, es existiert ein Überangebot an freien Atomen, so dass es keine Konkurrenz der einzelnen Schichten um einzubauende Atome gibt. Dabei wachsen Kleber et al. [2010] zufolge die Dendriten in der Richtung, in der die schnellste Kristallisation möglich ist. Hier begrenzt im Wesentlichen die Abführung der Kristallisationswärme der Einbau, weniger der Materialtransport.

Eine weitere Vermutung liegt nahe, dass kleine Verunreinigungen in Form von Fremdatomen die Aktivierung der singulären Flächen und deren Wachstum hemmen.

### 4.3 Kristallwachstum von Eis

Eiskristalle sind durch ihre Alltäglichkeit und die immer wieder faszinierend variabel auftretenden Formen einer der am längsten untersuchten Kristalle. Die erste wissenschaftliche Abhandlung über Schneeflocken wurde 1611 von Johannes Kepler<sup>2</sup> verfasst. Zwei Jahrzehnte später beobachtete René Descartes die Morphologie von Eiskristallen und beschrieb dabei auch seltene Wachstumsformen<sup>3</sup>. Die ersten Fotografien von Schneekristallen wurden von Wilson A. Bentley in den 20er und 30er Jahren des 20. Jahrhunderts gemacht [Bentley, 1922] [Bentley and Humphreys, 1962].

Das Wachstum und die dabei entstehende Form der Kristalle sind stark an gegebene Temperatur- und Dampfdruckbedingungen gebunden. Denn die Wachstumsraten werden limitiert durch die Oberflächenkinetik und den Transport von Wassermolekülen und Wärme, welche wiederum durch Temperatur und relativer Feuchte der Umgebung bestimmt werden.

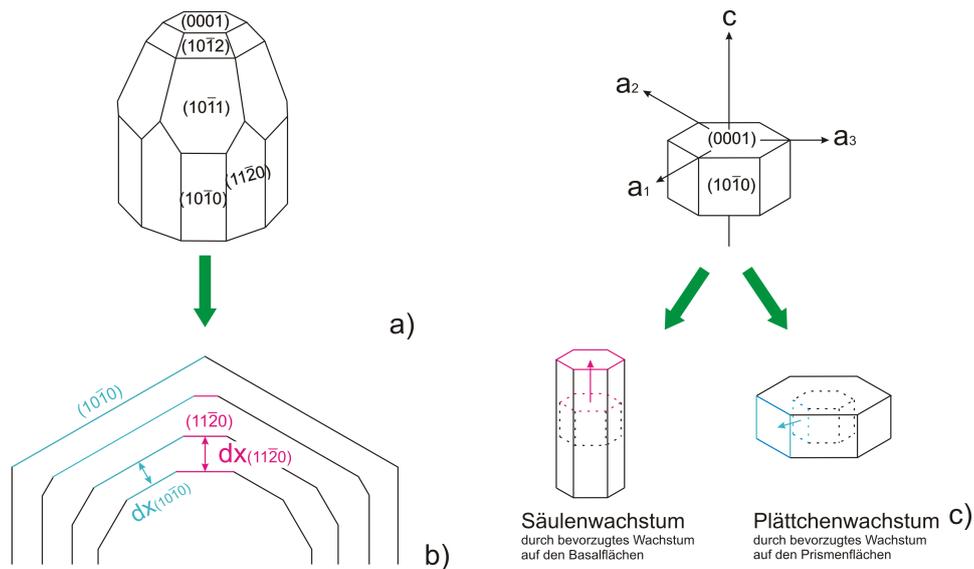
Für Eis ist die hexagonale Symmetrie bei der Bildung von Kristallen der entscheidende Formfaktor. Ein typisches Kristallprisma ist in Abbildung 4.6 c) dargestellt. Die Grundflächen ((0001) Flächen) des hexagonalen Kristalls werden als Basalflächen bezeichnet und stehen senkrecht zur optischen Kristallachse (c-Achse) des Kristalls. Die Mantelflächen ((10 $\bar{1}$ 0) Flächen) stehen in einem Winkel von 120° zueinander und verlaufen parallel zur c-Achse. Sie werden als Prismenflächen bezeichnet.

Die Form der wachsenden Kristalle wird über die Wachstumsgeschwindigkeit ihrer Kristallflächen bestimmt. Die Wachstumsgeschwindigkeit bezeichnet hier die Anlagerung von Molekülen auf der Kristallfläche, was effektiv zu einer parallelen Verschiebung der Fläche vom Kristallzentrum entlang der Kristallachse nach außen führt. Die schnell wachsenden (10 $\bar{1}$ 1) Flächen führen zu einer pyramidalen Struktur, ebenso die (10 $\bar{1}$ 2) Flächen. Wesentlich sind jedoch die beiden Basalflächen (0001) und die sechs Prismenflächen (10 $\bar{1}$ 0), denn diese sind die am langsamsten wachsenden und damit die Form bestimmenden Flächen. In Abbildung 4.6 b) ist das Wachstum eines 12-seitigen Kristalls mit (10 $\bar{1}$ 1) und (11 $\bar{2}$ 1) Flächen dargestellt. Die letztere wächst stärker und erzeugt eine größere Verschiebung der Fläche  $dx_{(11\bar{2}1)} > dx_{(10\bar{1}1)}$ . Im weiteren Wachstum

---

<sup>2</sup>Die im Jahre 1611 verfasste Schrift *Strena seu de nive sexangula*. kann in einer deutschen Übersetzung von Lothar Dunsch der wiederaufgelegten Edition *Vom sechseckigen Schnee*. nachgelesen werden [Kepler and Dunsch, 2005].

<sup>3</sup>Diese Arbeit wurde von Frank hinsichtlich des zu seiner Zeit aktuellen Kenntnisstands der Forschung diskutiert und zusammengefasst [Frank, 1974a].



**Abbildung 4.6:** Kristallflächen eines Eiskristalls. a) Die Form wird durch die am langsamsten wachsenden (0001) und (1010) Flächen bestimmt. b) Die anderen Kristallflächen treten als metastabile Flächen auf und werden bei weiterem Wachstum zu Kristallkanten. c) Durch bevorzugtes Wachstum entsprechender Kristallflächen bilden sich Säulen oder Plättchen (verändert nach [Pruppacher and Klett, 1997]).

verschwindet jedoch die metastabile (1121) und wird zu einer Kristallkante.

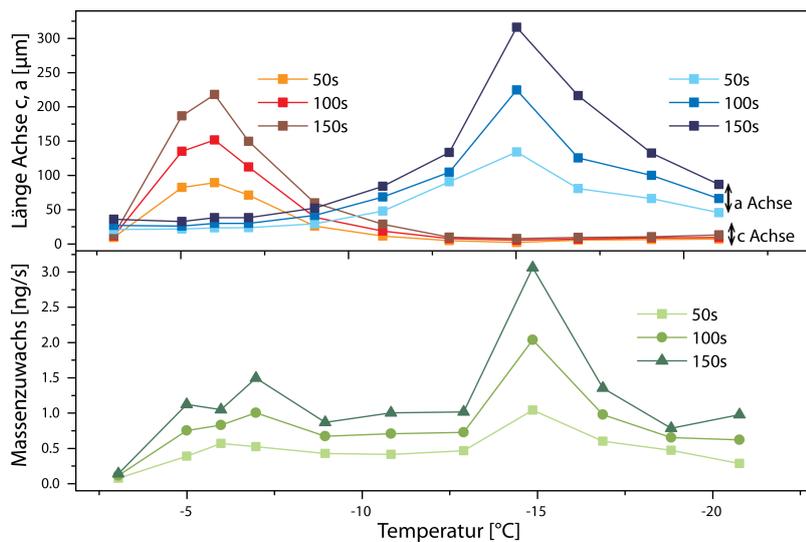
Wie in Abbildung 4.7 oben dargestellt existieren für die verschiedenen Kristallflächen (Basalfläche - senkrecht zur c-Achse, Prismenfläche - senkrecht zur a-Achse) temperaturabhängige Wachstumsmaxima, welche sich auch in entsprechenden Maxima im Massenwachstum wieder spiegeln. Aufgrund der Dominanz entweder der Basal- oder Prismenfläche wächst der Kristall entlang der c-Achse als Nadel beziehungsweise Säule oder entlang der a-Achsen als Plättchen. In der Vergangenheit gab es bereits einige Versuche die Formen in der Atmosphäre auftretender Eiskristalle zu klassifizieren und die bestimmenden Faktoren entstehender Geometrien anzugeben. Laborstudien von Ryan et al. [1976] oder Lamb and Hobbs [1971] haben gezeigt, dass Temperaturbereiche mit dominierendem Prismen- und Basalflächenwachstum existieren.

Trotz dieser zahlreichen Versuche hat sich keine allgemein akzeptierte Meinung über die Ursache der starken Varianz der temperatur- und feuchteabhängigen Kristallformen gebildet. Ein Überblick über verschiedene Theorien der Wachstumsmechanismen findet sich bei Nelson [2001]. Dabei werden für die Ausbildung des Aspektverhältnisses die Schichtnukleation und das Spiralstufenwachstum betrachtet. In den nächsten Abschnitten werden die möglichen Mechanismen Nelson folgend zusammengefasst.

I. Schichtwachstum - Migration adsorbierter Moleküle:

Mason et al. [1963] betrachte den Oberflächendiffusionsabstand adsorbierter Moleküle. Sie berücksichtigen dafür den in Abschnitt 4.2 eingeführten Abstand  $x_s$  den ein adsorbiertes Molekül auf der Oberfläche zurücklegt, bevor es wieder desorbiert. Moleküle, die in einem Abstand von  $x_s$  zu einer bestehenden Wachstumsfront auf der Kristalloberfläche adsorbieren, können von dieser Stufe gesammelt und eingebaut werden. Liegen zwei Fronten näher als  $2x_s$  zusammen

#### 4. WACHSTUM VON EISPARTIKELN



**Abbildung 4.7:** Wachstumsraten von Eiskristallen abhängig von der Temperatur [Ryan et al., 1976]. Eispartikel wurden 50s, 100s und 150s nach ihrer Nukleation gesammelt und ausgemessen. Es zeigt sich deutlich dominiertes Säulenwachstum bei  $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$  beziehungsweise Plättchenwachstum bei  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  a). Dieses spiegelt sich entsprechend in den Massenwachstumsraten b) wieder

konkurrieren sie um ankommende Moleküle und hemmen sich im Wachstum.

Die Autoren vermuten, dass sich die Oberflächendifusionslängen  $x_s$  für Basal- ( $x_b$ ) und Prismenflächen ( $x_p$ ) unterscheiden und es wird eine gemessene Temperaturabhängigkeit für  $x_b$  angegeben (siehe Abbildung 4.10 Mitte). Mit der Annahme, dass  $x_p$  eine analoge Temperaturabhängigkeit zeigt, kann man davon ausgehen, dass bei  $x_b < x_p$  ein Oberflächendifusionsfluss über die Kristallkante zur Prismenfläche stattfindet und sich ein Plättchen entwickelt.

Jedoch gibt es Nelson [2001] zufolge Widersprüche in dieser Wachstumstheorie. Mason et al. [1963] gehen davon aus, dass beide Flächen gleiche Schichtnukleationsraten haben, jedoch unterscheiden sich ihre Oberflächenenergien und auch ihre Kantenenergien. In diesem Fall müssten sich auch die Schichtnukleationsraten unterscheiden, was jedoch Mason et al. [1963] nicht berücksichtigen.

Gleichzeitig ergibt sich aus ihrer Theorie für wenige Mikrometer große Eiskristalle eine Unabhängigkeit der Ausbildung der ersten Habits bei einer Erhöhung der Feuchte. Dies widerspricht jedoch den atmosphärischen Beobachtungen.

#### II. Schichtwachstum - kritische Übersättigung:

Bereits Knight [1971] und Frank [1974b] haben die Vermutung geäußert, dass die variierenden Aspektverhältnisse, der unter unterschiedlichen Bedingungen gewachsenen Kristalle, durch unterschiedliche Schichtwachstumsraten auf den Basal- beziehungsweise Prismenschichten entsteht. Sie führen die kritische Übersättigung  $\sigma_{\text{krit}}$  ein, bei der sich eine Molekülschicht pro Sekunde auf der Oberfläche bildet. Eine geringe Erhöhung der Sättigung über diesen kritischen Wert resultiert in einer hohen Wachstumsrate, damit könnte ein geringfügiger Unterschied der Werte von  $\sigma_{\text{krit-B}}$  und  $\sigma_{\text{krit-P}}$  von Basal- und Prismenfläche die Ausbildung bestimmter Aspekt-

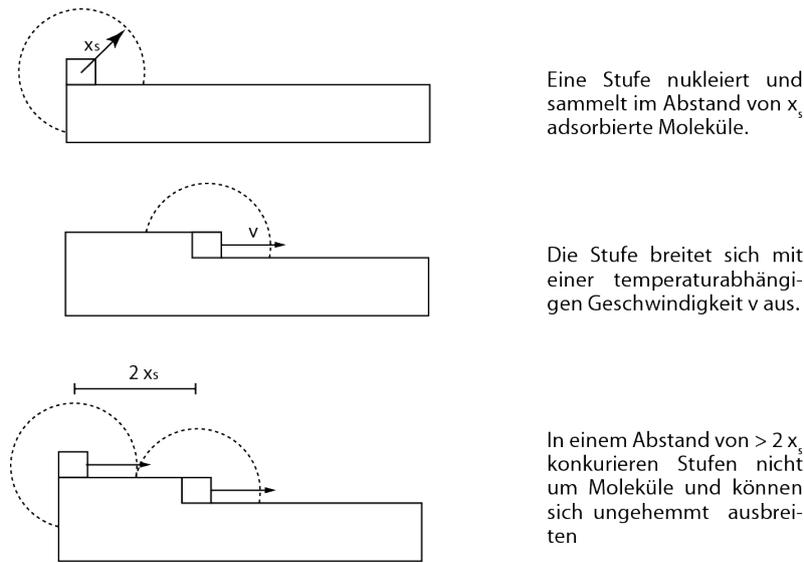


Abbildung 4.8: Stufenbildung nach Mason

verhältnisse erklären. Um die Varianz dieser Verhältnisse mit der Temperatur zu beschreiben, müssten sich die Werte von  $\sigma_{krit}$  wie folgt verhalten:

$0^\circ\text{C} > T > -3^\circ\text{C}$	$\sigma_{krit-B} > \sigma_{krit-P}$
$-3^\circ\text{C} > T > -9^\circ\text{C}$	$\sigma_{krit-B} < \sigma_{krit-P}$
$-9^\circ\text{C} > T > -22^\circ\text{C}$	$\sigma_{krit-B} > \sigma_{krit-P}$
$-22^\circ\text{C} > T$	$\sigma_{krit-B} < \sigma_{krit-P}$

Dieses Verhalten konnten **Nelson and Knight [1998]** für den Temperaturbereich zwischen  $0^\circ\text{C}$  und  $-16^\circ\text{C}$  bestätigen. Sie untersuchten das Wachstum von störstellenfreien perfekten Kristalloberflächen und konnten daran direkt die kritischen Übersättigungen  $\sigma_{krit-B}$  und  $\sigma_{krit-P}$  bestimmen. Ihre Ergebnisse sind in **Abbildung 4.9** dargestellt.

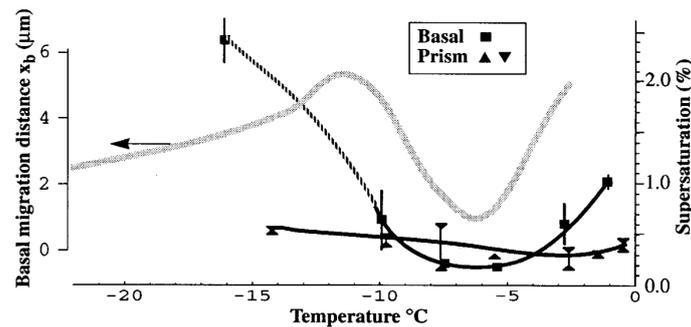


Abbildung 4.9: Gemessene kritische Übersättigungen  $\sigma_{krit-B}$  und  $\sigma_{krit-P}$  für Basalflächen (Quadrate) und Prismenflächen (Dreiecke) nach **Nelson and Knight [1998]**. Die graue Kurve entspricht dem von **Mason et al. [1963]** bestimmten Oberflächendiffusionsabstand adsorbierter Atome.

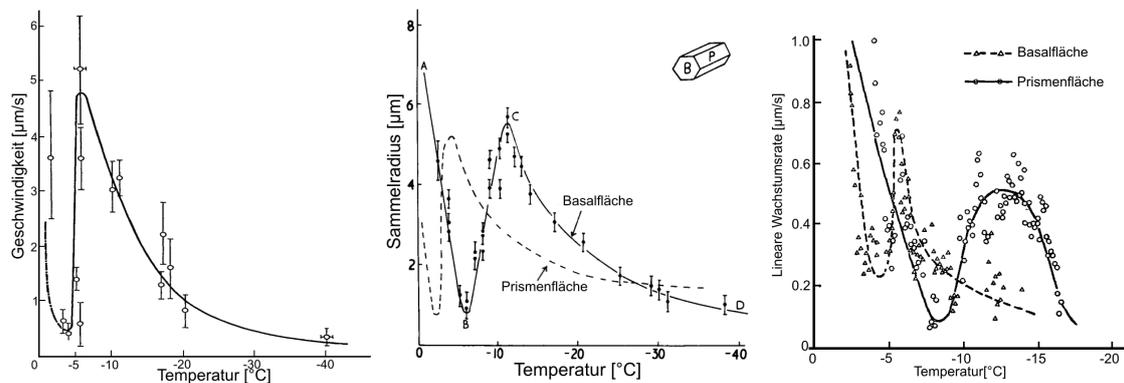
Es zeigt sich, dass die Werte für  $\sigma_{krit}$  mit wenigen Prozent sehr viel geringer sind, als die in der Atmosphäre vorherrschenden Eisübersättigungen  $\sigma_\infty$  (bei  $-27^\circ\text{C}$  und Wassersättigung ist

#### 4. WACHSTUM VON EISPARTIKELN

$\sigma_\infty = 30\%$ ). Jedoch geht Nelson [2005] davon aus, dass die Übersättigung an der Eisoberfläche sehr viel geringer ist als  $\sigma_\infty$ , da der Kristall bei einer kritischen Übersättigung schneller Wassermoleküle in das Gitter einbaut als diese aus der Umgebung in Kristallnähe diffundieren. Damit wird die Übersättigung direkt über der Kristalloberfläche herabgesetzt.

#### III. Spiralstufenwachstum:

Eine weitere von Burton et al. [1951] beschriebene Theorie geht von einem Wachstum spiralförmiger Stufen zwischen 0,01  $\mu\text{m}$  und 0,2  $\mu\text{m}$  Höhe [Pruppacher and Klett, 1997] aus. Diese Art des Wachstums wurde bereits bei vielen anderen Kristallen beobachtet, dabei bilden sich Stufen vorrangig an Schraubenversetzung des Kristallgitters aus. Das Wachstum erfolgt bevorzugt an den Stufen und berücksichtigt den Unterschied zwischen den Oberflächendiffusionslängen  $x_b$  und  $x_p$ . Das lineare Wachstum einer Fläche, also die laterale Verschiebung dieser Fläche, ist dadurch proportional zur Ausbreitungsgeschwindigkeit der Stufen auf der Fläche, vorausgesetzt der mittlere Abstand zweier Stufen ist größer als der Sammelradius.



**Abbildung 4.10:** Links: Wachstumsgeschwindigkeit von 25 nm hohen Stufen auf Basalflächen von epitaktisch auf Covellin bei gewachsenem Eis [Hallett, 1961]. Mitte: Temperaturabhängiger Sammelradius einer Stufe. Die durchgezogene Linie sind Messungen einer Basalfläche, die gestrichelte der hypothetische Verlauf für die Prismafläche [Mason et al., 1963]. Rechts: Lineares Wachstum von Basal und Prismafläche in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer konstanten Wasserdampfübersättigung von  $1,3 \cdot 10^{-5}$  bar [Lamb and Hobbs, 1971]

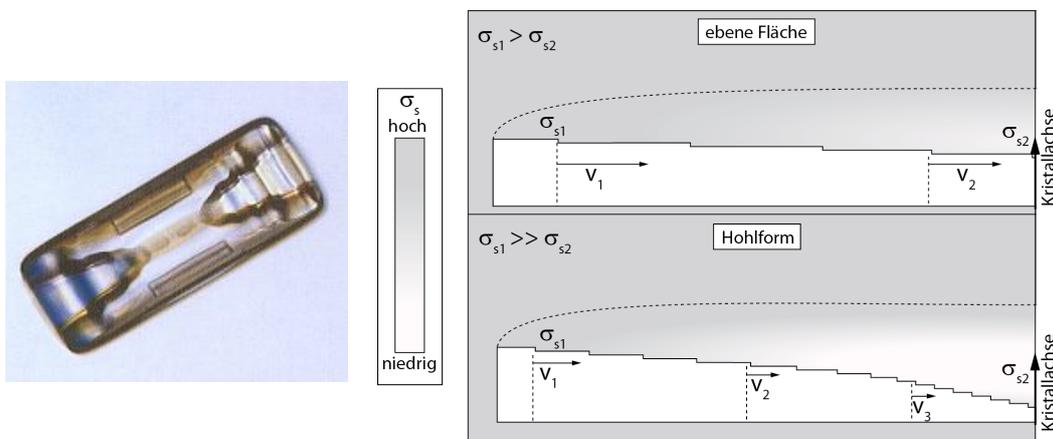
Das in Abbildung 4.10 dargestellte ähnliche temperaturabhängige Verhalten von Geschwindigkeit und Sammelradius der Stufen beziehungsweise Migrationsradius von Molekülen zur Stufe und die lineare Wachstumsrate der Basalfläche wird durch die Theorie des Spiralstufenwachstums vorhergesagt. Damit wird die temperaturabhängige lineare Wachstumsrate der Flächen durch die vergleichbare Temperaturabhängigkeit der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Stufen auf den Flächen erklärt.

Jedoch versagt die Spiralstufenwachstumstheorie bei der Erklärung von stark anisotrop wachsenden Kristallen wie Dendriten und Nadeln. Bei niedrigen Übersättigungen und Temperaturen um  $-3^{\circ}\text{C}$  sowie im Bereich zwischen  $-10^{\circ}\text{C}$  und  $-15^{\circ}\text{C}$  kann ein Eiskristallwachstum beobachtet werden, auch ohne Existenz von Störstellen, die für die spirale Stufenbildung notwendig. Dennoch geht Nelson [2001] davon aus, dass eine Kombination aus Schichtwachstum und Spiralstufenwachstum das Wachstum von Eiskristallen bestimmt.

## IV. Hohlformen:

In einigen Temperatur- und Eissättigungsbereichen ist das Wachstum von Hohlprismen zu beobachten (vgl. Abbildung 4.11). Frank [1982] zufolge ist für polyedrische Kristalle die Oberflächenübersättigung  $\sigma_s$  an den Kanten der am schnellsten wachsenden Kristallfläche größten. Die Stufen auf dieser Kristallfläche wachsen deshalb nahe der Kante schneller als im Zentrum der Fläche. Gleichzeitig nukleieren neue Stufen bevorzugt an der Kante der Oberfläche.

Hat sich eine neue Stufe gebildet, setzt die Adsorption von Wassermolekülen innerhalb des Sammelradius der Stufen die lokale Übersättigung herab. Die Stufe breitet sich in Richtung des Flächenzentrums aus. Wenn der Abstand der Stufe zur Kristallkante den Sammelradius überschritten hat, wird die Übersättigung durch Adsorption von Wassermolekülen in diesem Bereich nicht mehr herabgesetzt und eine neue Stufe kann an der Kante nukleieren. Dadurch bilden sich in Kantennähe äquidistante Stufen, die sich in Richtung des Flächenzentrums ausbreiten [Frank, 1982]. Aufgrund der abnehmenden Übersättigung in Richtung des Zentrums verlangsamt sich die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Stufen, je weiter sie sich von der Kristallkante ausgebreitet haben. Die lateralen Abstände der Stufen verringern sich und dadurch können mehr Wassermoleküle gesammelt und eingebaut werden, so dass die sinkende Übersättigung kompensiert werden kann. Ist  $\sigma_s$  groß, sind die Stufen sowohl an den Kristallkanten als auch im Flächenzentrum weit voneinander entfernt. Damit ist das Wachstum einer ebenen Kristallfläche möglich.



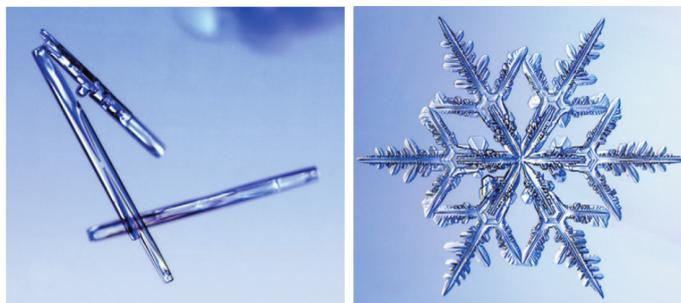
**Abbildung 4.11:** Hohlprismen: Links: Foto eines Hohlprismas (Foto von Patricia Rasmussen [Libbrecht and Rasmussen, 2003]). Rechts: Schematische Darstellung der Bildung eines Hohlraums durch unterschiedliche Stufenwachstumsgeschwindigkeit  $v$  in Abhängigkeit der lokalen Übersättigung  $\sigma_s$ .

Aufgrund des verringerten Abstands der Stufen zueinander, erhöht sich auch die Konkurrenz der Stufen um Wasserdampfmoleküle. Gleichzeitig muss sich bei einer Verringerung der Übersättigung in Richtung des Flächenzentrums die Sammeleffizienz der Stufen erhöhen um eine ebene Kristallfläche zu bilden. Diese wird jedoch durch das Angebot von Wasserdampfmolekülen  $\sigma_s$  und den Depositionskoeffizienten  $\alpha$  (0 - keine Deposition, 1 - jedes Molekül deponiert) bestimmt. Sinkt  $\sigma_s$  im Flächenzentrum zu stark ab, wächst der Kristall dort langsamer als an den Kanten und ein Hohlraum bildet sich wie in Abbildung 4.11 dargestellt.

##### V. Dendritisches Wachstum:

Die oben beschriebenen Wachstumsmechanismen wurden in Regimen betrachtet, in denen das Kristallwachstum im Wesentlichen durch die Adsorption und Einbau von Wassermolekülen und nicht durch deren Diffusion aus der Gasphase bestimmt wird. Dies ist bei niedrigen Übersättigungen, kleinen Kristallen oder niedrigem Druck des Hintergrundgases der Fall und der Kristall wächst unter der Ausbildung von Kristallfacetten.

Bei sehr hohen Übersättigungen findet stark anisotropes zweidimensionales Wachstum statt. Im Temperaturbereich um  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  in dem das Säulenwachstum bevorzugt wird, bilden sich lange dünne Nadeln und im Plättchenwachstumsregim können dendritische Plättchen wie in Abbildung 4.12 beobachtet werden.

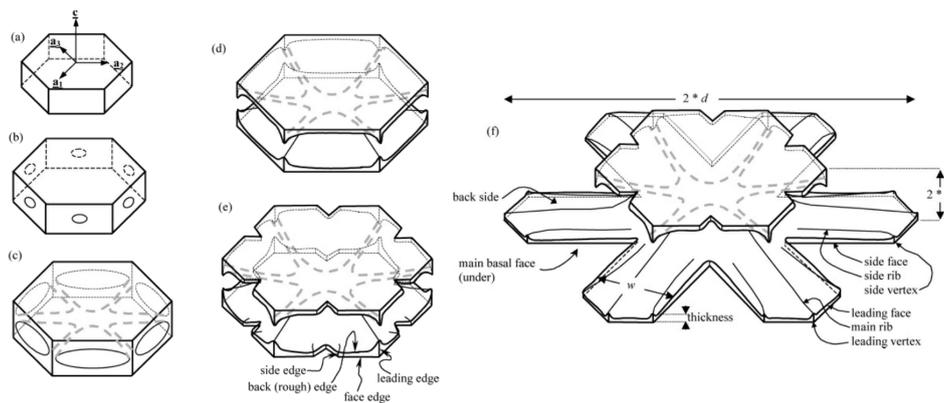


**Abbildung 4.12:** Links: Bei  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  gewachsene Eisnadeln, die größte hat eine Länge von  $1,1\text{ mm}$ . Rechts: Ein sternförmig dendritisches Plättchen mit einem Durchmesser von  $3,0\text{ mm}$  bei  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ . (Fotos aus [Libbrecht, 2005])

Im Gegensatz zum facettierten Wachstum der polyedrischen Kristalle bei niedrigeren Übersättigungen wird beim dendritischen Wachstum die Form durch die Ausbildung von Ästen und Abzweigungen bestimmt. Bei einem sternförmigen Dendrit wie in Abbildung 4.12 dargestellt, wachsen die sechs Hauptäste parallel zur Basalebene in einem Winkel von  $60^{\circ}$  zueinander entlang der  $(11\bar{2}0)$  Richtung. Seitenäste wachsen ebenfalls in der genannten Ebene in einem Winkel von  $60^{\circ}$  zum Hauptast.

Die Ausbildung von Facetten ist bei dieser Wachstumsform vermindert und abhängig von der Übersättigung nur noch an den Spitzen der dendritischen Arme zu beobachten. Die Ursache dafür liegt im Wachstumsprozess der in diesem Fall durch die Diffusion der Wasserdampf-moleküle dominiert wird. Die folgende Beschreibung dieses Prozesses folgt im Wesentlichen der Arbeit von Nelson [2005].

In Abbildung 4.13 ist die Entwicklung eines dendritischen Eiskristalls mit sechs Armen aus einem Plättchen dargestellt. Die höchste Übersättigung ist bei dargestellten Kristallen an den Ecken der Prismenflächen. Wie bei der Entstehung von Hohlprismen nukleieren hier zuerst neue Stufen und wachsen dort am schnellsten. Dadurch entstehen wie in Abbildung 4.13 b) und c) dargestellt Hohlräume auf den Prismenflächen. Durch weiteres verstärktes Wachstum an den Prismenecken dehnen sich die Hohlräume aus und es kann ein zweigeteilter Kristall mit zwei Ebenen entstehen 4.13 d). Betrachtet man die Ecke einer dieser Kristallebenen so ragt diese stärker in den Raum als das Zentrum der Kristallkante. Aus der Umgebung diffundierende Wassermoleküle erreichen schneller die Kristallecke als das Kantenzentrum, dadurch werden weiterhin an der Kristallecke



**Abbildung 4.13:** Schematische Darstellung der Bildung eines sechsarmigen Dendriten aus einem Plättchen (a). Das Wachstum erfolgt hauptsächlich an den Kanten der Prismenflächen (b), da hier die höchste Übersättigung herrscht. Durch Ausdehnung der gebildeten Hohlräume (c), (d) entsteht ein zweigeteilter Kristall dessen Ebenen durch Ausbildung von Ästen an den Prismenkanten weiterwachsen (e). Da beide Ebenen um Wassermoleküle konkurrieren wächst nur die untere Ebene weiter (f) [Nelson, 2005].

Wassermoleküle angelagert. So entstehen an den sechs Ecken der Kristallebenen Äste wie in Abbildung 4.13 e) dargestellt. Gleichzeitig verstärkt sich die den Astwachstum führende Kante welche später die Hauptrippe des dendritischen Astes bildet. Geringfügige Unterschiede in der Übersättigung führen dazu, dass im Folgenden nur noch eine Ebene weiter wächst und einen sternförmigen Kristall bildet.

Für das folgende Wachstum eines atmosphärischen dendritischen Eiskristalls spielt die Bewegung durch die Wolke eine große Rolle. Aufgrund von Ventilation<sup>4</sup> oder den Fall durch die Wolke ändern sich die thermischen Bedingungen und die Eissättigung in der Umgebung des Eiskristalls [Keller and Hallett, 1982]. Die Dimensionen eines Eiskristalls sind jedoch so klein gegenüber der räumlichen Variation der Temperatur und Eissättigung, dass der Eiskristall an sich in einer uniformen Umgebung wächst. Dadurch wachsen die Facetten an den Armen der Dendriten in gleicher kristallografischer Struktur und so wird die hohe Symmetrie der Dendriten verständlich. Ändern sich die äußeren Bedingungen bei der Bewegung des Kristalls durch die Wolke, ändert sich damit die Morphologie des wachsenden Eises. Aber auch hier tritt die Änderung des Wachstums für alle Facetten nahezu in gleichem Maße ein, sodass die hohe Symmetrie erhalten bleibt.

Da in der Atmosphäre nicht alle Dendriten zur gleichen Zeit und am gleichen Punkt in der Wolke entstehen und dadurch auch unterschiedlich schnell fallen befinden sich die Kristalle alle unterschiedlich lange in den variierenden äußeren Bedingungen. Damit lässt sich erklären, warum sie einerseits eine sehr hohe innere Symmetrie zeigen andererseits aber sprichwörtlich keine Schneeflocke der anderen gleicht.

<sup>4</sup>Luftanströmung beim Fall oder durch Luftströmung innerhalb der Wolke. Ventilation wird in dieser Arbeit nicht betrachtet, da Luftströmungen aufgrund der geringen Dimensionen des Messvolumens weitestgehend unterbunden wurden. Eine ausführliche Darstellung dieses Sachverhalts bei [Pruppacher and Klett, 1997] oder [Hobbs, 2010]

### 4.4 Meteorologische Terminologie und Klassifikation von Eispartikeln

Experimentelle Laborstudien und atmosphärische Untersuchungen haben gezeigt, dass je nach Wachstumsgeschwindigkeit der Basal- und Prismenflächen eine Vielzahl unterschiedlicher Eiskristallformen auftreten kann. Um diese Formen zu beschreiben, werden sie nach ihrem Habitus<sup>5</sup> unterschieden. Der primäre Habitus beschreibt das Aspektverhältnis  $\Gamma$  also das Verhältnis der Ausdehnungen Länge  $l$  beziehungsweise Höhe  $h$  zum Durchmesser  $d$  und lässt Nadeln, Plättchen und Säulen unterscheiden. Das Aspektverhältnis bei dem zwischen Säule und Plättchen unterschieden wird variiert in der Literatur. Bei [Magono and Chung \[1966\]](#) wird ein Prisma als dickes Plättchen bezeichnet wenn der Durchmesser größer als die Länge ist. Bei einem Verhältnis von  $h/d = 0.8$  werden bei [Kobayashi \[1961\]](#) die Plättchen als dicke Plättchen kategorisiert, haben Höhe und Durchmesser nahezu gleiche Ausdehnung wird der Kristall als isometrisch bezeichnet. Dieses Verhältnis beschreibt nach dem Wulffschen Theorem einen perfekten Kristall im Gleichgewichtszustand. Kobayashi konnte diesen Wert für langsam wachsende Kristalle bei geringen Eisübersättigungen bestätigen.

Bei [Nelson \[2001\]](#) werden Kristalle mit  $\Delta < 1$  als flach und entsprechend  $\Delta \approx 1$  als isometrisch und  $\Delta > 1$  säulenartig bezeichnet. Diese Einteilung wird auch in dieser Arbeit verwendet.

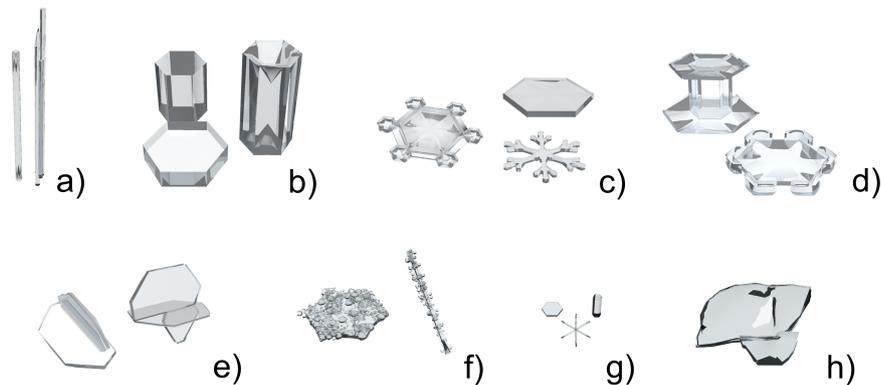
Der sekundäre Habitus beschreibt die detailliertere Struktur, wie zum Beispiel den Anteil der Hohlheit beziehungsweise Extrusion bei säulenartigen Kristallen oder die Anzahl und Form der Arme und Nadeln bei Plättchen. Der primäre Habitus wird außer bei sehr niedrigen Übersättigungen nur durch die Temperatur und die umgebene Gasatmosphäre bestimmt. Der sekundäre Habitus wird durch den Einfluss von Zeit, Temperatur, Übersättigung, Kristallgröße, mittlere freie Weglänge des Dampfes und der thermischen Leitfähigkeit des Umgebungsgases bestimmt. Wie [Hallett and Mason \[1958\]](#) und [Nakaya et al. \[1958\]](#) gezeigt haben stören jedoch geringe Verunreinigungen die Ausbildung sowohl des primären als auch des sekundären Habitus signifikant. Hallett und Mason beobachteten im Bereich von  $-12^\circ\text{C}$  bis  $-16^\circ\text{C}$  und einer Verunreinigung von  $10^{-3}$  mbar Isobutylalkohol Dendriten statt Plättchen. Wurde die Konzentration leicht erhöht bildeten sich Hohlprismen oder Nadeln. Diese wuchsen bis zu einer Erhöhung der Verunreinigung auf 0,1 mbar. Eine weitere Erhöhung des Alkoholdampfdrucks bewirkte ein Wachstum von Plättchen, bis bei einem Dampfdruck von 1 mbar wieder Dendritenwachstum vorherrschte. Nakaya berichtete bei Anwesenheit von Silikondampf von einer Bildung von Hohlprismen im Temperaturbereich von  $-10^\circ\text{C}$  bis  $-20^\circ\text{C}$  in dem sonst Plättchen und Dendriten beobachtet wurden.

Neben den bisher genannten Säulen, Plättchen und Dendriten treten je nach äußerem Einfluss eine Vielzahl unterschiedlicher Eiskristallformen auf. Unter anderem sind dabei auch Kombinationen aus Plättchen und Säulen möglich. Dies tritt bei atmosphärischen Kristallen dann auf, wenn ein Partikel im Fall durch die Wolke durch Gebiete unterschiedlicher Eissättigungen oder Temperaturen fällt. Auch können geringfügige lokale Fluktuationen in der Sättigung und der Ventilation das Wachstum der Kristalle beeinflussen. Eine meteorologische Klassifizierung der in der Atmosphäre beobachteten Kristallformen nach [\[Magono and Chung, 1966\]](#) ist in Abbildung

---

<sup>5</sup>lateinisch: das Äußere, Aussehen. Der Habitus, auch Kristallhabitus, beschreibt das Größenverhältnis der Kristallflächen zueinander. Es wird unterschieden in isometrisch, planar und prismatisch.

4.14 schematisch dargestellt. Die Kristallformen sind in acht Gruppen eingeteilt: Nadeln, Säulen, Plättchen, Kombination von Säulen und Plättchen, Säulen mit verlängerten Seitenplatten, bereifte Kristalle, unregelmäßige Kristalle und Schneekristallkeim. Diese übergeordneten Gruppen können je nach Ausbildung und Variation der Habitus weiter unterteilt und bei [Magono and Chung, 1966], [Pruppacher and Klett, 1997] oder [Hobbs, 2010] nachgeschlagen werden.

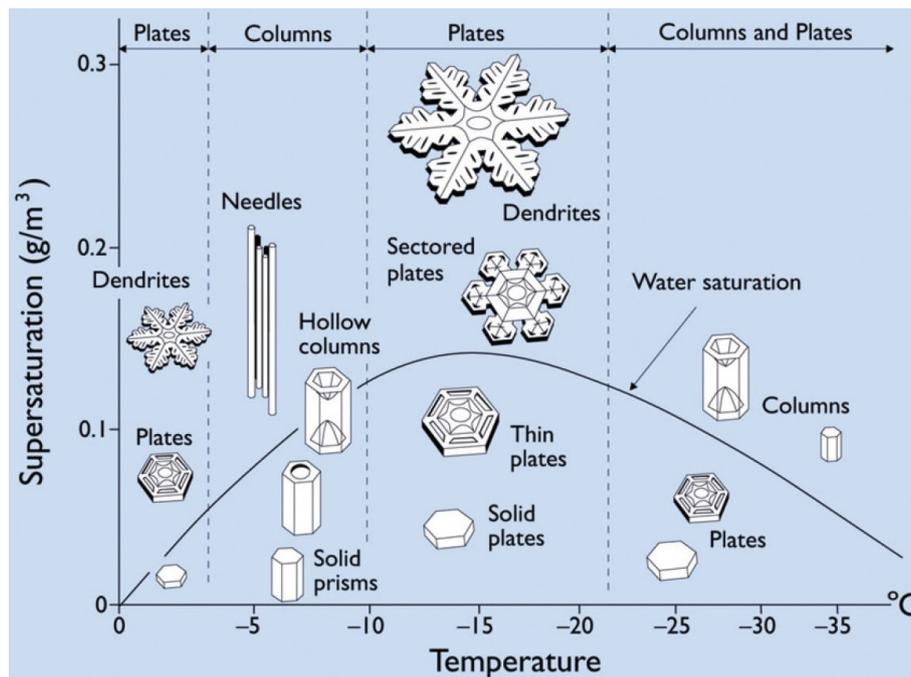


**Abbildung 4.14:** Meteorologische Klassifikation von atmosphärischen Eispartikeln nach Magono and Chung [1966] : a) Nadeln, b) Säulen, c) Plättchen, d) Kombination aus Plättchen und Säulen, e) Säulen mit verlängerten Seitenplatten, f) bereifte Kristalle, g) Schneekristallkeim, h) unregelmäßiger Kristall.

Bereits in Abschnitt 4.3 wurde erwähnt, dass die Form aus der Gasphase wachsender Eiskristalle stark von der Temperatur und der Wassersättigung abhängt. Untersuchungen zeigten deutlich Temperaturbereiche in denen entweder vorrangiges Plättchen- oder vorrangiges Prismenwachstum beobachtet wurde. Eine sehr anschauliche Darstellung dieser Temperaturbereiche ist nach Libbrecht [2005] in Abbildung 4.15 dargestellt. Vergleichbare Einteilungen finden sich auch bei Hanajima [1949].

Entlang der Wassersättigungslinie ist bei abnehmender Temperatur ein mehrfacher Übergang zwischen Plättchen- und Säulenwachstum zu beobachten. Ab 0 °C beginnt das Wachstum als Plättchen bis ab -5 °C das Wachstum entlang der c-Achse stärker bevorzugt wird und sich dünne Säulen und Nadeln bilden. Bei weiter sinkender Temperatur kann bei -10 °C ein erneuter Übergang zum Plättchenwachstum beobachtet werden. Unterhalb von -20 °C setzt wieder das Säulenwachstum ein.

Gleichzeitig ist ein Übergang zwischen den Kristallformen zu beobachten wenn das Wachstum in einem Temperaturbereich bei variierender Feuchte untersucht wird. In den Temperaturbereichen zwischen 0 °C und -5 °C sowie zwischen -10 °C und -20 °C bilden sich bei niedrigen Feuchten kompakte dicke Plättchen welche mit zunehmender Feuchte stärker entlang der a-Achse wachsen und dünne Plättchen bilden. Bei hohen Übersättigungen setzt zunächst das Wachstum strukturierter und skelettierter Plättchen welches bei sehr starken Übersättigungen in dendritisches Wachstum übergeht. Im Bereich zwischen -5 °C und -10 °C wird mit steigender Feuchte das Wachstum entlang der c-Achse bevorzugt. In diesem Bereich bilden sich kompakte Prismen bei niedrigen Feuchten, hohle Säulen nahe der Wassersättigung, und Nadeln bei starken Übersättigungen. Auch bei Temperaturen unterhalb -20 °C wird das Wachstum entlang der



**Abbildung 4.15:** Die Morphologie von Eiskristallen in Abhängigkeit von Umgebungstemperatur und Eissättigung. [Libbrecht2005]

c-Achse bevorzugt. Hier wachsen zunächst dicke Plättchen aus denen sich strukturierte Plättchen bei zunehmender Feuchte bilden. Oberhalb der Wassersättigung wurden sowohl hohle als auch kompakte Säulen beobachtet.

## 4.5 Eiskristallwachstum im Elektrischen Feld

Der Einfluss von elektrischen Feldern auf das Wachstum von Eis ist bei den hier beschriebenen Experimenten in zwei Fällen zu berücksichtigen.

(I) Einerseits werden in dieser Arbeit geladene Eiskristalle untersucht die unter Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes wachsen. Dadurch kann sowohl die Morphologie als auch die Wachstumsraten der Partikel beeinflusst werden.

(II) Andererseits bildet sich innerhalb des Levitators aufgrund der Übersättigung Reif auf den Elektrodenoberflächen. Diese Schicht aus Eiskristallen kann die Wirkungsweise des Levitators, durch Entladungen oder abbrechende Kristallsplitter beeinflussen.

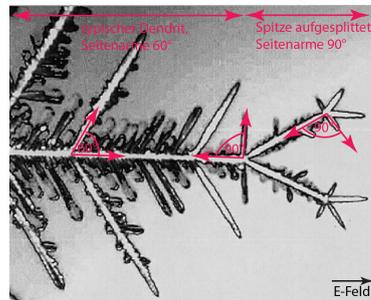
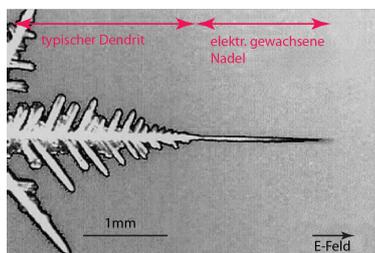
Im Folgenden soll beschrieben werden, unter welchen Bedingungen signifikante Einflüsse auf das Eiskristallwachstum oder die Wirkungsweise des Levitators zu erwarten sind.

### 4.5.1 Einfluss elektrischer Felder auf Wachstum und Morphologie

Neben Verunreinigungen, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, kann auch ein elektrisches Feld das Wachstum von Eiskristallen beeinflussen. Die Auswirkungen von elektrischen Feldern auf das Eiskristallwachstum wurde unter anderem von Bartlett et al. [1963] und Libbrecht and Tanusheva [1998], Libbrecht and Tanusheva [1999] untersucht. In einer Diffusions-

kammer beobachteten [Bartlett et al.](#) Eiskristalle, die sich auf einem dünnen stromführenden Draht aus der Gasphase bildeten und wuchsen. Unter Einfluss eines Gleichspannungsfeldes einer Feldstärke größer als 500 V/cm konnten sie in engen Temperaturbereichen um  $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$  und um  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$  atypische Kristalle beobachten. Diese werden von den Autoren als „elektrische Kristalle“, mit respektive „elektrischem Wachstum“ bezeichnet. Die zum Einsetzen des elektrisch beeinflussten Wachstums notwendige Spannung variierte zwischen den Kristallen, so dass die Feldstärke an der Kristallspitze als der ausschlaggebende Faktor vermutet wurde. Es bildeten sich im Wesentlichen Nadeln mit Längenwachstumsraten von 5 mm/min was einer Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit von 1-2 Größenordnungen gegenüber dem Wachstum im feldfreien Raum entspricht. [Bartlett et al. \[1963\]](#) unterteilten die elektrischen Kristalle in drei Typen:

- Bei  $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$  entstanden Nadeln jedoch mit erhöhter Wachstumsgeschwindigkeit im Vergleich zum Wachstum im feldfreien Raum. Die Wachstumsachse war parallel zur optischen Achse.
- Bei  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$  entstanden Dendriten ähnlich wie im feldfreien Raum. Im Feld bildeten sich nur wenige oder keine dendritentypische Seitenarme aus. Wurde das Feld abgeschaltet begannen sich sofort Seitenarme zu formen.
- In beiden Temperaturbereichen wurde in seltenen Fällen das Wachstum parallel zur  $(10\bar{1}0)$  Fläche beobachtet. Dieses Wachstum von Nadeln in einem Winkel von  $90^{\circ}$  zu elektrischen Nadeln konnte nur unter Einfluss eines elektrischen Felds beobachtet werden, jedoch nie im feldfreien Raum.



**Abbildung 4.16:** Einfluss eines elektrischen Feldes auf Dendritenwachstum (nach [\[Libbrecht and Tanusheva, 1998\]](#)). Links ist ein typischer Dendrit mit Seitenarmen und einer Wachstumsgeschwindigkeit von  $3\text{ }\mu\text{m/s}$  an der Spitze im feldfreien Raum dargestellt. Wird ein elektrisches Feld angelegt wird die Ausbildung von Seitenarmen unterdrückt und eine dünne Nadel bildet sich mit einer erhöhten Wachstumsgeschwindigkeit von  $30\text{ }\mu\text{m/s}$ . Rechts ist eine atypische Verzweigung der Spitze im elektrischen Feld zu beobachten, gleichzeitig wachsen Nadeln in einem für Eiskristalle atypischen Winkel von  $90^{\circ}$  zur  $c$ -Achse.

Die elektrischen Kristalle zeigen in ihrem Wachstum im Gegensatz zu Eis, das im feldfreien Raum wächst, keine Temperaturabhängigkeit in der Ausbildung ihres Habitus. Sobald sich eine Kristallform im Feld ausgebildet hatte behielt sie auch bei Temperaturvariation ihre Wachstumsform bei.

Ein Einfluss eines elektrischen Wechselfeldes mit 50 Hz konnte nicht beobachtet werden. Die dabei verwendete Spannung entsprach laut Angaben der Autoren dem fünffachen Wert der

Gleichspannung, um elektrisches Wachstum auszulösen. Ebenso zeigten sich keine Unterschiede im Wachstum von positiven bzw. negativen Kristallen.

Eine Vermutung, warum nur in den oben genannten zwei eng begrenzten Temperaturbereichen elektrische Kristalle beobachtet werden konnten, liegt darin, dass bei diesen Temperaturen im feldfreien Raum Kristalle mit scharfen Spitzen (Nadeln und Dendriten) gebildet werden. Durch diese Spitzen können sich hohe Feldstärken ausbilden, welche wiederum das elektrische Wachstum fördern beziehungsweise ermöglichen. So konnte bei  $-6^{\circ}\text{C}$  beziehungsweise  $-8^{\circ}\text{C}$  nur elektrisch verstärktes Wachstum beobachtet werden, wenn elektrische Kristalle die bei  $-4^{\circ}\text{C}$  zu wachsen begonnen hatte, weiter abgekühlt wurden.

**Bartlett et al. [1963]** gehen davon aus, dass der Wachstumsmechanismus durch Akkretion von ungeladenem Material gefördert wird. Dabei ist es vielmehr eine Neuordnung von Material und so ein vermehrtes Längenwachstum als ein verstärktes Massenwachstum.

Die Felder sind nicht stark genug um Moleküle im Dampf zu beeinflussen, jedoch können sie die Moleküle in der Kristallspitze zu einem nadelartigen Wachstum zusammenhalten dargestellt. Dadurch wird die Bildung von dendritischen Seitenarmen unterdrückt, welche bei Abschalten des Feldes sofort wieder zu verzweigten Kristallen weiterwachsen.

#### 4.5.2 Bereifung und Defrosting von Metalloberflächen

**Wang et al.** berichten 2004 von deutlichen Einflüssen eines elektrischen Gleichspannungsfeldes auf die Bereifung von Aluminiumoberflächen, die auf Temperaturen zwischen  $-10^{\circ}\text{C}$  und  $-20^{\circ}\text{C}$  gekühlt waren. Die umgebende Luft war auf  $+1^{\circ}\text{C}$  und  $-1^{\circ}\text{C}$  temperiert. Sie untersuchten bei angelegten Spannungen von  $0\text{V}$ ,  $\pm 5\text{kV}$ ,  $\pm 10\text{kV}$  und  $\pm 15\text{kV}$  das Wachstum des Reifes und beobachteten ein verstärktes Längenwachstum unter Einfluss des elektrischen Feldes. Gleichzeitig war in diesem Fall jedoch auch die Anzahldichte der Eiskristalle geringer als bei  $0\text{V}$ . Auch beobachteten sie, dass die Kristalle unter Spannung dünner, unregelmäßiger und zerbrechlicher wuchsen, dadurch zu instabil waren um ihre Masse zu tragen und abbrechen. Dabei brachen die Kristalle bei höheren Spannungen und höheren Feuchten schneller ab, als bei niedrigeren Werten. Vergleichbare Brüche konnten bei spannungsfreien Messungen nicht festgestellt werden. Weiterhin beobachteten sie bei einer negativen Spannung eine 30-50 % höhere Wachstumsgeschwindigkeit und gleichfalls höhere Häufigkeit von Brüchen als unter Einfluss einer positiven Spannung.

Die Reifreduktion durch elektrische Felder untersuchten **Tudor et al. [2003]**. Sie ließen bei relativen Wasserfeuchten von 85 % und 90 % auf Aluminiumplatten die zwischen  $-20^{\circ}\text{C}$  und  $-30^{\circ}\text{C}$  bei einer Lufttemperatur von  $-10^{\circ}\text{C}$  Reif wachsen. Die Aluminiumplatten waren an ein  $0\text{V}$  Potential angeschlossen, während ihnen gegenüber in einem Abstand zwischen 5 mm und 8 mm eine Elektrode mit angelegter Gleich- beziehungsweise Wechselspannung angebracht war.

Zuerst arbeiteten sie mit Gleichspannungszyklen die 10 Minuten an, 1 Minute ausgeschaltet war. Dabei konnten die Autoren bei einer Spannung von  $+5\text{kV}$  noch keinen signifikanten Einfluss auf die Reifreduktion (1% Reduktion) feststellen. Im Spannungsbereich von  $+7,5\text{kV}$  bis  $+17\text{kV}$  beobachteten sie ein Reduktion der Reifmasse von 10 %.

Im zweiten Fall untersuchten **Tudor et al.** den Einfluss einer Wechselspannung mit einer Amplitude von  $14,5\text{kV}$  und Frequenzen zwischen 135 Hz und 1000 Hz. Der Abstand zwischen der Aluminiumplatte und der Elektrode betrug 5 mm. Dabei arbeiteten sie sowohl mit Zyklen, nach

30 Minuten beziehungsweise 2 Stunden Bereifung wurde 1 Minute lang die Wechsellspannung angelegt, als auch mit kontinuierlicher Spannung über 2 Stunden.

Es zeigte sich, dass eine Reduktion der Reifmasse nur beobachtet werden konnte, wenn die Wechsellspannung kurzzeitig angeschaltet wurde. Dabei war die maximale Reduktion der Bereifung von 36 % nach der zweistündigen Wachstumsphase zu beobachten.

In späteren Messungen untersuchten **Tudor and Ohadi [2006]** den Einfluss einer wobbelnden Wechsellspannung. Hierfür wurde, nachdem sich eine Reifschicht im feldfreien Raum gebildet hatte, an die 10 mm entfernte Elektrode die Wechsellspannung von 14,5 kV mit variabler Frequenz angelegt. Die Spannung wurde mehrfach ein- und ausgeschaltet und sowohl mit konstanter Frequenz als auch mit ansteigenden Frequenzen gearbeitet. Beispielsweise wurde nach einer feldfreien Bereifung von 2 Stunden für 10 Sekunden eine Spannung von 14,5 kV und einer konstanten Frequenz von 135 Hz angeschaltet, 3 Sekunden ausgeschaltet und wieder 10 Sekunden angeschaltet und damit wurde eine Reifreduktion von  $37 \pm 7\%$  erreicht.

Diese in der Literatur beschriebenen Effekte müssen auch bei den Experimenten in dieser Arbeit berücksichtigt werden, da innerhalb des Levitators vergleichbare Bedingungen herrschen. Das durch die obere wasserführende Elektrode ins Innere des Levitators diffundierende Wasser kondensiert an die kälteren Elektrodenoberflächen je nach Temperatur in Form von Wasser oder Eis. Dadurch ändern sich einerseits aufgrund der wachsenden Eisschicht die Abstände der Elektroden und andererseits können Eiskristalle von der Oberfläche der Elektroden durch die Wechsellspannung leichter abbrechen.

Die Änderung der Elektrodenabstände beeinflusst die Elektrischen Felder, was bei der Bestimmung der Ladung (siehe Abschnitt 2.22) berücksichtigt werden muss. Gleichzeitig kann es aufgrund der verringerten Abstände zu Überschlügen zwischen den Elektroden kommen, welche die Stabilität der Speicherung beeinflussen.

Abbrechende Eiskristalle können mit gespeicherten Partikeln kollidieren und zu einer diskreten Ladungsänderung des Partikels führen. Weiterhin bilden diese kollidierten Eiskristalle exponiertere Störstellen auf der Oberfläche des gespeicherten Partikels. Dies kann es zu einem bevorzugten Wachstum an diesen Stellen führen.

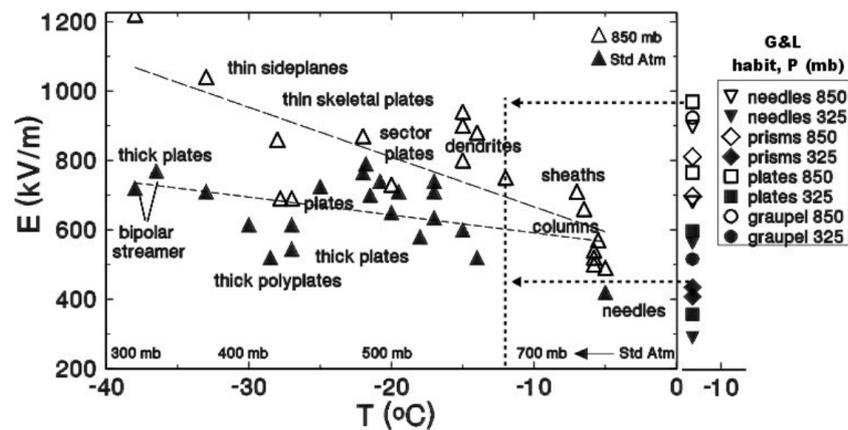
### 4.5.3 Corona-Entladung an Eiskristallen

Griffith und Latham beschreiben Corona Entladungen die bei Eiskristallen in elektrischen Feldern auftreten können [**Griffith and Latham, 1974**]. Sie untersuchten Plättchen, Säulen, Nadeln und Hagelkörner mit Größen zwischen 2 mm und 25 mm im Temperaturbereich zwischen 0 °C und -20 °C, in einem Druckbereich zwischen 0,24 bar und 1 bar variiert werden. Die zur Erzeugung einer Corona-Entladung notwendige Feldstärke bei einer 4 mm langen Nadel bestimmten sie bei einem Druck von 0,32 bar auf 510 kV/m und auf 870 kV/m bei entsprechend 0,87 bar. Unterhalb von -18 °C konnten sie unabhängig vom Druck keine Corona-Entladung mehr beobachten.

Neuere Untersuchungen von **Petersen et al. [2006]** zeigen ein differenzierteres Bild. Sie beschreiben wie in Abbildung 4.17 für Temperaturen ab -5 °C bis zu -38 °C sowohl eine Druckabhängigkeit, als auch eine Temperaturabhängigkeit der notwendigen Feldstärke um Entladung zu erzeugen. Bei einem konstanten Druck von 0,85 bar beobachteten sie einen linearen Anstieg der Feldstärke von 500 kV/m bei -5 °C auf 1200 kV/m bei -40 °C.

Eine Ursache für die abweichenden Beobachtungen können die unterschiedlichen Probenpräpa-

#### 4. WACHSTUM VON EISPARTIKELN



**Abbildung 4.17:** Feldstärken zum Erzeugen einer Corona-Entladung an Eiskristallen [Petersen et al., 2006]. Offene Dreiecke: Messungen bei 850mbar, Gefüllte Dreiecke: Messungen bei Standardnormaldruck.

rationen gewesen sein. Petersen et al. untersuchten die in einer Diffusionskammer gewachsenen Eiskristalle direkt in dieser Kammer in kontrollierter eisgesättigter Umgebung, während Griffith and Latham die in einer Diffusionskammer gewachsenen Kristalle in eine Probenkammer mit nicht definierter Eissättigung transferierten um die Entladungsmessungen durchzuführen. Die Kristalle konnten sublimieren und dadurch war es möglich, dass die Oberflächenstruktur auf der sich die Corona bildet beeinflusst wurde.

In der hier beschriebenen Arbeit wurden ebenfalls Eiskristalle einem elektrischen Feld ausgesetzt. Dabei handelte es sich sowohl um die als Reif auf den Elektroden wachsende Eisschicht als auch die im Zentrum des Levitators gespeicherten Eiskristalle. In beiden Fällen muss die Möglichkeit einer Corona-Entladung berücksichtigt werden.

Aufgrund wachsender Eiskristalle auf der Elektrodenoberflächen, können die Abstände zwischen diesen derart verkürzt werden, dass Feldstärken im Größenordnung von 1200 V/mm oder höher auftreten können. Die dabei durch eine mögliche Corona-Entladung entstehenden Ladungsträger können mit dem gespeicherten Partikel wechselwirken und dessen Ladung beeinflussen (vergleiche Abschnitt 6.1.3).

# Kapitel 5

## Der experimentelle Aufbau

Um Tröpfchen und Eispartikel unter atmosphärischen Bedingungen zu untersuchen ist ein Werkzeug nötig in dem die relevanten Parameter wie Temperatur und Wasser- bzw. Eissättigung denen der atmosphärischen Wolken angepasst werden können. Gleichzeitig ist eine berührungsfreie Untersuchung erforderlich um einerseits das Verhalten unterkühlte flüssige Tropfen beobachten und andererseits ein ungestörtes dreidimensionales Wachstum von Eispartikeln zu gewährleisten.

In dieser Arbeit wurde zur berührungsfreien Speicherung der Partikel die elektrodynamische Levitation angewendet. Mit der in der Arbeitsgruppe verwendeten Levitatoren können einzelne geladene Partikel unter variabel einstellbaren Bedingungen von Druck, Temperatur und Gaszusammensetzung gespeichert und untersucht werden. Jedoch konnte hier die relative Feuchte aufgrund des technischen Designs nur unterhalb der Wassersättigung variiert werden.

Um das Wachstum von Partikeln auch bei relativen Feuchten oberhalb der Wassersättigung beobachten zu können, wurde das bestehende Setup modifiziert und das Prinzip der Diffusionskammer umgesetzt.

Im folgenden Kapitel wird der experimentelle Aufbau zur Untersuchung des Wachstums levitierter Eispartikel beschrieben. Dabei wird auf die während dieser Arbeit vorgenommenen Modifikationen eingegangen und die Eigenschaften des resultierenden Aufbaus charakterisiert.

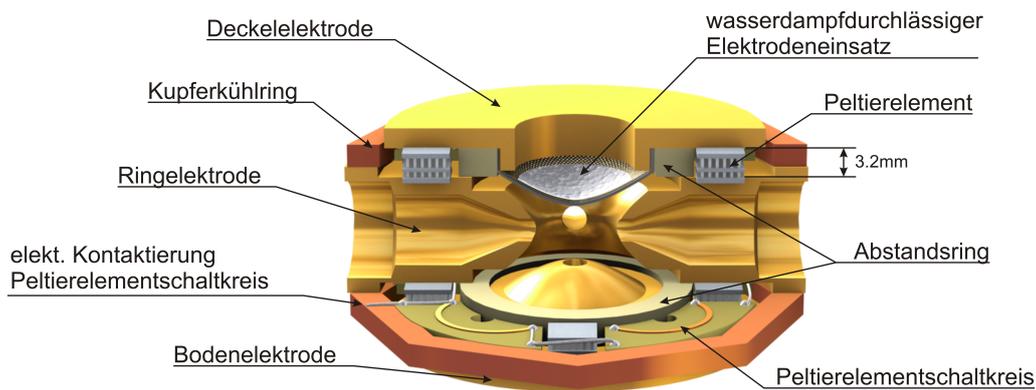
### 5.1 Umsetzung der Diffusionskammer

In Abschnitt 2 wurde gezeigt, dass die elektrodynamische Levitation eine elegante Lösung für die berührungsfreie Speicherung geladener Einzelpartikel bietet. In dem hier vorstellten Aufbau wurde ein rotationsymmetrischer Levitator aus drei Elektroden mit hyperbolischen Oberflächen verwendet. Diese Elektrodenkonfiguration bildet das Kernstück eines elektrodynamischen Speichersystems und ist bereits als ein gut charakterisiertes Werkzeug zur berührungsfreien Speicherung geladener Einzelpartikel verwendet worden [Davis and Ray, 1980] [Wender, 2007] [Müller, 2010] [Duft, 2011].

Dieses Elektrodensystem wurde modifiziert um im Messvolumen eine Wasser- und Eisübersättigung nach dem Prinzip einer Diffusionskammer zu erzeugen. Die Theorie und Wirkungsweise einer Diffusionskammer wurde bereits in Abschnitt 3.5 beschrieben, hier soll nun die Umsetzung bei den bisher verwendeten Levitatoren dargestellt werden.

## 5. DER EXPERIMENTELLE AUFBAU

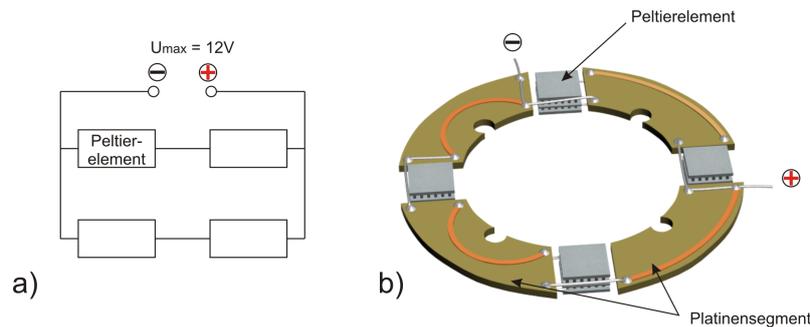
Der dreiteilige Aufbau mit Deckel- und Ringelektroden bietet von vornherein schon eine günstige Trennung um einen Temperaturgradienten umzusetzen. Bei den bisher verwendeten Levitatoren wurde die Ringelektrode gekühlt und durch hochwärmeleitende Keramikringe die Wärmebrücke zu den Kappenelektroden geschlossen. Da für dieses Experiment ein Temperaturgradient zwischen den Elektroden erwünscht ist, wurden die Keramikringe durch weniger wärmeleitfähigen Ringen aus PEEK sowie Peltierelementen ersetzt. Die Kühlung der Ringelektrode durch zwei Kupferringe (siehe Abbildung 5.1) an Ober- und Unterseite des Elektrodenrings wurde in diesem Aufbau beibehalten. Die Kupferringe sind wärmeleitend mit einer Flüssigkühlung verbunden und dienen zur Vortemperierung des gesamten Levitators.



**Abbildung 5.1:** Schematische Darstellung der Übersättigungsfalle. Zwischen den Elektroden wurden je vier Peltierelemente zur Realisierung der Temperaturspreizung eingesetzt. Die Vorkühlung wurde durch flüssiggekühlte Kupferringe an der Ringelektrode erreicht. In die Bodenelektrode wurden ein für Wasserdampf durchlässiges Nafionmetallnetz eingesetzt.

Die für einen Temperaturgradienten innerhalb des Levitators notwendige Temperaturspreizung zwischen Deckel- und Ring- ( $\Delta T_1$ ) beziehungsweise Ring- und Bodenelektrode ( $\Delta T_2$ ) wird über Peltierelemente umgesetzt. In Abbildung 5.1 ist ein Schnitt durch den Levitator schematisch dargestellt. Die Peltierelemente sind in grau zwischen den Elektroden erkennbar. Verwendet wurden zweistufige Elemente (Model: 2MP04-060-1005) der Firma RMT mit einer maximalen Temperaturspreizung von ( $\Delta T_{max} = 93K$ ).

Um den gewünschten Temperaturgradienten innerhalb der Falle zu erzeugen, wurden je ein Peltierschaltkreis zwischen Boden- und Ringelektrode beziehungsweise zwischen Ring- und Deckelektrode eingesetzt. Der Schaltkreis besteht wie in Abbildung 5.3 links schematisch dargestellt aus einer Parallelschaltung je zwei in Reihe geschalteter Elemente. Die Schaltkreise spielen eine essentielle Rolle im experimentellen Aufbau des elektrodynamischen Levitators und ihre technische Umsetzung (wie in Abbildung 5.3 rechts gezeigt) musste einige Voraussetzungen erfüllen. Der Übergang zwischen der Ring- und den Kappenelektroden in dem die Peltiers eingesetzt werden muss vakuumfest gedichtet sein und damit muss das Spaltmass über den gesamten Kontaktbereich konstant sein. Gleichzeitig muss das Verhältnis in Gleichung 2.12 welches die Abstände der Elektrodenoberflächen in Inneren des Levitators beschreibt eingehalten werden. Dies erfordert eine hohe Genauigkeit in den Abmessungen der Peltiers. Für die mechanische Stabilität der Peltierschaltung hat sich die Verwendung der in Abbildung 5.3 b) dargestellten segmentierten Platinen von Vorteil erwiesen. Die Peltiers werden damit stabil und reprodu-



**Abbildung 5.2:** Schematische Darstellung Peltierschaltung. Links: Je zwei in Reihe geschaltene Elemente werden parallel verschaltet und mit 12V betrieben. Rechts: technische Umsetzung der Schaltung erfolgte unter Verwendung von Platinensegmenten. Durch sie wird die mechanische Stabilität der Schaltung gewährleistet und die Position der einzelnen Peltierelemente fixiert.

zierbar in Position gehalten. Hierbei muss beachtet werden, dass das Spaltmass (3,2mm) in dem der Schaltkreis eingesetzt wird, gleichzeitig als elektrische Isolierung zwischen Ringelektrode (1200 kV Wechselspannung) und Kappenelektrode (150 V Gleichspannung) dient. So dass ebenfalls eine ausreichende Isolation der Leiterbahnen auf den Platinen als auch den Drähten der Peltierelemente gewährleistet werden muss. Dafür wurden die fertig gelöteten Platinensegmente mit Silikonlack beschichtet und die Peltierdrähte mit Teflonband ummantelt.

Die Peltierschaltkreise wurden so an das Elektrodensystem angebracht, dass die Deckelektrode bezüglich der Ringelektrode geheizt und die Bodenelektrode bezüglich der Ringelektrode gekühlt werden konnte. Durch einen asymmetrischen Temperaturgradienten innerhalb der Falle wurde am Ort des Tropfens eine hinreichende Übersättigung bezüglich Eis erzeugt. Wasserübersättigung konnte bei ausgewählten Temperaturen ebenfalls erreicht werden. Neben dem Temperaturgradienten ist für die Umsetzung der Diffusionskammer eine Wasserdampfquelle notwendig. Hierfür wurde in die Deckelektrode ein mit einer Nafionmembran belegtes Metallnetz eingesetzt. Diese Elektrodenkonfiguration wurde selbst hergestellt und besteht im Detail aus einem Metallnetz, einem Metallgewebe, welches mit Nafion beschichtet wurde, und einem Filterpapier. Das Metallnetz mit einer Drahtstärke von 200µm und einer Maschenweite von 500µm gewährleistet die Elektrodenform nahe der hyperbolischen Idealform.

Um eine wasserdampfpermeable Membran mit beliebiger Form herzustellen wurde eine wässrige Nafionlösung (10wt% in Alkohol) verarbeitet. In dieser Lösungsform kann Nafion sehr einfach verarbeitet werden und durch Tauchen oder Spincoating-Verfahren dünne Schichten hergestellt werden. Diese sind nach dem Trocknen der Lösung instabil und müssen thermisch stabilisiert werden um als Wasserdampf durchlässige Membran verwendet werden zu können.

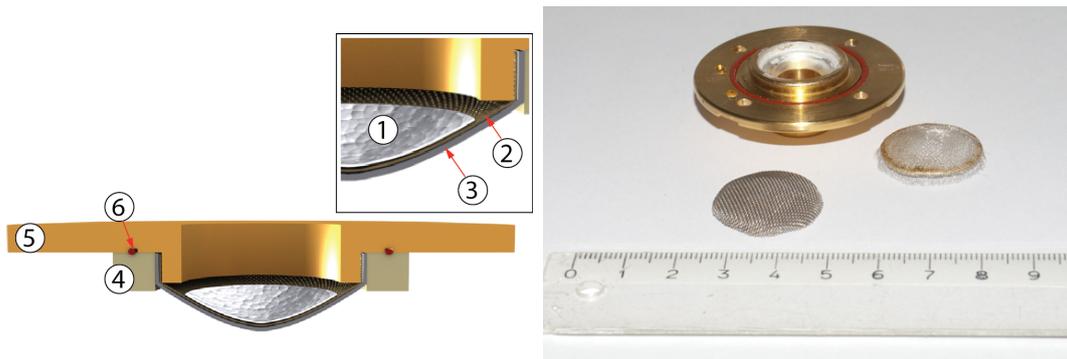
Zunächst wurde versucht, diese Membran direkt durch Tauchen des oben genannten Metallnetzes herzustellen. Jedoch hat sich gezeigt, dass dieses Material nicht gut mit der Nafionlösung benetzte, so dass sich kein durchgängiger Nafionfilm auf dem Metallnetz bildete.

Im folgenden Versuch wurde ein feineres Metallgewebe ( 478µm Maschenweite und 30µm Drahtstärke) verwendet. Hiervon wurden zwei Lagen gegeneinander verdreht, so dass die Maschenweite halbiert wurde. Durch die geringere Maschenweite und der dünnen Drahtstärke benetzte die Nafionlösung das Gewebe einfacher und es konnte eine dünne homogene Nafionschicht erzeugt

werden.

Das geformte Gewebe wurde mehrfach in die Nafionlösung getaucht, bis zwischen den Maschen eine durchgängige Nafionmembran gebildet hatte. Als letzter Schritt wurde das Gewebe bei 130 °C und 30 Minuten ausgeheizt um das Nafion zu stabilisieren.

Dieses nafionbeschichtete Metallgewebe ist jedoch leicht hydrophob, das heißt Wasser bildet darauf keine dünne Schicht sondern sammelt sich in einzelnen Perlen. Um eine homogene Verteilung des Wasser in der Elektrode zu gewährleisten wurde ein Filterpapier eingesetzt welches gleichmäßig über seine gesamte Fläche Wasser abgibt.



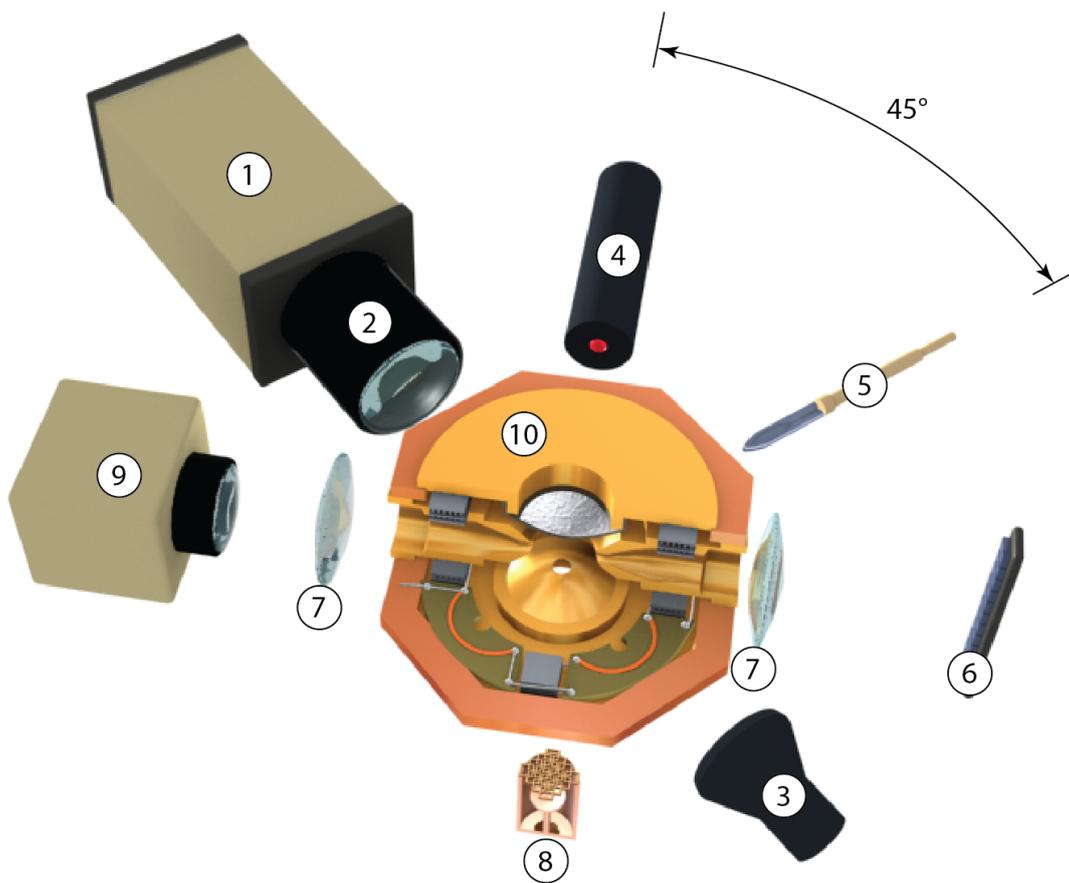
**Abbildung 5.3:** Die wasserdampfdurchlässige Elektrode. Links: Prinzipskizze des Deckels mit Netzeinsätzen. 1. Flies, 2. Metallgewebe mit NAFIONbeschichtung, 3. Metallnetz zur Gewährleistung der notwendigen Elektrodenform, 4. Halterung der Netzeinsätze sowie Abstandsring zur Ringelektrode, 5. Elektrodendeckel, 6. Dichtungsring. Rechts: die Netzeinsätze, vorn im Bild ist das stabile Netz, welches die Elektrodenform realisiert, abgebildet, dahinter das feinere Gewebe mit NAFIONbeschichtung. Im hinteren Teil der Abbildung ist der Deckel zu sehen, in welchem die Netze eingesetzt werden.

## 5.2 Levitator Setup und Peripherie

Das Herzstück dieses Aufbaus ist der, im vorangegangenen Kapitel beschriebene modifizierte Levitator. Um geladene, flüssige Tropfen und gefrorenen Eispartikel einiger 10 bis 100 Mikrometer Durchmesser zu speichern, wurden an die Ringelektrode eine Wechselspannung und zwischen der oberen und unteren Elektrode eine Gleichspannung angelegt. Die Frequenz der Wechselspannung wurde je nach Ladungs-Masse-Verhältnis zwischen 80 Hz und 350 Hz bei Amplituden zwischen 1200 V und 800 V variiert. Die Gleichspannung konnte zwischen  $\pm 280$  V geregelt werden.

An dieses Elektrodensystem werden bedingt durch die Fragestellung des Experiments unterschiedliche periphere Instrumente gekoppelt. Ein schematischer Überblick des experimentellen Aufbaus ist in Abbildung 5.4 gezeigt und wird im Folgenden beschrieben.

Die in dieser Arbeit wohl wichtigste periphere Einheit ist das Mikroskopsystem bestehend aus CCD-Kamera (1), Objektiv (2) und Beleuchtung (3). Für die eigentliche Beobachtung der Partikel wurde ein Mikroskopobjektiv (MITUTOYO M Plan Apo 5x und 10x) mit extra langem Arbeitsabstand in die Vakuumkammer vakuumdicht eingebaut. Die Detektion erfolgte über eine

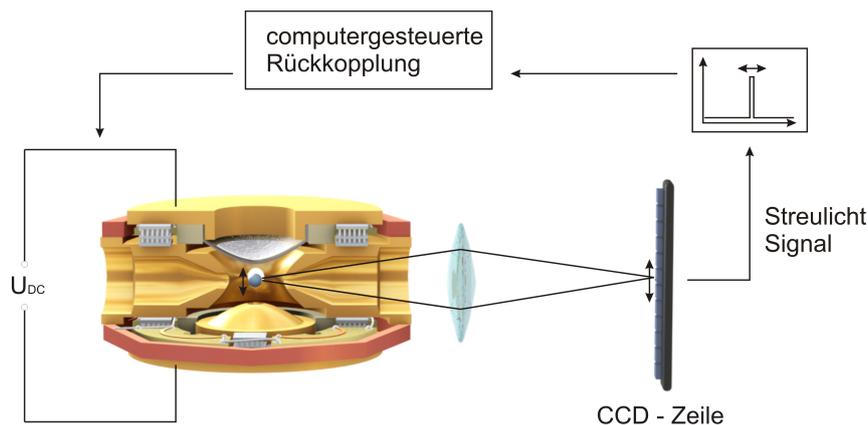


**Abbildung 5.4:** Prinzipskizze des Aufbaus: 1 - hochauflösende CCD Kamera, 2 - Mikroskopobjektiv, 3 - Beleuchtung, 4 - Laser (633nm), 5 - Injektor, 6 - CCD-Zeile der Höhenkontrolle, 7 - Linse, 8 - Faraday Cup, 9 - CCD-Kamera, 10 - Levitator

hochauflösende CCD Kamera, welche mechanisch entkoppelt in alle drei Raumrichtungen beweglich positioniert ist. Hierfür wurde das „long exposure SensiCam“ Modell der Firma „PCO“ verwendet. In Abschnitt 2 wurde beschrieben, wie ein Partikel ortsfest im Zentrum des Levitators gespeichert werden kann. Der Partikel befindet sich jedoch nur dann in Ruhelage wenn er exakt im Potentialminimum gehalten wird. Geringfügige Auslenkungen oder Asymmetrien des Partikels resultieren in einer, der Frequenz des Wechselfeldes folgenden Bewegung, welche im Experiment nicht immer ausgeschlossen werden konnte. Um dennoch eine scharfe Abbildung des Partikels durch die Kamera zu gewährleisten wurde die Belichtungszeit hinreichend kurz gewählt. Es wurden mit einer Belichtungszeit von 1 ms gearbeitet.

Diese kurzen Belichtungszeit und die Verwendung eines Mikroskopobjektivs erfordern eine entsprechend starke Beleuchtung des beobachteten Objekts. Hierfür wurde eine hochleistungsfähige LED der Firma „Enfis“ verwendet. Um eine Übersteuerung der Höhenkontrolle (6) zu vermeiden wurde eine blaue Lichtfarbe gewählt, welche durch einen Kantenfilter bei der Detektion des Laserstreulichts im Strahlengang der Höhenkontrolle unterdrückt wurde.

Ein Laser (633 nm TEM<sub>00</sub>, 25 mW, senkrecht polarisiert) (4) wird über einen seitlichen Port in den Levitator zur Beleuchtung des Tropfens eingekoppelt, aus dessen Streulicht können verschiedene Informationen gewonnen werden. Das über eine Linse (7) fokussierte Streulicht wird außerhalb der Vakuumkammer auf einer vertikalen CCD-Zeile (6) detektiert, wie in Abbildung 5.5 schematisch dargestellt. Damit kann die vertikale Position des Partikels innerhalb des Levitators bestimmt werden. Wie bereits in Abschnitt 2 beschrieben erfolgt die stabile Speicherung im geometrischen Zentrum des Levitators. Aufgrund der Masse des Partikels wird dieser gemäß seiner Gewichtskraft etwas unterhalb des Zentrums gespeichert, an dem Punkt wo die mittlere elektrische Kraft durch das Wechselfeld die Gewichtskraft kompensiert. Durch die Änderung der Polarität des Feldes wird der geladene Partikel jedoch entsprechend der Frequenz des Feldes zu Schwingungen angeregt.



**Abbildung 5.5:** Schematische Darstellung des vertikalen Tropfenpositionssystems. Das Laserstreulicht des Partikels wird durch eine Linse auf eine vertikale CCD Zeile fokussiert. Das Signal der CCD Zeile regelt über eine computergesteuerte Rückkopplung die Gleichspannung zwischen den Kappenelektroden und hält damit den gespeicherten Partikel auch bei einer Massenänderung stabil auf einer festgelegten vertikalen Position.

Die stabile Speicherung im Zentrum des Levitators kann durch die zusätzliche Verwendung eines vertikalen Gleichspannungsfeldes erreicht werden, welches der spezifischen Ladung  $q/m$  entsprechend die Gewichtskraft kompensiert. Bei einer Änderung der spezifischen Ladung durch Wachstum beziehungsweise Verdampfen oder einer Entladung muss die Gleichspannung ebenfalls nachgeregelt werden, um den Partikel in der Mittenposition des Levitators zu halten. Mit Hilfe der automatischen Positionsbestimmung durch die vertikale CCD-Zeile kann dies computergesteuert über eine Rückkopplung zwischen Streulichtsignal und Gleichspannungswert sehr präzise geregelt werden. Gleichzeitig bekommt man durch diese Regelung zu jeder Zeit Zugriff auf das Verhältnis  $\frac{q}{m}$  (vergleiche Abschnitt 2.22).

Mit einer weiteren Linse wird im Winkelbereich von  $78,5^\circ$  bis  $101,5^\circ$  das Tropfenstreulicht auf eine CCD Kamera (9) abgebildet. Durch verschieben der Linse entlang der Abbildungsachse kann entweder die Flugbahn des Tropfens in der Falle, oder das kohärente Streulicht des Tropfens beobachtet werden. Letzteres wird parallel auf der CCD Kamera abgebildet und gibt Informationen über den Aggregatzustand des levitierten Partikels, sowie über Massenänderung, durch Verdampfen oder Wachstum detektiert werden.

In dieser Arbeit wurden sowohl Tropfen als auch feste Partikel im Levitator gespeichert. Die Tropfenerzeugung (5) erfolgt über ein piezotriebenes Dosiersystem Firma GESIM [Gast and Fiehn, 2003](siehe Abbildung 5.6), mit dem Tropfen im Größenbereich zwischen  $60\ \mu\text{m}$  und  $90\ \mu\text{m}$  im Durchmesser injiziert werden konnten. Die Aufladung der Tropfen erfolgte über In-



**Abbildung 5.6:** Injektor der Firma GeSIM.

duktion durch das elektrische Wechselfeld des Levitators (vergleiche Müller [2010]). Hier ist der Zeitpunkt der Injektion bezüglich der Phase des Wechselfeldes ausschlaggebend. Erfolgte die Tropfeninjektion während der negativen Halbwelle werden die negativen Ladungsträger (z.B.  $e^-$ ,  $\text{OH}^-$ ) in der Flüssigkeit abgestoßen und die positiven Ladungsträger (z.B.  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) ordnen sich vermehrt an der Spitze des Injektors an. Diese werden mit der Flüssigkeit durch den Piezopuls dosiert. Reißt der Tropfen ab, können die Ladungsträger nicht mehr rekombinieren und es bleibt eine Überschussladung in der Größenordnung von wenigen Picocoulomb zurück.

Feste Partikel wie Pollen oder Silberiodidkristalle wurden mit einem durch Reibung elektrisch polarisierten Glasstab in die Falle gebracht. In diesem Fall ist die Ladung der Partikel von der Ladung des Glasstabes abhängig und aufgrund des Auflademechanismus in Stärke und Polarität sehr variabel und nicht reproduzierbar. Die Ladung der über diese Methode aufgeladenen Partikel war sehr gering und variierte mit einem mittleren Wert von  $0,18\ \text{pC}$  zwischen  $0,6\ \text{pC}$  und  $0,01\ \text{pC}$ . Jedoch war die Ladung hoch genug, damit die Partikel entsprechend ihres Ladungs-Masse-Verhältnis stabil im elektrischen Wechselfeld gespeichert werden können. Die Variabilität der Ladung war zum größten Teil vernachlässigbar. Aufgrund der geringen Stärke, hatte die La-

ding keinen beobachtbaren Einfluss auf das Kristallwachstum und damit musste auch ihre Variabilität nicht berücksichtigt werden. Jedoch konnten sehr schwach geladenen Partikel ( $< 0,01 \text{ pC}$ ) nur kurz und mit einem geringen Größenzuwachs beobachtet werden. Aufgrund ihres Massenzuwaches verringerte sich ihr Ladungs-Masse-Verhältnis zu stark und sie konnten nicht mehr stabil gespeichert werden. Da diese nur wenig gewachsenen Partikel schwierig hinsichtlich ihrer Morphologie beurteilbar waren, wurde sie verworfen und der nächste Partikel in den Levitator eingebracht.

Die Verwendung einer Vakuumkammer, in der das Elektrodensystem gelagert wurde, gewährleistete eine elektrische und thermische Isolation, so dass ein Beschlagen der Optik bei Messungen unter dem Gefrierpunkt unterbunden wurde.

Um den Levitator in die gewünschten Temperaturbereiche vor zu temperieren wurden Kupferkühlringe an der Ringelektrode über eine Flüssigkühlung gekühlt. Die Temperaturmessung erfolgt über drei Pt-100 Platinwiderstände, die an Deckel-, Ring- und Bodenelektrode angebracht waren.

Eine grundlegende Variation des Experiments war die Verwendung von Peltierelementen zur Erzeugung des für die Diffusionskammer notwendigen Temperaturgradienten. Ebenso wurde die obere Deckelektrode modifiziert um ein Wasserdampfreservoir bereitzustellen. Diese Modifikationen werden in dem folgenden Abschnitt näher beschrieben.

# Kapitel 6

## Charakterisierung des experimentellen Aufbaus

Der in dieser Arbeit verwendete Aufbau beruht auf einem bereits gut charakterisierten System. Um die für die Beobachtung von Depositionsgefrieren notwendigen Anforderungen zu erfüllen, wurde das System modifiziert und dessen Geometrie geringfügig verändert. In diesem Abschnitt werden die experimentellen Schritte beschrieben um sowohl die, für dieses Aufbau unbekannt-ten Levitatorparameter (geometrischer Korrekturfaktor, Feuchte, elektrische Effekte bei hoher Feuchte) und als auch die Partikelparameter (Größe, Fläche, Masse, Ladung) zu bestimmen.

### 6.1 Bestimmung der Levitatorparameter

Um in diesen Levitatoren eine definierte Eisübersättigung bei definierter Temperatur anzubieten wurde eine wasserdampfpermeable Elektrode und Peltierelemente zur Erzeugung eines Temperaturgradienten eingesetzt. Dabei wurden die Geometrie und die Beschaffenheit der oberen Elektrode leicht verändert. Das dadurch im Vergleich zu früheren Experimenten veränderten elektrische Feld sollen im Folgenden charakterisiert werden. Weiterhin soll die Bestimmung von Temperatur und relativer Feuchte innerhalb des Levitators beschrieben werden.

#### 6.1.1 Der geometrische Korrekturfaktor

Wie in Abschnitt 2.22 beschrieben ist ein geometrieabhängiger Korrekturfaktor notwendig um das Ladungs-Masse Verhältnis aus der zwischen Boden- und Deckelektrode angelegten Gleichspannung zu bestimmen. Dieser Korrekturfaktor ergibt sich aus dem Vergleich des Feldes im Levitator mit dem Feld eines idealen Plattenkondensators dessen Plattenabstand dem Abstand zwischen Boden- und Deckelektrode  $z = 2z_0 = 2r_0/\sqrt{2}$  entspricht. Das Feld im Inneren des Levitators kann unter Beachtung der Elektrodenform in SIMION bestimmt werden. In dieser einfachen Simulation können Felder von Elektroden beliebiger Form berechnet werden. Die Elektrodenflächen werden durch einzelne Gridpunkte aufgebaut sodass die Güte der Simulation entscheidend von der Größe der Gridpunkte beziehungsweise der Feinheit des Gridrasters abhängt.

Für zwei in der Form identische Deckelektroden mit jeweils einer Bohrung wurde bereits in der

Vergangenheit mit dieser Methode von Krämer [1998] ein Korrekturfaktor bestimmt. Jedoch gibt er weder die Größe der Bohrungen noch die Gridauflösung seiner Simulation an. Während dieser Arbeit wurden zunächst identische hyperbolische Elektroden mit verschiedenen großen Bohrungen in SIMION modelliert um durch den Vergleich mit bisher bekannten Korrekturfaktoren das verwendete Elektrodenmodell zu evaluieren. Dabei wurden die Berechnungen auch für unterschiedliche Gridauflösungen durchgeführt um mögliche Fehlerquellen einschätzen zu können. Die modellierte Elektrodenform entspricht der hyperbolischen Funktion die auch in der Konstruktionsvorschrift bei der Fertigung der Elektrode verwendet wurde.

Elektroden- geometrie	Bohrung [mm]	Grid [px/mm]	$2 \cdot z_0$ [mm]	E bei 20V [V/mm]	$c_0$
Plattenkondensator [Krämer, 1998]	k.A.	k.A.	7,07	2,829	1
2x hyperbolisch	0	20	7,05	2.235	0,790
2x hyperbolisch	0	40	7,075	2.242	0,792
2x hyperbolisch	1	40	7,075	2.236	0,790
2x hyperbolisch	3	40	7,075	2.130	0,753
1x deformiert, 1x hyper- bolisch	3	40	7,075	2,041	0,722

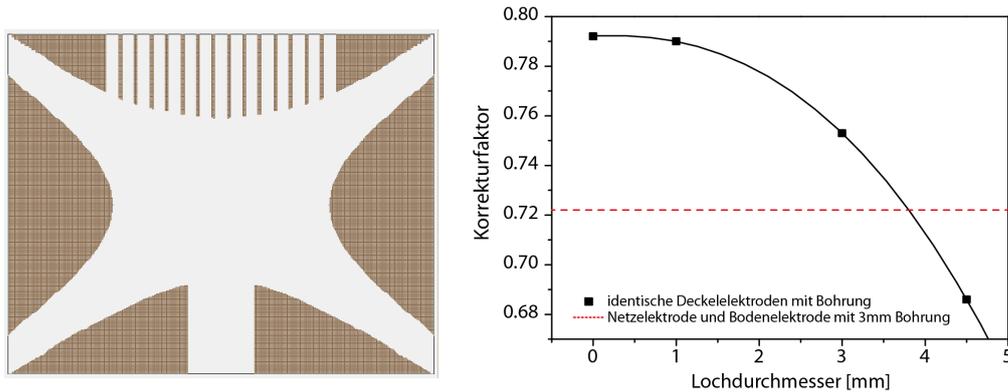
Tabelle 6.1: Vergleich der mit SIMION berechneten Feldstärken verschiedener Elektrodenkonfigurationen. Dabei zeigt sich das bei zu groben Grid ein größerer Fehler im Abstand  $z_0$  gemacht wird und daraus eine Abweichung der berechneten Feldstärke resultiert.

In Tabelle 6.1 sind die resultierenden Feldstärken im Vergleich zu einem idealen Plattenkondensator und die daraus folgenden Korrekturfaktoren dargestellt. Krämer gibt einen Korrekturfaktor für in seiner Arbeit verwendeten Levitator mit 0,789 an [Krämer, 1998]. Ein ähnlicher Wert von 0,790 konnte mit einem groben Grid mit einer Auflösung von 20 Gridpunkten pro Millimeter und für Elektroden ohne Bohrungen bestimmt werden. Aufgrund der Auflösung wird hier ein Fehler von 0,3% im Elektrodenabstand gemacht. Verdoppelt man die Gridgröße auf eine Auflösung von 40 Gridpunkten pro Millimeter erhöht sich der Faktor auf 0,792. Mit zusätzlichen Bohrungen von 1mm Durchmesser und einer hohen Gridauflösung ergibt sich ebenfalls ein Faktor von 0,790. Auch dieser Wert liegt nahe dem von Krämer angegebenen. Mögliche Abweichungen liegen in der Verwendung eines größeren Simulationsgrids oder der größeren Bohrungen bei Krämer.

Betrachtet man die Änderung des Korrekturfaktors in Abhängigkeit der Bohrung, so zeigt sich, dass der Korrekturfaktor bei kleinen Bohrungen nur geringfügig von dem der Vollelektroden abweicht (Abbildung 6.1 rechts). Je größer die Löcher in den Elektroden werden umso stärker wird auch das Feld gestört und der Korrekturfaktor verringert sich.

Mit der oben beschriebenen Simulation konnte ebenfalls ein Korrekturfaktor für die verwendete Netzelektrode berechnet werden. Aufgrund der Flexibilität des Metallnetzes entsprach die Form der Netzelektrode nicht der idealen hyperbolischen Elektrodenform. Im Gegensatz zu letzteren war die Netzelektrode um 0,5 mm flacher und hatte eher eine ellipsoide als eine hyperbolische Form. Diese Unterschiede der Elektroden wurde in der Elektrodengitter der Simulation eingearbeitet und resultierten in einem Korrekturfaktor von 0,722.

Bei dieser Berechnung wurde die Netzelektrode als Vollkörper betrachtet und die Löcher des



**Abbildung 6.1:** Links: Elektrodengeometrie zur Berechnung des Korrekturfaktors in SIMION zur Bestimmung des Korrekturfaktors für der Elektrodenkonfiguration mit Netzelektrode. Rechts: Vergleich der Korrekturfaktoren für identische Kappenelektroden und verschiedene Durchmesser (schwarze Datenpunkte) der Bohrungen sowie der Netzelektrode (rot gestrichelte Linie).

Gewebes nicht berücksichtigt. In einer zweiten Berechnung wurden die Maschen durch Unterbrechungen berücksichtigt, wie in Abbildung 6.1 links dargestellt. Dabei entsprachen die Unterbrechungen der Maschenweite des Netzes und die Stege der Drahtdicke. Jedoch ist diese Darstellung der Schnitt durch einen Rotationskörper, das heißt die auf diese Weise im Modell erzeugte Elektrode besteht nicht aus einem Netz, sondern aus ineinander gestellten Zylindern. Dementsprechend ist die effektive Elektrodenfläche geringer als bei dem realen Netz und die Berechnung wird den Korrekturfaktors unterschätzen. Der Wert liegt mit 0,713 kann als untere Abschätzung des Faktors angesehen werden. Im Vergleich zu einer Elektrodenkonfiguration mit hyperbolischer Form hat die Deformation und damit der vergrößerte Abstand zwischen den Elektroden den größeren Einfluss auf den Korrekturfaktor. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass die Netzelektrode nicht genügend charakterisiert ist und damit die modellierte Elektrode nur näherungsweise die Realität wiedergibt. Damit gibt die Simulation nur eine Abschätzung wie stark eine Deformation und die Verwendung eines Metallnetzes den Korrekturfaktor beeinflussen kann.

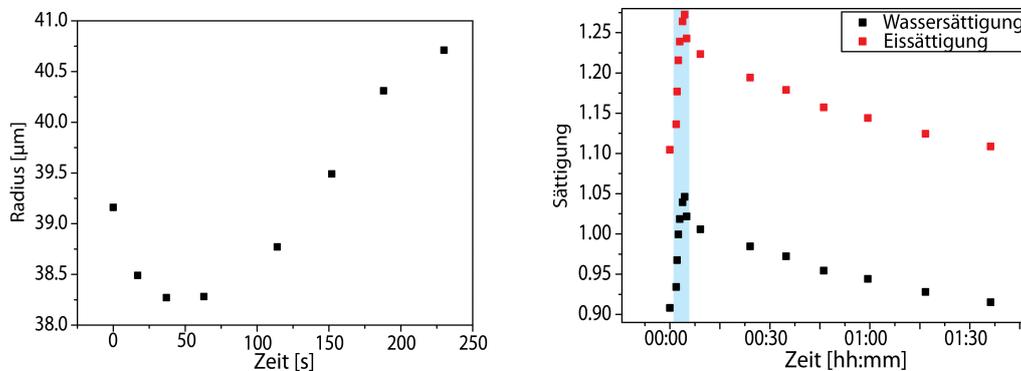
### 6.1.2 Variabilität der Feuchte im Levitator

Die Feuchte innerhalb des Levitators wird durch die Temperaturunterschiede der Elektroden und durch die Güte der Quellen und Senken des Wasserdampfs bestimmt. Das in Abschnitt 3.5 vorgestellte Modell zur Berechnung der Feuchte im Levitator geht davon aus, dass die Wände des Levitators vollständig mit Wasser beziehungsweise Eis bedeckt sind und dass die Quelle in dem Maß Wasser liefert, wie dieses zu den kälteren Elektroden diffundiert. Unter diesen Voraussetzungen wird bei konstanter Temperaturspreizung im Inneren immer ein konstantes Übersättigungsprofil erzeugt. Die Höhe der Übersättigung ist dabei von der Größe der Temperaturdifferenz abhängig, wobei der Ort des Übersättigungsmaximum durch eine asymmetrische Temperaturspreizung bestimmt werden kann.

## 6. CHARAKTERISIERUNG DES EXPERIMENTELLEN AUFBAUS

In der Praxis sind die Elektrodenoberflächen zu Beginn der Messung bei einer bestehenden Temperaturspreizung noch trocken. Wenn Wasser in die Netzelektrode gefüllt wird und die Nafionmembran benetzt ist, bildet sich innerhalb weniger Millisekunden ein Übersättigungsprofil aus. Die trockenen goldbeschichteten Elektrodenoberflächen sind leicht hydrophob. Damit sich hier eine Wasserschicht ausbildet wird ein bestimmtes Maß an Wasserübersättigung benötigt. Solange diese nicht erreicht ist, kann die Feuchte in dem gesamten Levitator ansteigen. Bei ausreichender Übersättigung, bildet sich eine Wasserschicht auf den Elektrodenoberflächen und die Gesamtfeuchte nimmt langsam ab. Ab diesem Zeitpunkt wird die Feuchte im Levitator nur noch von der Temperaturspreizung und der Güte der Quelle bestimmt.

In Abbildung 6.2 links sind die aus Fotos bestimmten Radien eines Tropfens bei  $-20\text{ °C}$  über einen Zeitraum von knapp 4 Minuten dargestellt. Fünf Minuten vor dieser Messung wurde Wasser in die Netzelektrode gefüllt. Zu Beginn der Beobachtung ist der Tropfen in einer wasseruntersät-



**Abbildung 6.2:** Links: Größenverlauf eines Tropfens bei  $-20\text{ °C}$  steigender Sättigung. Rechts: Verlauf der Feuchte während gesamten Messung (9 verschiedene Tropfen). Die Feuchtwerte die aus dem links dargestellten Größenverlauf bestimmt wurden, sind blau unterlegt.

tigten Umgebung und er verdampft. Aus dieser Verdampfung wurde eine Wassersättigung von 91 % berechnet. Nach einer Beobachtungszeit von 1 Minute beginnt der Tropfen zu wachsen, da sich innerhalb des Levitators eine Wasserübersättigung von 105 % entwickelt hat.

Im folgenden Verlauf des Messtages sinkt die Feuchte während des Experimentes entgegen der Theorie auf Werte deutlich unterhalb der Wassersättigung ab. Dieses Verhalten in Abbildung 6.2 rechts dargestellt. Hier ist der Verlauf der Wasser- und Eissättigung über 1 Stunde und 35 Minuten dargestellt. Die blau unterlegten Punkte jeder Datenreihe entsprechen den Bedingungen des Tropfens dessen Radienverlauf in Abbildung 6.2 links dargestellt ist.

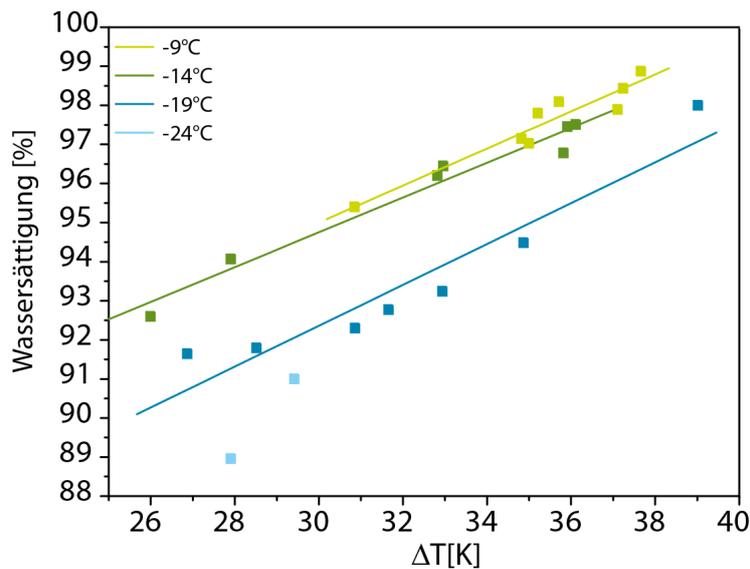
Nach anfänglicher Erhöhung der Feuchte ist ein Absinken unter die Wassersättigung zu beobachten. Im Gegensatz dazu sagt die theoretische Betrachtung der Wirkungsweise einer Diffusionskammer immer eine Wassersättigung voraus. Der Grund für diese starke Diskrepanz gegenüber dem theoretischen Wert ist in der Wasserquelle zu suchen. In dem oben gezeigten Fall wurde die Quelle auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes temperiert. Das Wasserreservoir blieb flüssig und die Diffusion durch die Nafionmembran erfolgte so schnell, dass das Reservoir nach einigen Minuten stark ausgetrocknet war und kein Wasser zur Aufrechterhaltung der Übersättigung nachgeliefert werden konnte. Durch hohen diffusiven Fluss von Wasserdampf ins Innere der Falle wurden auch die Elektrodenoberflächen schnell mit einer großen Wassermenge be-

legt wurden. Die dabei gebildeten Wasserperlen oder Eiskristalle verringerten die Abstände der Elektroden und aufgrund der angelegten Wechselfspannung von 1,2 kV entstanden Überschläge oder Entladungseffekte die die Speicherung im Levitator störten. Aus diesem Grund wurde ein Nachfüllen des Wasserreservoirs vermieden und für Messungen oberhalb der Wassersättigung der Zeitraum hoher Feuchten zu Beginn der Messung genutzt.

Bei niedrigen Feuchten unterhalb der Wassersättigung war die Quelle auf Temperaturen unterhalb 0 °C gekühlt und das Wasser im Reservoir gefroren. Damit war auch die Diffusion durch die Nafionmembran gestört. Gleichzeitig diffundierte weniger Wasser in den Levitator und auf die Elektrodenoberflächen. Dadurch lieferte das Reservoir zwar weniger aber dafür gleichmäßiger und länger Wasser während die Elektrodenoberflächen ebenfalls langsamer mit Eis bedeckt wurden. Somit konnte während der Messung über ein längeren Zeitraum bei stabileren Bedingungen hinsichtlich der Feuchte als auch des elektrischen Speicherfelds experimentiert werden. Im oben gezeigten Feuchteverlauf ist des Weiteren die Verzögerung zwischen Befüllen des Netzeinsatzes und Ansteigen der relativen Feuchte im Inneren des Levitators auffällig. Um dies zu erklären müssen zwei Mechanismen betrachtet werden. (1) Die Wassermoleküle müssen durch die Membran ins Innere des Levitator diffundieren, (2) danach bedingt von der temperaturabhängigen Diffusionskonstante ausbreiten und die Elektrodenwände benetzen. Punkt (2) ist dabei schnell zu vernachlässigen. Denn aufgrund der Dimensionen des Levitator kann die Zeit bis Wassermoleküle von der Membran zur am weitesten entfernten Elektrodenoberfläche diffundiert werden mit 30 Sekunden abgeschätzt werden. Die Verzögerung zwischen Einfüllen des Wassers und Wachstum des Tropfens aufgrund der erhöhten relativen Feuchte kann damit nicht erklärt werden.

Betrachten wir nun Punkt (1). Wird Wasser in den Elektrodeneinsatz gefüllt, wird es durch die Fliessschicht aufgesaugt und aufgrund der Kapillarkräfte gleichmäßig im Flies verteilt. Daraufhin diffundieren Wassermoleküle in Form von Wasser oder Wasserdampf vom Flies zur Nafionmembran. Der verzögerte Anstieg der relativen Feuchte könnte durch eine verlangsamten Diffusion von Wassermolekülen vom Flies zur Membran oder innerhalb der Membran verursacht sein. Eine verlangsamte Diffusion zwischen Flies und Membran kann eintreten, wenn die obere Elektrode unterhalb des Gefrierpunkts temperiert war und sich Eis gebildet hat. Dann ist Wassermoleküle nur als Dampf mobil und ihre verzögert. In dem in [Abbildung 6.2](#) gezeigten Fall war die obere Elektrode jedoch oberhalb des Schmelzpunktes temperiert. Die Verzögerung könnte jedoch durch die Nafionmembran verursacht sein.

[Abbildung 6.3](#) zeigt die resultierende Feuchte in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz zwischen oberer und unterer Elektrode für verschiedene Tropfentemperaturen  $T_T$ . Die hellgrüne Gerade für die Tropfentemperatur  $T_T = -9^\circ\text{C}$  verläuft vergleichbar mit der dunkelgrünen Kurve für  $T_T = -14^\circ\text{C}$ . Bei beiden ist ein linearer Verlauf zwischen Temperaturdifferenz und resultierender Feuchte erkennbar. Auch werden bei diesen Temperaturen  $T_T$  vergleichbare Feuchten bei ähnlichen Temperaturunterschieden erreicht. Die dunkelblaue Gerade für  $T_T = -19^\circ\text{C}$  liegt unterhalb der beiden grünen Geraden hat aber einen vergleichbaren Anstieg. Auch die hellblauen Datenpunkte für eine Tropfentemperatur von  $T_T = -24^\circ\text{C}$  liegt unterhalb der grünen Geraden. Das bedeutet bei den Tropfentemperaturen von  $-19^\circ\text{C}$  und  $-24^\circ\text{C}$  muss eine höhere Spreizung eingestellt werden um vergleichbare Feuchten wie bei Tropfentemperaturen oberhalb  $-14^\circ\text{C}$  zu erreichen. Das lässt sich damit erklären, dass in diesen Messungen das Wasserreservoir gefroren war. Dadurch war die Diffusion durch die Nafionmembran gestört, weniger Wassermoleküle



**Abbildung 6.3:** Wassersättigung am Ort des Tropfens in Abhängigkeit von der Temperaturspreizung zwischen oberer und unterer Elektrode.

diffundierten in den Levitator und so eine niedrigere relative Feuchte erreicht wurde. Im weiteren zeigte sich, dass eine Änderung der Temperaturspreizung  $\Delta T_{OM}$  zwischen oberer und mittlerer Elektrode stärker auf die Feuchte auswirkte als eine Änderung der Spreizung  $\Delta T_{MU}$  zwischen unterer und mittlerer Elektrode. Daher wurde um die relative Feuchte zu erhöhen  $\Delta T_{OM}$  vergrößert indem die obere Elektrode geheizt wurde. Dadurch änderte sich auch das Temperaturprofil innerhalb des Levitator. Um der damit verbundenen Erhöhung der Tropfentemperatur entgegenzuwirken, wurde die Temperatur der Ringelektrode und Bodenelektrode abgesenkt. Die Temperaturspreizung  $\Delta T_{MU}$  wurde dabei nur geringfügig variiert.

### 6.1.3 Einfluss der elektrischen Felder auf die Partikelladung bei hohen relativen Feuchten

In dem hier beschriebenen Experiment wurde eine Diffusionskammer aufgebaut, deren Elektroden mit 1,5 Kilovolt Wechselspannung und bis zu 200 V Gleichspannung belegt waren. Der kleinste Abstand zwischen den spannungsführenden Elektroden war im trocknen Zustand 1mm, so dass im ungünstigsten Fall Potentialdifferenzen von bis zu 1,7 kV pro Millimeter auftreten konnten. Während des Betriebs mit erhöhter Feuchte führt die Temperierung des Levitators zur Kondenswasser- oder Reifbildung auf den Elektrodenoberflächen. Dies ist einerseits erwünscht, da die ideale Diffusionskammer mit wasserbedeckten Wänden arbeitet. Andererseits verringern sich bildende Kondenswasserperlen die Abstände zwischen den Elektroden. Damit können sie im ungünstigsten Fall zu einem Kontakt zwischen den Elektroden und dadurch zum Zusammenbruch der Speicherspannung führen.

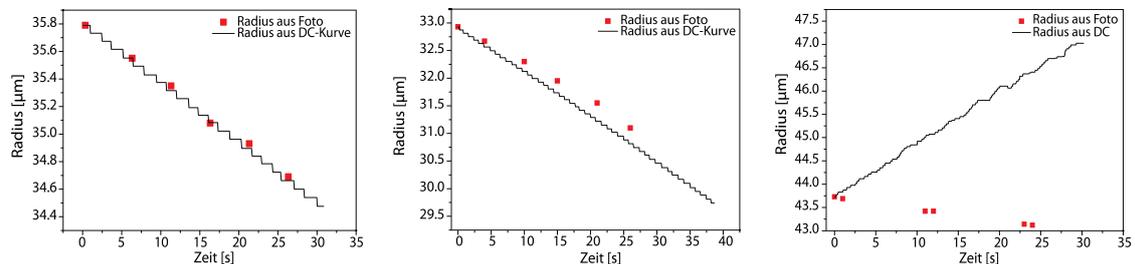
Der kälteste Punkt des Levitators war die untere Elektrode die bei allen Experimenten auf Temperaturen unterhalb 0°C gekühlt wurde. Das von der warmen oberen Netzelektrode diffundierende Wasser bildete auf der Oberfläche der unteren Elektrode Eiskristalle die über die

Zeit wuchsen. An diesen Eiskristallen liegt unter Vernachlässigung des elektrischen Widerstands die Elektrodenspannung von 1,5 kV an. Gleichzeitig bilden die Kristalle scharf definierte Geometrien aus, so dass an ihren Spitzen hohe Feldstärken auftreten können. Wie in Abschnitt 4.5 beschrieben können entsprechende Feldstärken zwischen 600 V/mm und 1000 V/mm an Eiskristallen Corona-Entladungen erzeugen.

Ein vergleichbarer Mechanismus kann auch im Levitator stattfinden. Während lang andauernden Messungen bei sehr hohen Feuchten zeigte sich eine atypische Änderung der die Gewichtskraft kompensierenden Gleichspannung. Unter der bisherigen Annahme das die Ladung konstant bleibt ist eine Gleichspannungsänderung bei gegebenem Aufbau nur proportional zu einer entsprechenden Massenänderung. Das heißt einem Massenzuwachs beziehungsweise einer Radiuszunahme folgt eine proportionale Erhöhung der Gleichspannung. Damit kann unter Kenntnis des Radius  $r_0$  und der Spannung  $U_0$  zu Beginn der Beobachtung mit  $t=0$  wie schon in Abschnitt 2.22 beschrieben die Änderung der DC in eine Radiusänderung umgerechnet werden.

$$r(t) = r_0 \cdot \sqrt[3]{\frac{U(t)}{U_0}} \quad (6.1)$$

In Abbildung 6.4 ist die auf diese Weise berechnete zeitlich ändernde Masse dreier Partikel als Linie dargestellt. Im Vergleich dazu sind die entsprechenden Radien die aus Fotos bestimmt worden als rote Punkte dargestellt. In der Abbildung links liefern beide Methoden eine gut übereinstimmende zeitliche Größenänderung. In der mittleren Abbildung 6.4 liegen die ersten



**Abbildung 6.4:** Vergleich der Methoden zur Bestimmung der Größenänderung. Links: Die Größenbestimmung aus dem Foto und der Gleichspannung stimmt bei konstanter gut überein. Mitte: Durch eine leichte Aufladung des positiven geladenen Tropfens wird die Größenänderung aus der Spannung leicht unterschätzt. Rechts: Findet eine starke Entladung des negativ geladenen Tropfens statt, ließe die Spannung auf ein massives Wachstum schließen während der Partikel den Fotos zufolge leicht verdampft.

Datenpunkte für  $t=0$  wie es Gleichung 6.1 fordert übereinander, dann verläuft die aus der Spannung berechneten Kurve etwas steiler. Im rechten Diagramm für den dritten Tropfen haben die beiden Kurven sogar entgegengesetzte Anstiege. Die Datenpunkte der fotografischen Größenbestimmung zeigen eine leichte Radienabnahme, während die aus der Spannung berechneten eine starke Zunahme zeigen.

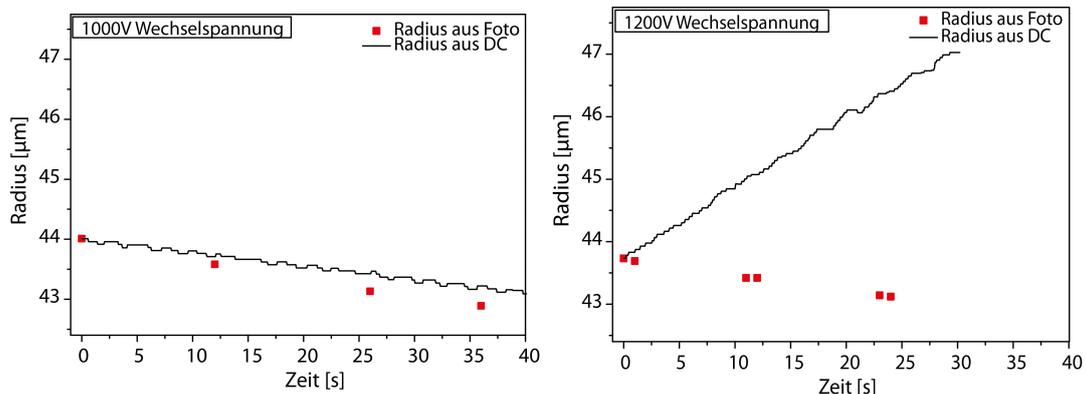
Die Bestimmung der relativen Größenänderung ist von einer eventuellen Änderung der Tropfenladung unabhängig. Es wird zwar ein Fehler in der absoluten Größenbestimmung durch den automatischen Fit gemacht, jedoch ist dieser für jedes Bild gleich so dass er für die Größenänderung vernachlässigbar ist. In dem in Abbildung 6.4 c) gezeigten Fall konnte auch anhand des

## 6. CHARAKTERISIERUNG DES EXPERIMENTELLEN AUFBAUS

Wanderns der Miestreifen (vergleiche Abschnitt 6.2.2) das Verdampfen des Partikels beobachtet werden. Auch dies weist auf einen Fehler in der Größenbestimmung aus der Spannung hin. Da in Gleichung 2.24 außer der Ladung  $q$  alle Variablen des Proportionalitätsfaktors zwischen  $m$  und  $U$  experimentspezifische Konstanten sind, kann es in den Abbildungen 6.4 b) und c) nur zu einer Änderung der Tropfenladung gekommen sein.

Eine geringfügige Änderung der Ladung während des Experimentes hat auf die Morphologie der wachsenden Partikel keinen Einfluss. Jedoch wird dadurch die Massenbestimmung aus der Spannungskurve fehlerhaft. Deshalb musste die Ladungsänderung der Partikel überwacht werden. Dafür wurden die flüssigen Tropfen die zur Feuchtebestimmung in dem Levitator verdampft oder gewachsen sind aus dem Levitator und auf einen Faradaybecher geschossen und dort ihre Ladung bestimmt. Aus dem Vergleich mit der direkt nach dem Einschuss aus  $m_0$  und  $U_0$  bestimmten Ladung konnten Rückschlüsse auf die Ladungsänderung gezogen werden.

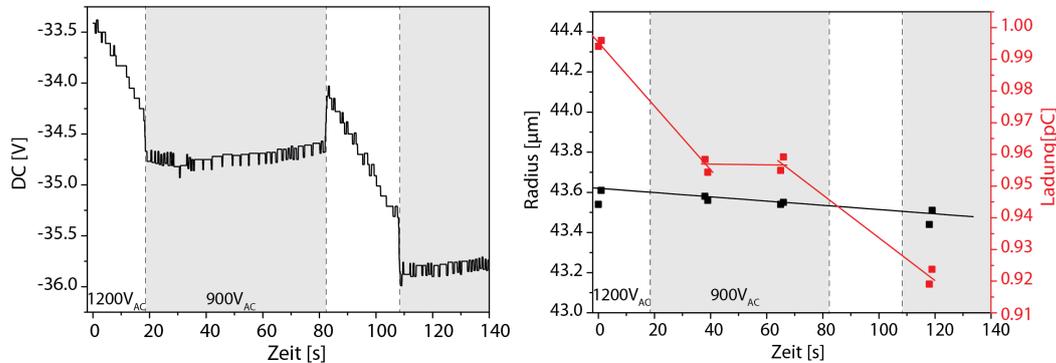
In weiteren Untersuchungen konnte beobachtet werden, dass die Stärke der Partikelentladung von der Höhe der angelegten Wechselspannung abhängt, die den gespeicherten Partikel stabilisiert.



**Abbildung 6.5:** Links: Bei einer Wechselspannung von 1000V findet eine leichte Tropfenentladung statt und die aus der Gleichspannung bestimmten Radien liegen leicht über den Radien die aus dem Foto bestimmt wurden. Rechts: Dieser Effekt verstärkt sich bei höherer Wechselspannungsamplitude. Bei 1200V ergibt die Größenauswertung aus der Gleichspannung ein scheinbares Tropfenwachstum, während der Tropfen tatsächlich leicht verdampft.

Dazu wurden in einem Experiment zwei negativ geladene Tropfen nacheinander bei gleicher Temperatur und Feuchte aber unterschiedlicher Wechselspannung gespeichert. Das Ergebnis der Größenbestimmung ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Der Radienverlauf (rote Quadrate) zeigt für beide Tropfen ein ähnliches, der relativen Feuchte entsprechenden Verhalten unabhängig von der Wechselspannungsamplitude. Die Größenbestimmung aus der Gleichspannung zeigt dagegen abhängig von der angelegten Wechselspannung ein stark unterschiedlichen Verlauf. Da die geringe Tropfenladung keinen signifikanten Einfluss auf das Verdampfen der Tropfen hat und Temperatur sowie relative Feuchte vergleichbar waren, muss deshalb die Umrechnung der Gleichspannung in die Tropfengröße fehlerhaft oder durch eine kontinuierliche Entladung des Tropfens systematisch beeinflusst worden sein. Zu bemerken ist des weiteren, dass die aus der Gleichspannung bestimmten Radien auch bei der niedrigeren Wechselspannung (1000V) über den aus den Fotos bestimmten Werten liegen. Das bedeutet, dass auch bei niedrigen Wechselspannungen

schon eine Entladung der Tropfen stattfand. Im Fall der höheren Wechselspannungsamplitude (1200V) ist die Entladung des Tropfens sogar so stark, dass die Größenauswertung aus der Gleichspannung ein scheinbares Tropfenwachstum ergibt.



**Abbildung 6.6:** Einfluss der Amplitude der Wechselspannung auf die Entladung eines negativ verdampfenden Tropfens. Rechts: Der Verlauf der Gleichspannung. Links: Verlauf des Tropfenradius und der aus DC-Spannung und Radius berechneten Ladung. (Erläuterungen siehe Text)

In einem darauffolgenden Experiment wurde die Wechselspannungsamplitude während der Messung eines einzelnen Tropfens zwischen 1200 V und 900 V mehrfach umgeschaltet. In Abbildung 6.6 links ist die Gleichspannungskurve für diesen negativ geladenen Tropfen dargestellt. Rechts ist der Tropfenradius und aus Gleichspannung und Radius berechnete Ladung dargestellt. Es zeigt sich, dass der Tropfen langsam aber kontinuierlich über den gesamten Beobachtungszeitraum Masse verliert. Betrachtet man den Verlauf der Gleichspannung zeigt sich ein starker Wechsel zwischen Spannungszunahme und leichter Abnahme. Im ersten Kurvenabschnitt bis zur Beobachtungszeit von 18 Sekunden ist die Wechselspannung auf 1200 V gesetzt. In diesem Zeitraum nimmt der Absolutwert der Gleichspannung stark zu. Bei einem konstanten Massenverlust entspricht diesem Verhalten der DC eine Entladung des Partikels. Im folgenden Zeitabschnitt bis 82 Sekunden wurde die Wechselspannung auf 900 V herabgesetzt. Jetzt nimmt der Gleichspannungswert leicht ab und korreliert mit dem Massenverlust - die Ladung bleibt konstant. Wird die Wechselspannung wieder auf 1200 V gesetzt, nimmt die Gleichspannung wieder stark zu, da der Partikel wieder entladen wird.

Weiterhin sind in der Gleichspannungskurve Sprünge zum Zeitpunkt der Wechselspannungsänderung zu erkennen. Diese Sprünge können durch eine nicht ideale Positionierung des Tropfens erklärt werden. Bei einer Speicherung leicht oberhalb oder unterhalb des Potentialminimums kann eine Änderung der Amplitude aufgrund der damit geänderten elektrischen Kräfte des Wechselfelds zu einer Verschiebung des gespeicherten Partikels führen.

Der Einfluss der Wechselspannung auf die Entladung der negativen und Erhöhung der Ladung positiver Partikel unterstützt die oben beschriebene Vermutung, dass bei hohem Wassergehalt in der Falle eine Corona-Entladung an Eiskristallen auf den Elektroden stattfinden kann. Jedoch ist es nicht möglich vorher zuzusagen wann dieser Effekt eintritt, da nicht vorauszusagen ist, wann ein entsprechend langer Eiskristall entstanden ist, der zu einem Entladungseffekt führt. Darüber hinaus ist es auch möglich, dass Eissplitter bei schnellen Änderungen der Wechselspannung wie

beim Ausschließen von Tropfen auf den Faradaybecher, von der Elektrodenoberfläche abbrechen (vergleiche [Tudor and Ohadi, 2006] und [Wang et al., 2004]). Dadurch könnten eintretende Entladungseffekte verzögert werden.

Um die dadurch verursachte Verfälschung auszuschließen könnte von Beginn an die Wechselspannung niedrig gehalten werden. Allerdings hat sich bei Messungen mit Silberiodidpartikel gezeigt, dass aufgrund ihrer niedrigen Ladung eine Wechselspannung von 1200 V notwendig war. Deshalb wurden die Messungen unter Überwachung der möglich auftretenden Ladungsänderung durchgeführt und entsprechend verfälschte Gleichspannungskurven bei der Auswertung berücksichtigt.

Eine Ladungsänderung kann letztendlich erst im Vergleich der Ladungsbestimmung des Faradaybechers mit der Bestimmung aus der Gleichspannungskurve erkannt werden. Um auch während des Experiments ohne Auswertung entsprechender Spannungskurven eine Information über mögliche Ladungsänderungen zu bekommen, wurden nacheinander zwei Tropfen mit 1200 V beziehungsweise 800 V Wechselspannung gespeichert. Da die Wechselspannung auch die Ladung des Tropfens bestimmt wurde diese beim Einschuss in den Levitator in beiden Fällen auf 1200 V gesetzt. Auch alle anderen Parameter waren vergleichbar. Nach dem Einschuss wurde der erste Tropfen über 30 Sekunden bei 1200 V gespeichert, der zweite bei 800 V. Danach wurden beide ausgeschossen, ihre Ladung und damit eine mögliche Ladungsänderung mit einem Faradaybecher bestimmt. Konnte eine signifikante Ladungsänderung beobachtet werden wurde das Experiment abgebrochen, der Levitator aufgewärmt und durch Spülen mit synthetischer Luft getrocknet.

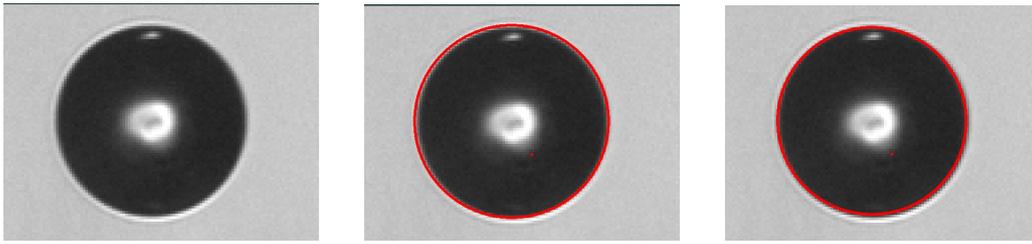
## 6.2 Bestimmung der Partikelparameter

### 6.2.1 Größenbestimmung im Levitator

Diese Arbeit umfasste zu einem Großteil photographische Untersuchungen zur Massenänderung gespeicherter Partikel. Damit war eine Größenbestimmung eine wichtige Fragestellung bei den Experimenten.

Eine einfache Möglichkeit ist die Bestimmung der Größe aus den aufgenommenen Fotos. Hierfür wurde die Abbildung der Kamera durch Einbringen eines Mikrometermaßstabes in das Levitatorzentrum kalibriert. Für die verwendeten Objektiven konnte eine Auflösung von  $2 \mu\text{m}/\text{px}$  (MITUTOYO Apo 5x) beziehungsweise  $0,933 \mu\text{m}/\text{px}$  für das 10x Objektiv bestimmt werden.

Die aufgenommenen Bilder wurden je nach levitiertem Partikel unterschiedlich ausgewertet. Tropfenbilder konnten in einer LabView gestützten Auswerteroutine über einen Kreisfit der Radius des Tropfens angefittet werden. Für diesen Fit waren zwei Routinen möglich. In beiden Fällen wurden die aufgenommenen 12bit Grauwertbilder in ihrer Farbtiefe reduziert. Im 1. Fall in Binärwerte rein schwarz und rein weiß im 2. Fall in 8bit Graustufen. Dann wurde über einen Kantensfilter der Übergang der hellen Hintergrundpixel zu dunklen Tropfenpixel detektiert wobei gleichzeitig berücksichtigt wurde, dass diese auf einem Kreis liegen müssen. In Abbildung 6.7 ist das Bild eines Tropfens und die entsprechenden Fit dargestellt. Es zeigt sich, dass der Grauwertfit die Tropfenkante an manchen Stellen leicht überschätzt während der Binärwertfit dies unterschätzt. Dadurch ergibt sich eine Diskrepanz von  $1,2 \mu\text{m}$  zwischen den Fits. Beiden

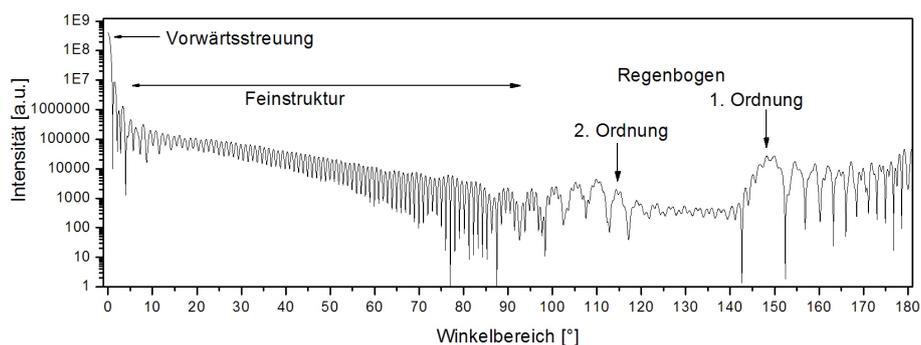


**Abbildung 6.7:** Links: Foto eines unterkühlten Tropfens. Mitte: Der rote Kreis zeigt den Grauwertfit mit einem Radius von  $34.24\ \mu\text{m}$ . Rechts: Mit dem Binärwertfit ergibt sich ein Radius von  $32.99\ \mu\text{m}$ .

Fitroutinen liegt ein Kantenfilter zugrunde der größere Fehler macht je unschärfer die Kanten abgebildet werden. Die Grenzen liegen hier in der Schärfentiefe der verwendeten Optik. Bei einer geringen Schärfentiefe bedeutet eine geringe Auslenkung des Objektes aus dem Fokuspunkt eine unscharfe Abbildung. Gleichzeitig erschwert die sphärische Form der Tropfen das Justieren des Fokuspunkt auf den Rand des Tropfens. Für die Auswertung der Größenbestimmung wurde der Mittelwert beider Fitroutinen bestimmt. Damit kann ein Fehler von  $0,6\ \mu\text{m}$  für die Bestimmung des Radius angegeben werden.

### 6.2.2 Streulichtinformationen

Das Streulicht eines sphärischen monochromatisch beleuchteten Partikels mit einem Durchmesser in der Größenordnung der Wellenlänge kann mit der elastischen Lichtstreuungstheorie nach Mie [1908] beschrieben werden. Da die entsprechenden Streulichtinformationen nur als Indikator verwendet wurden, wird hier die Mietheorie nur phänomenologisch beschrieben. Detailliertere Beschreibungen finden sich in verschiedener Literatur zur Optik [Bohren and Huffman, 1983], [Hecht, 2009]. Das Streulicht transparenter sphärischer Partikel im Mikrometerbereich zeigt

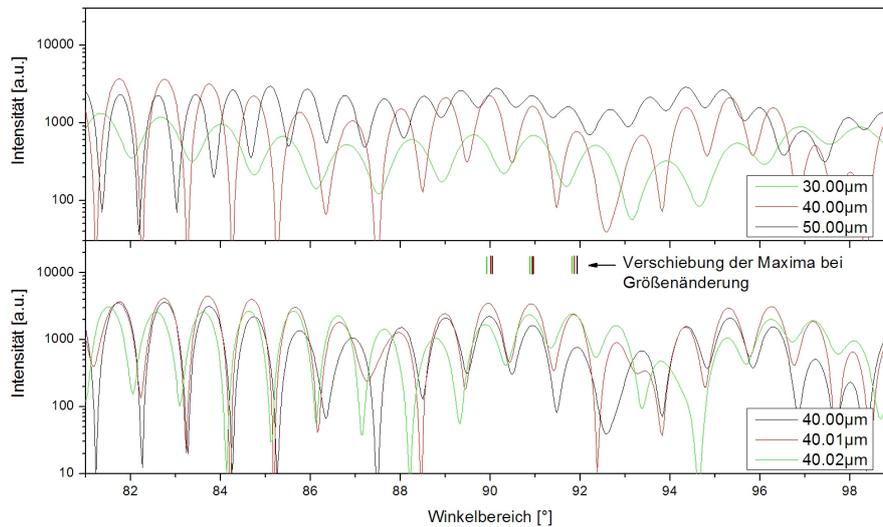


**Abbildung 6.8:** Das winkelaufgelöste Streulicht mit  $635\ \text{nm}$  Wellenlänge eines Wassertropfens mit einem Radius von  $40\ \mu\text{m}$  nach der Mietheorie berechnet.

eine ausgeprägte Winkelverteilung die zur Bestimmung wichtiger Parameter wie Größe und Brechungsindex des Partikels ausgewertet werden kann (vergleiche [Duft and Leisner, 2004]). In Abbildung 6.8 ist die Intensität des winkelaufgelösten Streulichts eines  $r = 40\ \mu\text{m}$  großen Wassertropfens bei einer Anregungswellenlänge von  $635\ \text{nm}$  dargestellt. Auffällig ist die starke

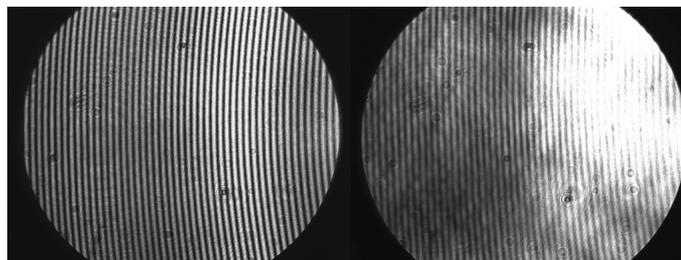
## 6. CHARAKTERISIERUNG DES EXPERIMENTELLEN AUFBAUS

Vorwärtsstreuung ( $0^\circ$ ) und eine periodische Feinstruktur über den Bereich bis  $90^\circ$ . Die Strukturen im Bereich für größere Winkel sind gröber und entsprechen den Winkel des Regenbogens 1. und 2. Ordnung. Aus der Anzahl der Intensitätsmaxima der Feinstruktur lässt sich die Partikelgröße bestimmen (vergleiche Abbildung 6.9), aus dem Abstand zwischen den Maxima der Regenbögen der ersten beiden Ordnungen kann bei bekannter Größe der Brechungsindex bestimmt werden. In diesem Experiment kann durch die Optik einer CCD-Kamera die Feinstruktur



**Abbildung 6.9:** Das winkelaufgelöste, senkrecht polarisierte Streulicht für den Beobachtungsbereich von  $18^\circ$  um die  $90^\circ$ -Position. In Teilbild a) zeigt sich dass die Anzahl der in einem Winkelbereich auftretenden Streulichtmaxima von der Tropfengröße abhängig ist. Eine kontinuierliche Größenänderung b) kann durch ein Wandern der Maxima zu kleineren Winkel (Verdampfen) oder größeren Winkeln (Wachstum) beobachtet werden.

des winkelaufgelösten Streulichts in einem Winkelbereich von  $18^\circ$  um die  $90^\circ$  Position beobachtet werden. Prinzipiell kann mit dieser Information die Tropfengröße bestimmt werden wie es zum Beispiel auch in der Arbeit von Krämer [1998] durchgeführt wurde. Jedoch kann die Größe nur mit einer Genauigkeit von  $\pm 3 \mu\text{m}$  im Durchmesser angegeben werden. Ein vergleichbarer Wert findet sich auch in der Arbeit von Hoffmann [2012]. Der Fehler kommt durch die Ungenauigkeit in der Bestimmung des Winkelbereichs zustande, so dass die Größenbestimmung aus dem Foto den genaueren Wert liefert. Auch wenn die Feinstruktur nicht zur absoluten Größen-



**Abbildung 6.10:** Links: Miestreulicht eines flüssigen Tropfens. Rechts: Miestreulicht eines gefrorenen Tropfens

bestimmung betrachtet wurde, lieferte sie jedoch hilfreiche Informationen zur Größenänderung. Diese Feinstruktur kann bei flüssigen Tropfen mit einer Kamera als Streifen detektiert werden, wie in Abbildung 6.10 links dargestellt. In Abbildung 6.9 b) ist dargestellt wie sich die Maxima der Feinstruktur schon für minimale Größenänderungen verschieben. Dadurch wurde während des Experiments das Wandern der sogenannten Miestreifen und auch deren Geschwindigkeit im Kamerabild ein wertvoller Indikator für die Größenänderung und damit auch die Feuchte, die wie nachfolgend beschrieben erst nach den Messungen bestimmt werden konnte. Gleichzeitig kann anhand des Streulichts einfach auf den Aggregatzustand des Tropfens geschlossen werden, da die Streifen bei einem gefrorenen Tropfen aufgrund interner Streuung gestört werden und ein chaotisches Muster bilden (vergleiche Abbildung 6.10 rechts).

### 6.2.3 Temperaturbestimmung des gespeicherten Partikels

Die Kenntnis der Temperatur der gespeicherten Partikel ist bei zwei Fragestellungen notwendig. Einerseits wird die Temperatur für die Feuchtebestimmung innerhalb des Levitators benötigt, andererseits ist sie einer der Größen von der das Eiskristallwachstum abhängt.

In Abschnitt 3.2 wurde beschrieben, dass für den Tropfen die Umgebungstemperatur angenommen werden kann. Dabei muss berücksichtigt werden, dass sich innerhalb des Levitators ein Temperaturgradient ausbildet. Um die Temperatur am Ort des Tropfens zu bestimmen, wird die Temperatur der drei Elektroden mit je einem Pt-100 Element gemessen und diese Werte verwendet um das Temperaturprofil zu berechnen wie in Abschnitt 3.5 beschrieben. Da die obere und untere Elektrode an durch je vier einzelne Peltierelemente temperiert werden, besteht die Möglichkeit einer ungleichmäßigen Temperierung der Elektroden. Das heißt, der Bereich einer Elektrode, der im direkten Kontakt mit dem Peltierelement steht, kann eine geringfügig andere Temperatur haben als der Rest der Elektrode. Dadurch kann die Temperaturmessung mittels Pt-100 Elemente fehlerhaft sein und es ergibt sich eine fehlerhafte Berechnung des Temperaturprofils. Der Fehler in der Temperaturbestimmung für die Deckelektroden kann auf  $\pm 0,5$  K. Die Ringelektrode wird sowohl durch die Peltierelemente, als auch durch die beiden Kühlringe temperiert. Da die Kühlringe nicht nur punktuell die Temperatur beeinflussen kann angenommen werden, dass die Ringelektrode im Gegensatz zu den Deckelektroden gleichmäßiger temperiert wird. Daher wird hier der Fehler in der Temperaturmessung auf  $\pm 0,1$  K abgeschätzt. Das mit diesen Fehlerwerten berechnete Temperaturprofil ergibt eine Abweichung von der Tropfentemperatur von  $\pm 0,3$  K

### 6.2.4 Feuchtebestimmung im Levitator

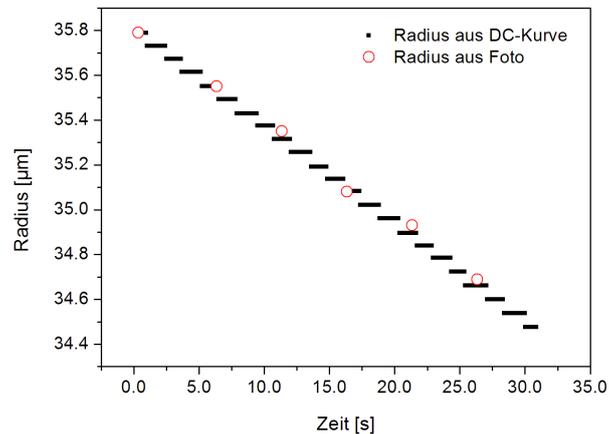
Wie in Abschnitt 4 beschrieben ist die Eissättigung ein ausschlaggebender Parameter bei der Beurteilung des kristallografischen Wachstums von Eis. Die direkte Messung der Eissättigung am Ort des wachsenden Eispartikels stellt eine messtechnische Herausforderung dar. Handelsübliche Feuchtesensoren lassen nur eine Feuchtebestimmung bis zur Wassersättigung zu, der Einsatz zum Beispiel eines Taupunktspiegels ist auf Grund des Feuchteprofils innerhalb der Falle und der kompakten geometrischen Ausdehnung ebenfalls nicht möglich. Um dennoch den Wassergehalt im Zentrum des Levitators zu bestimmen, wurde das Verhalten von flüssigen unterkühlten Tropfen untersucht. Dabei kann aus der Verdampfungs- beziehungsweise Wachs-

tumsgeschwindigkeit die relative Feuchte der den Tropfen umgebenden Atmosphäre berechnet werden.

Bleibt die Ladung des Tropfens konstant ist die angelegte vertikale Gleichspannung ein direktes Maß für die Änderung der Tropfenmasse. Damit kann aus der DC-Kurve die Massen beziehungsweise Radiusänderung und daraus die Wassersättigung bestimmt werden. Es gilt nach 2.24 für einen Tropfen gleichbleibender Ladung:

$$r_2 = r_1 \cdot \sqrt[3]{\frac{U_2}{U_1}} \quad (6.2)$$

Da jedoch in einigen Fällen eine Entladung der Tropfen stattfand (siehe Abschnitt 6.1.3) wurde ebenfalls die Größenänderung aus einer Bilderreihe eines gespeicherten Tropfens bestimmt. In Abbildung 6.11 ist die Radiusänderung eines verdampfenden Tropfens aus der DC-Kurve und eine Bilderreihe dargestellt. Die Feuchte kann dann aus dem Startradius  $r_0$  und der zeitlichen



**Abbildung 6.11:** Die Kurven zeigen das Verdampfen eines gespeicherten Tropfens. Bei konstanter Ladung stimmen die berechneten Radien aus der DC-Kurve und den Fotos sehr gut überein.

Änderung des Radius  $dr/dt$  nach Gleichung 6.4 bestimmt werden. Diese ergibt sich aus dem diffusiven Wachstum von flüssigen Tropfen in einer wasserübersättigten Umgebung (vergleiche dazu Gleichung 3.27 in Abschnitt 3.2)

$$RH_w = 1 + r_0 \frac{\partial r}{\partial t} \cdot (A_w + B_w) \quad (6.3)$$

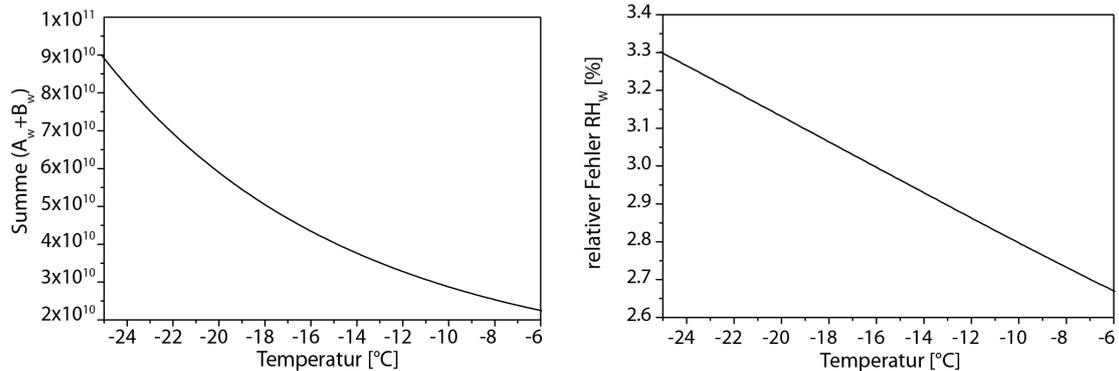
$$A_w = \frac{\rho_w RT_\infty}{e_{v,sat}(T_\infty) D_w M}$$

$$B_w = \frac{L \rho_w}{k_a T_\infty} \left( \frac{LM}{T_\infty R} - 1 \right)$$

Die Fehler in der Feuchtebestimmung ergeben sich durch den Fehler der Anstiegsbestimmung der Größenänderung über die Zeit und durch eine fehlerhafte Temperaturmessung die sich in der Summe  $(A_w + B_w)$  niederschlägt. Der Fehler des Anstiegs ergibt sich aus dem Fitfehler der

zeitlichen Änderung des Radiusquadrates ( $r_0 \frac{\partial r}{\partial t} = \frac{\partial r^2}{\partial t}$ ) und liegt bei 2 %.

Die Summe ( $A_w + B_w$ ) ist aufgrund des Sättigungsdampfdrucks stark temperaturabhängig wie in Abbildung 6.12 links dargestellt ist. Ein Fehler in der Bestimmung der Tropfentemperatur von  $\pm 0,3\text{K}$  ergibt damit eine ebenfalls temperaturabhängige Abweichung von der Summe. Diese kann mit 2,6 % bei  $-24\text{ }^\circ\text{C}$  und 1,9 % bei  $-9\text{ }^\circ\text{C}$  angegeben werden.



**Abbildung 6.12:** Links: Temperaturabhängigkeit der Summe ( $A_w + B_w$ ). Rechts: Temperaturabhängiger Fehler der relativen Wassersättigung.

Der relative Fehler der Feuchte ergibt sich durch quadratische Addition des Anstiegsfehlers und der Abweichung der Summe ( $A_w + B_w$ ) aufgrund der fehlerbehafteten Temperaturbestimmung. Dieser ist wie in Abbildung 6.12 rechts dargestellt temperaturabhängig und liegt bei 3,3 % bei einer Temperatur von  $-24\text{ }^\circ\text{C}$  und 2,8 % bei  $-9\text{ }^\circ\text{C}$ .

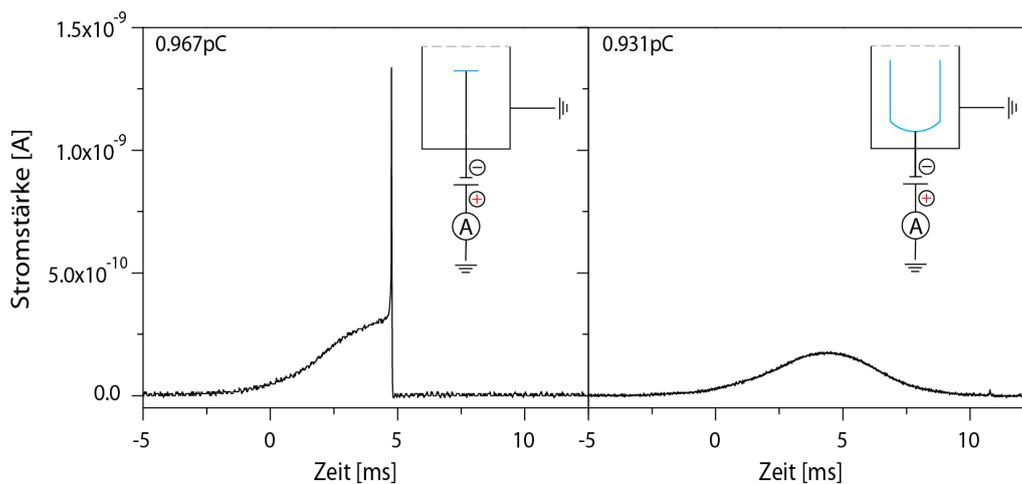
### 6.2.5 Ladungsbestimmung im Levitator

Die Ladungsbestimmung kann bei Kenntnis der Größe aus dem dazugehörigen Wert der Haltespannung erfolgen. Es gilt:

$$\frac{q}{m} = \frac{gd}{UC_0} \quad (6.4)$$

Der notwendige Korrekturfaktor  $C_0$  wurde für die verwendeten Elektroden aus einer SIMION mit einem Wert von 0,722 bestimmt. Hier ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Elektrodengeometrie nur näherungsweise in der Simulation umgesetzt werden konnte. Einerseits ist der genaue Abstand zwischen den Elektroden nicht bekannt und andererseits ist die Form des Metallnetzes nicht genügend charakterisiert. Daher ist der angegebene Korrekturfaktor nur eine Abschätzung.

Eine weitere Möglichkeit die Ladung zu bestimmen ist die direkte Messung. Dafür wurden Tropfen aus der Falle ejiziert und auf einen unter dem Levitator befindlichen Faradaybecher geschossen. An dieses ist ein Picoampermeter mit internem Verstärker angeschlossen. Der resultierende Stromfluss auf den Kollektor des Faradaybechers wurde mittels Picoamperometers mit integriertem Vorverstärker (FEMTO LCA 10K-500M) gemessen und mit einem Oszilloskop (TEXTRONIX TDS210) ausgelesen. Unter Berücksichtigung des eingestellten Verstärkungsfaktors und Integration des Messsignals über die Zeit konnte daraus die Ladung des Tropfens



**Abbildung 6.13:** Typische Messsignale am Faradaybecher für zwei Geometrien des Bechers. Abhängig von der Form des Kollektor (blau) und der Güte der Abschirmung im Becher ändert sich die Form des Signals, jedoch ergeben sich für beide Signalformen vergleichbare Werte für die entsprechenden Ladungen.

berechnet werden. Typische am Faradaybecher gemessene Signale, die am Picoamperemeter gemessen wurden sind in Abbildung 6.13 dargestellt. Die unterschiedlichen Signalformen resultieren aus der unterschiedlichen Geometrie der verwendeten Faradaybecher.

Damit ein Partikel welches im Zentrum der Falle gespeichert ist am Faradaybecher gemessen werden kann muss es eine Flugstrecke von 1,5 cm überwinden. Um den Partikel zu beschleunigen wurden die Speicherparameter des Levitators für eine Sekunde auf die Ausschussparameter geschaltet. Das heißt die Wechselspannung mit Speicherparameter von 1200V und einer Frequenz von beispielsweise 200 Hz (während der Massenänderung der gespeicherten Partikel wird die Frequenz nachgeregelt) wurde auf 500V und 150Hz geschaltet. Die Gleichspannung wurde auf 0V gesetzt. Dabei hat sich gezeigt dass nur flüssige Tropfen oder Tropfen kurz nach dem Gefrieren auf diese Weise aus dem Levitator auf den Faraday Cup geschossen werden konnten. Große aus gefrorenen Tropfen gewachsene Eiskristalle oder Eiskristalle die auf Silberiodid gewachsen sind, konnten zwar ausgeschossen werden, jedoch konnten diese nicht auf dem Faraday Cup detektiert werden.

Die Vermutung besteht, dass bei großen Eiskristallen oder bei Eis das auf den schwach geladenen Silberiodidpartikel gewachsen war das Ladungs-Masse-Verhältnis zu gering war, dass die Kraft durch das elektrische Feld beim Ausschuss aus dem Levitator zu gering war. Dadurch wurden diese nicht gut bezüglich des Ports in der unteren Elektrode und des Faradaybechers fokussiert und kollidierte mit der äußeren Elektrodenwand. Ebenfalls ist denkbar, dass ihre Geschwindigkeit beim Durchflug durch den unteren Elektodenport zu gering war und sie deshalb vom elektrischen Feld auf der Außenseite der unteren Elektrode abgelenkt wurden.

# Kapitel 7

## Ergebnisse

Während dieser Arbeit wurde ein Experiment aufgebaut um Eiskristalle zu erzeugen und für weitere Untersuchungen bereitzustellen, die vergleichbar mit atmosphärischen Eisparkeln sind. Um ein ungestörtes dreidimensionales Wachstum ermöglichen zu können, wurden die Kristalle elektrodynamisch levitiert. Dabei ist zu klären ob (1) der beschriebene Aufbau eine Speicherung unter reproduzierbaren atmosphärischen Bedingungen ermöglicht und (2) das Wachstum der Partikel beobachtet werden kann. Es muss (3) überprüft werden ob die Morphologie den atmosphärischen Beobachtungen entspricht und (4) das elektrische Feld keinen Einfluss auf das Wachstum der Partikel hat.

Weiterhin soll das Wachstum quantitativ, als Flächen- und Massenwachstumsraten mit atmosphärischen Beobachtungen verglichen werden. Weiterhin ist zu klären, inwieweit die vorhandenen elektrischen Felder einen Einfluss auf die Eiskristallmorphologie und das Wachstum der levitierten Eisparkeln haben. Diese Fragestellungen sollen im folgenden Kapitel für die während dieser Arbeit untersuchten Eiskristalle diskutiert und beantwortet werden.

### 7.1 Levitierte Partikel in eine Umgebung variabler Feuchte

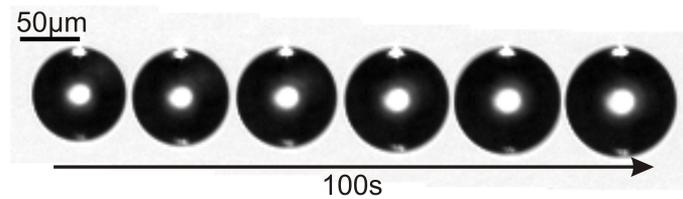
Die Anwendbarkeit eines Levitators mit steuerbarer Feuchte ist sehr vielfältig. Während dieser Arbeit wurden verschiedene Substanzen einige teilweise andere intensiver unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Zunächst wurde hier das Verhalten von flüssigen unterkühlten Wassertropfen in feuchter Umgebung beobachtet um damit die Feuchte innerhalb des Levitators bestimmt.

Weiterhin wurden das Quellen von Pollen sowie deren Aktivierung als Wasser- und Eiskeim untersucht. Hier konnte anhand der Wachstumsrate der Aggregatzustand des wachsenden Partikels angegeben werden.

Für die Beobachtungen des Eiskristallwachstums wurden sowohl gefrorene Tropfen als auch Silberiodidpartikel als Substrat verwendet.

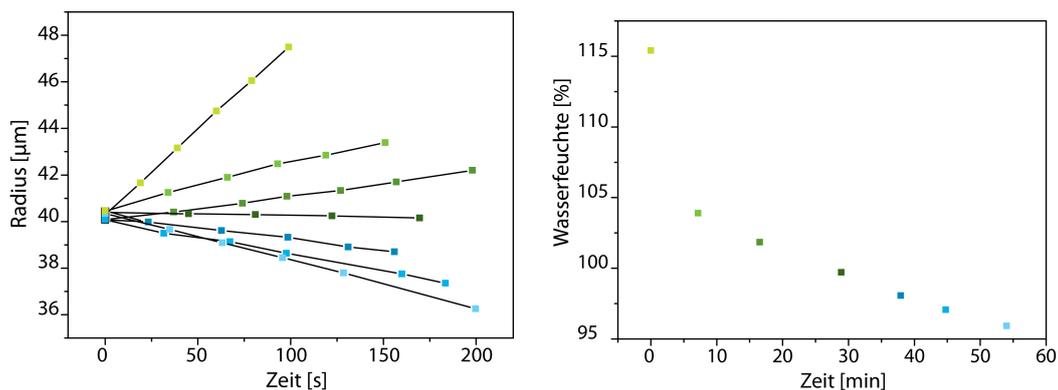
#### 7.1.1 Größenänderung flüssiger unterkühlter Tropfen

Ein naheliegendes Experiment war die Untersuchung des Verhaltens von unterkühlten Wassertropfen bei wasserunter- und übersättigten Bedingungen.



**Abbildung 7.1:** Größenänderung eines  $r = 40,3 \mu\text{m}$  großen Wassertropfens bei  $-20^\circ\text{C}$ . Der Massenzuwachs während der Beobachtung bei 115,4 % Wassersättigung liegt bei 64 %.

In Abbildung 7.1 ist eine Zeitreihe eines Tropfen mit  $r = (40,3 \pm 0,6) \mu\text{m}$  bei einer Temperatur von  $-20^\circ\text{C}$  und einer Wassersättigung von 115,4 % dargestellt. Innerhalb von 100 Sekunden erhöht sich sein Radius auf  $r = (47,5 \pm 0,6) \mu\text{m}$  was einem Massezuwachs von 64 % entspricht. In Abbildung 7.2 ist die Wachstumsrate vergleichbar großer Tropfen für verschiedene Feuchten dargestellt. Die Größenänderung von flüssigen Wassertropfen wurde für alle weiteren Experimente zur Bestimmung der Feuchte innerhalb des Levitators verwendet. Unter Verwendung der Tropfenradiusänderung über die Zeit  $\frac{dr}{dt}$  kann nach Gleichung 6.4 die Wasserfeuchte berechnet werden. Aus den Anstiegen der Kurven in Abbildung 7.2 a) wurden die entsprechenden Wasserfeuchten in Abbildung 7.2 b) berechnet.



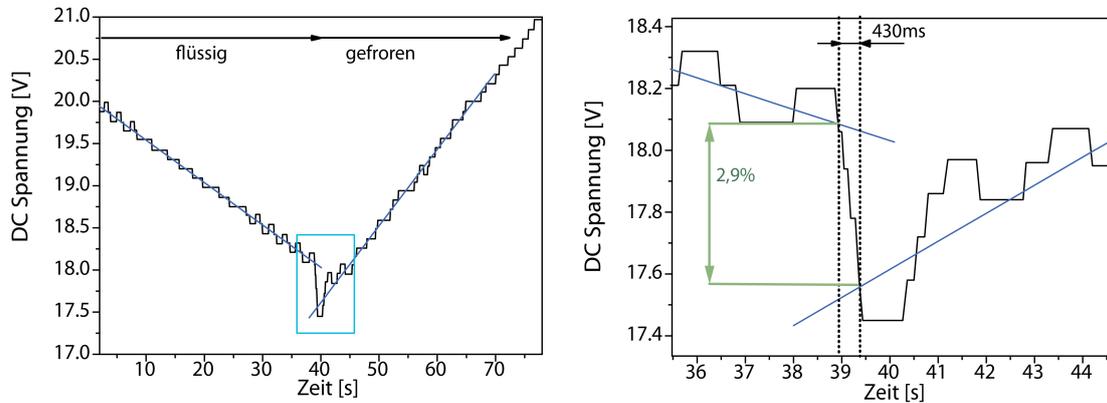
**Abbildung 7.2:** Aus den Wachstumsraten flüssiger Tropfen wird die Feuchte innerhalb des Levitators berechnet. Die Farben der Kurven des linken Diagramms stimmen mit den entsprechend daraus berechneten Datenpunkten des rechten Diagramms überein.

### 7.1.2 Masseverlust beim Gefrieren unterkühlter Tropfen

Beim Gefrieren unterkühlter Tropfen laufen wie in Abschnitt 3.3 beschrieben verschiedene Prozesse ab. Während des ersten Gefrierens gefriert innerhalb einer halben Millisekunde ein Teil des Wassers und der Tropfen wärmt sich durch die frei werdende latente Schmelzwärme auf. Die beim Gefrieren des Restwassers freiwerdende Schmelzwärme wird nun in Form von Wärmediffusion und Verdampfungswärme an die Umgebung abgegeben. Dieser Prozess wird durch die Diffusionsgeschwindigkeiten gesteuert und ist nach einigen Hundert Millisekunden abgeschlossen.

Durch die in Abschnitt 5 beschriebene Höhenkontrolle existiert ein sehr präzises Instrument zur Überwachung der Masse der im Levitator gespeicherten Tropfen. Es ermöglicht die zeitaufgelöste Beobachtung der Tropfenmasse bei Kenntnis der entsprechenden Tropfenladung.

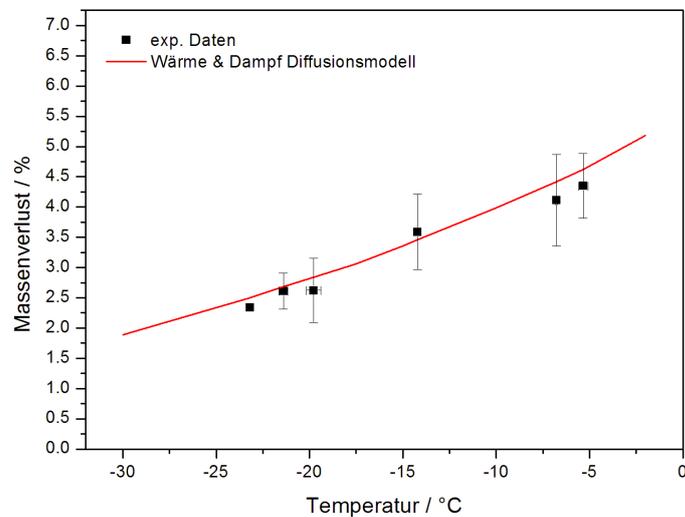
In Abbildung 7.3 ist die durch die Höhekontrolle gesteuerte zeitliche Änderung der DC-



**Abbildung 7.3:** Links: Aufgrund des Massenverlustes beim Gefrieren bildet sich eine Stufe in der Gleichspannungskurve eines während der Beobachtung gefrierenden unterkühlten Tropfens. In der vergrößerten Darstellung des Kurvenabschnitts zum Zeitpunkt des Gefrierens (rechts) kann aus der Höhe der Stufe der Massenverlust (2,9 %) bestimmt werden. Die Breite der Stufe entspricht der Gefrierzeit und der Reaktionszeit der computergesteuerten Regelung der Gleichspannung.

Spannung eines bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  gefrierenden Tropfen dargestellt. Die Beobachtung des in einer wasseruntersättigten Umgebung verdampfenden Tropfens beginnt zum Zeitpunkt  $t = 0\text{ s}$ . Durch den Masseverlust wird eine geringere Gleichspannung zur Kompensation der Gewichtskraft benötigt und die DC-Spannung automatisch herunter geregelt. Um den Zeitpunkt  $t_g = 38\text{ s}$  findet das Gefrieren statt. Als nun gefrorener Eispartikel befindet sich der Partikel in einer übersättigten Atmosphäre. Dadurch beginnt dieser zu wachsen und die DC-Spannung muss erhöht werden. Betrachtet man den Bereich um  $t_g$  etwas genauer (Abbildung 7.3 rechts), ist eine Stufe im Übergang des Kurvenabschnitts für den flüssigen Tropfen zum Kurvenabschnitt des gefrorenen Tropfens erkennbar. Da bei konstanter Ladung die DC ein direktes Maß für die Masse des gespeicherten Partikels ist, entspricht die Stufe in der Spannungskurve einem Massenverlust. Zur Bestimmung dieses Massenverlustes werden die Kurvenabschnitte für den flüssigen beziehungsweise gefrorenen Partikel linear gefittet. Der Massenzuwachs eines wachsenden Partikels und damit auch die Spannungsänderung ist eine quadratische Funktion der Zeit. Für kurze Zeitabschnitte ist jedoch in erster Näherung die Annahme einer linearen Beziehung zwischen Spannung und Zeit legitim. Während des Gefrierens ist für diesen Tropfen aus der Spannungskurve ein Masseverlust von 2,9 % bestimmbar. Die Bestimmung der Gefrierzeit aus der Stufe in der Spannungskurve ist aufgrund der hohen Zeitkonstante des Regelungssystems der Höhenkontrolle zu ungenau.

In Abbildung 7.4 sind die experimentell bestimmten Massenverluste gefrierender Tropfen für verschiedene Temperaturen dargestellt. Für die Temperaturen zwischen  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde eine Tropfen einer Suspension von Bakterienfragmenten ( $d < 450\text{ nm}$ ) des Stammes *Pseudo-*



**Abbildung 7.4:** Innerhalb des Fehlers stimmen die experimentell bestimmten Werte des Massenverlusts beim Gefrieren gut mit der Berechnung überein. (Berechnungen Duft2012 persönliche Mitteilung)

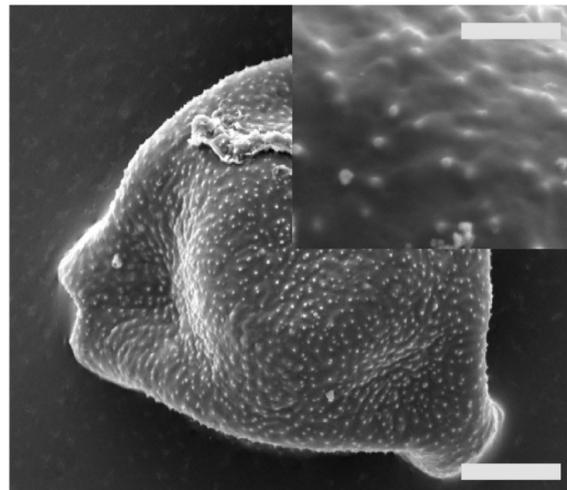
*monas syringae* untersucht. Im Temperaturbereich um  $-5\text{ °C}$  wurde eine Suspension aus Bakterien ( $d = 1 - 2\ \mu\text{m}$ ) des Stammes 34P72 verwendet. Im Vergleich dazu sind theoretische Werte die nach Gleichung 3.35 berechneten wurden in Rot dargestellt. Generell zeigen die experimentellen Werte gut die theoretisch vorhergesagte Temperaturabhängigkeit. Die angegebenen Messungenauigkeiten sind auf die Ungenauigkeiten in der Bestimmung von Gefrierbeginn und -ende zurückzuführen.

Eine weitere Fehlerquelle kann die Streulichtdetektion durch die Höhenkontrolle sein. Das Streulicht eines flüssigen Tropfen ist für einen definierten Winkel zur Einstrahlung entlang eines Längengrades eines Tropfens konstant. Damit stimmt der geometrische Mittelpunkt der Streulichtabbildung auf der CCD-Zeile mit dem Massenschwerpunkt des Tropfens überein. Wird die Streulichtabbildung auf die Mitte des Levitators geregelt, wird damit das Massenzentrum des Tropfens auf die Mitte des Levitators geregelt und die entsprechende Gleichspannung ist direkt proportional zur Tropfenmasse. Im Gegensatz dazu hängt das Streulicht gefrorener Tropfen von der Ausbildung der kristallinen Eisstruktur und ihrer äußeren Form ab. Beim Gefrieren entstehen häufig Deformationen des sphärischen Tropfens. Es können sich asymmetrische Beulen oder Nasen ausbilden, welche die Lichtstreuung des Partikels beeinflussen können. Auch kann die innere Struktur des gefrorenen Tropfens wie Risse das Streulicht verändern. Dadurch kann es vorkommen, dass ein gefrorener Tropfen nicht gleichmäßig über die Oberfläche streut, sondern beispielweise ein Streulichtmaximum in der oberen Hälfte hat (vergleiche Abbildung 6.10). Bei einer Regelung auf die Streulichtabbildung, die gegenüber dem Massenschwerpunkt leicht oberhalb liegt, wird damit der Partikel zu niedrig positioniert. Damit ist die Spannung für den gefrorenen Partikel zu gering und im Vergleich zum flüssigen Tropfen die Spannungsdifferenz zu groß. Dadurch wird ebenfalls der Masseverlust überschätzt.

Weiterhin muss auch berücksichtigt werden, dass das Model für die theoretische Berechnung des Masseverlusts von vereinfachten Annahmen ausgeht. So bleibt die Partikeloberfläche, sobald sie sich nach dem ersten Gefrieren auf Schmelztemperatur aufgewärmt hat auf dieser Temperatur, während sie sich in der Realität durch Abführen von Verdunstungswärme abkühlt.

### 7.1.3 Aktivierung und Wachstum von Pollen

Luftgetragene Pollen spielen in der Atmosphäre eine nicht zu vernachlässigende Rolle als Wolken-tropfenkondensations- und Eiskernkeim. Untersuchungen zeigen, dass sie in allen vier heterogenen Nukleationsmechanismen als Keim wirken können [Diehl et al. \[2001\]](#), [Hoose et al., 2010](#) [Pope, 2010](#) [Pummer et al., 2012](#). Dabei hängt die Temperatur, ab der die Nukleation einsetzt, einerseits vom Nukleationsmechanismus und von der Pollenspezies ab. Als Test zur Wirkungsweise des Levitators mit regelbarer Feuchte wurde das Verhalten von Pollen in unter- und übersättigter Wasseratmosphäre beobachtet. Verwendet wurden dafür gefriergetrocknete Haselnusspollen (*Corylus avellana*) der Firma GREER. In [Abbildung 7.5](#) ist eine SEM-Aufnahme eines Haselnusspollenkorns aus der Arbeit von [Pummer et al. \[2012\]](#) dargestellt. Hier ist die raue Oberflächenstruktur gut erkennbar. Ebenfalls sind links und an der unteren rechten Ecke des Pollenkorns Poren erkennbar, durch die eine Wasseraufnahme erfolgen kann.

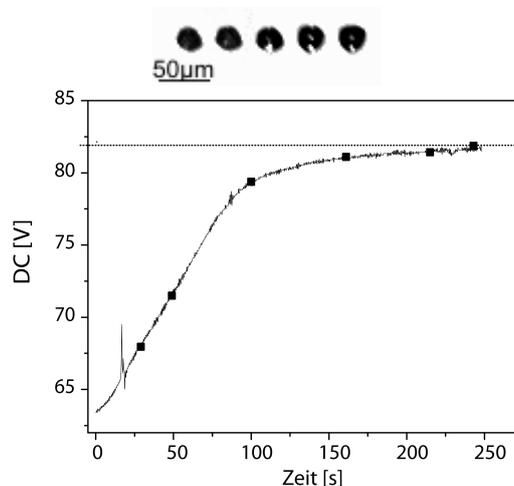


**Abbildung 7.5:** SEM Aufnahme eines Haselnusspollenkorns [[Pummer et al., 2012](#)]. Die Länge des grauen Balken entspricht  $5\ \mu\text{m}$  im großen Bild und  $1\ \mu\text{m}$  im Inlet.

In zwei verschiedenen Experimenten konnte das Quellen der Pollen und die Aktivierung als Wolken-tropfen beobachtet werden.

In Experimentlauf 1. wurden einzelne Pollen bei  $-19\ ^\circ\text{C}$  mit einem Glasstab in den Levitator unter in wasseruntersättigten Bedingungen ( $S_w = 90\ \%$ ,  $S_{\text{Eis}} = 107\ \%$ ) eingebracht und beobachtet. Gegenüber dem Einschuss von Tropfen mit einem Injektor hat diese Methode Partikel in den Levitator zu überführen den Nachteil der verzögerten Einfangzeit. Bis die Parameter des Levitators auf das für jeden Pollen variierenden  $q/m$  Verhältnis eingeregelt war, verging ein variierender Zeitabschnitt in dem die Pollen bereits Wasser aufnehmen konnten. Dadurch konnten die Pollen nicht über den gesamten Zeitraum vom gefriergetrockneten bis zum aktivierten Zustand beobachtet werden. Jedoch konnte das Quellverhalten über einen gewissen

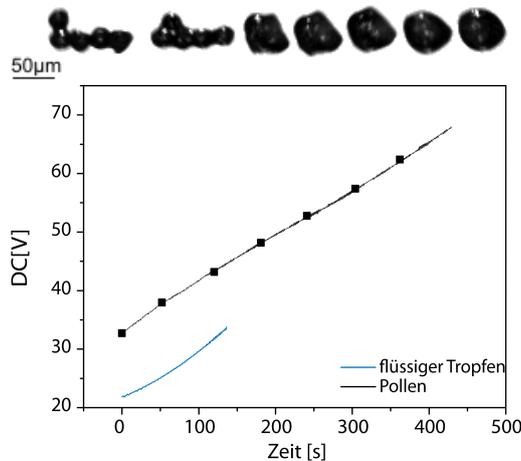
Zeitraum beobachtet werden. Recht deutlich wird dies in der Änderung der DC-Spannung, wie in Abbildung 7.6 dargestellt.



**Abbildung 7.6:** Quellen eines Pollen bei  $T = -19\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $S_{\text{Eis}} = 107\%$ ,  $S_{\text{W}} = 90\%$ . 100 Sekunden nach Beobachtungsbeginn nimmt die Wasseraufnahme stark ab. Dies lässt vermuten dass das Quellen des getrockneten Pollen beendet ist und nun nur noch Wasser an die hygroskopische Oberfläche angelagert wird.

Bis zu einem Zeitpunkt von 95 Sekunden ab Start der Beobachtung nimmt der Partikel kontinuierlich Wasser auf und die DC-Kurve stieg mit 180 mV pro Sekunde. Ab  $t = 115\text{ s}$  flacht die DC Kurve stark ab und ist nur noch eine Steigung von 14 mV pro Sekunde beobachtbar. Zu diesem Zeitpunkt findet ein stark verlangsamter Massenzuwachs statt. Während dieser Beobachtung steigt die Partikelmasse und damit die Gleichspannung um 23 %. Die Größe des Partikels ändert sich jedoch nur marginal und lässt eher auf ein Quellen als ein reales Wachstum schließen. Dieses Verhalten stimmt mit in der Literatur beschriebenen Beobachtungen gut überein. [Diehl et al. \[2001\]](#) untersuchten bei 73 % und 95 % Wassersättigung die Wasseraufnahme von getrockneten und in natürlicher Umgebung gesammelten Pollen verschiedener Bäume und Gräser. Sie fanden heraus, dass getrocknete Pollen eine höhere Wasseraufnahme zeigten als gesammelte Exemplare. Dies ist durch den geringeren Wassergehalt zu Beginn der Untersuchung zu erklären [\[Harrington and Metzger, 1963\]](#). Dabei wird bei beiden Pollenproben das Wasser durch Kanäle auf der Oberfläche der Pollen ins Innere aufgenommen, wodurch der Pollen quillt, jedoch seine Größe nicht signifikant ändert.

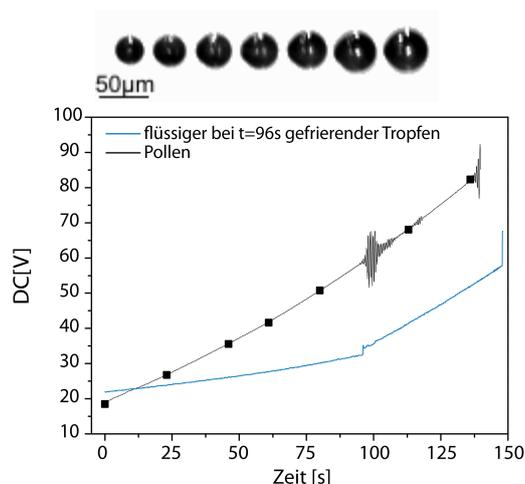
Im 2. Experimentlauf wurden Pollen bei  $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$  in eine wasser- und eisübersättigte Atmosphäre gebracht. Aufgrund der starken Übersättigung lief das Quellen der Partikel so schnell ab, dass dieser Mechanismus durch die lange Regelzeit für die entsprechenden Levitatorparameter in diesem Lauf nicht mehr aufgelöst werden konnte. In der Zeitreihe in Abbildung 7.7 ist das Verhalten der bereits gequollenen Haselnusspollen verfolgt. In diesem Fall wurde bei einer Eis-sättigung von 125 % ein Aggregat von fünf Pollen in dem Levitator eingefangen. Zu Beginn der Beobachtung bilden diese Pollen eine Kette. Bereits im ersten Bild wird die runde Form der bereits gequollenen Partikel deutlich. Die reflektierende Oberfläche lässt auf aufgenommenes Wasser auf der Oberfläche schließen. Während der folgenden Aufnahmen wird weiter Wasser



**Abbildung 7.7:** Oben: Eine Kette von 5 Pollen bei der Aktivierung als Wolkentropfen bei  $T = -19\text{ °C}$ ,  $S_{\text{Eis}} = 125\%$  ( $S_{\text{W}} = 104\%$ ). Aufgrund der Oberflächenspannung und der wachsenden Wassermenge verformt sich die Pollenkette und ein sphärischer Tropfen bildet sich. Unten: Die Steigung der DC-Kurven und damit die Wachstumsrate der Pollen stimmt gut mit denen eines flüssigen Tropfens überein und bestätigt die Annahme, dass die Pollen in flüssigem Wasser dispergiert sind. Eis würde unter vergleichbaren Bedingungen sehr viel schneller wachsen.

aufgenommen. Dadurch wird die mechanische Bindung zwischen den einzelnen Partikeln gelöst. Aufgrund der steigenden Oberflächenspannung der stetig wachsenden Wassermenge ist das Aggregat bestrebt eine Form minimaler Oberfläche zu bilden. Dadurch verschieben sich die Pollen und aus der Kette bildet sich ein eine sphärische Form. Bei  $t = 52\text{ s}$  verschiebt sich zuerst der, nun schon nahezu in der Wassermenge gelöste, äußerste linke Pollen der Kette nach innen und ihm folgen bei  $t = 120\text{ s}$  der rechte Äußere. Die ursprüngliche Pollenkette hat sich zu einem kompakten Aggregat deformiert und wächst als aktivierter Tropfen weiter. Die Struktur und auch die Tatsache der Umordnung des Pollenaggregats lässt darauf schließen, dass dieser Partikel bei einer Temperatur von  $-20\text{ °C}$  weiterhin flüssig bleibt. Gleichzeitig entspricht die Steigung der DC-Kurve in Abbildung 7.7 in etwa der eines vorher bei vergleichbarer Feuchte wachsenden flüssigen Wassertropfens.

In Abbildung 7.8 oben ist ein einzelner wachsender Pollen dargestellt. In diesem Lauf liegt die Eissättigung bei  $127\%$ . Aus den Fotos ist der Aggregatzustand des aufwachsenden Wassers nicht erkennbar. Berücksichtigt man jedoch die Steigung der DC Kurven so lässt sich ein Rückschluss auf diese Frage ziehen. Die DC Kurven des wachsenden Pollens sowie die eines danach bei vergleichbarer Feuchte gespeicherten Tropfens sind in Abbildung 7.8 b) dargestellt. Der Tropfen ist zu Beginn der Beobachtung flüssig, gefriert jedoch bei  $t = 96\text{ Sekunden}$ . Die Wachstumsrate und damit die Steigung der Spannungskurve des gefrorenen Tropfens ist höher als die des flüssigen aufgrund der gegenüber Wasser erheblich höheren Eisfeuchte. Der Tropfen ist mit seinem Radius von  $r_{\text{T}} = 38\text{ µm}$  größer als der Pollen mit  $r_{\text{P}} = 17\text{ µm}$ . Aufgrund der größeren Oberfläche ist die Massenzunahme auch bei großen Partikeln über die Zeit höher, entsprechend wird ein großer Partikel mit hoher Massenzunahme eine steilere DC-Kurve erzeugen. Vergleicht man jedoch die Steigung der Spannungskurve des Pollens mit der des flüssigen Tropfen, so ist



**Abbildung 7.8:** Einzelner wachsender Pollen bei  $T = -19\text{ °C}$ ,  $S_{\text{Eis}} = 127\%$ ,  $S_{\text{W}} = 106\%$ . Aus den Fotos ist nicht eindeutig erkennbar ob Wasser oder Eis auf dem Partikel wächst. Unten: DC Kurve des Pollens im Vergleich zu der eines bei  $t = 0\text{ s}$  flüssigen und  $t = 96\text{ s}$  gefrierenden Tropfens. Aufgrund der der Wachstumsrate proportionalen Steigung der DC-Kurven kann zwischen Wachstum von Wasser und Eis unterschieden werden.

die des größeren Tropfens erheblich flacher. Die Kurve des gefrorenen Tropfens hat im Gegensatz dazu einen der Spannungskurve des Pollen ähnlicheren Verlauf. Durch diesen signifikanten Unterschied der Wachstumsraten zwischen flüssigen und gefrorenen Partikel lässt sich damit auch der Aggregatzustand des wachsenden Pollens als gefroren bestimmen.

Eine Aussage über die Effizienz der verwendeten Haselnusspollen als Eiskeim (und auch deren bevorzugten Gefriermechanismus: Immersion oder Deposition), kann jedoch aufgrund der stichprobenhaften Untersuchung nicht gemacht werden. Hierfür müssten umfangreichere Messungen durchgeführt werden. Jedoch hat der Levitatoraufbau das Potential dieser Fragestellung auf den Grund zu gehen.

#### 7.1.4 Wachstum gefrorener Wassertropfen

Eine wesentliche Fragestellung die zur Evaluierung dieses hier vorgestellten neuen Experiments eines elektrodynamischen Speichers mit regelbarer Feuchte dienen sollte, war die nach dem Wachstumsverhalten von Eispartikeln. Es sollte überprüft werden inwieweit mit dieser Apparatur atmosphärisch vergleichbare Partikel erzeugt werden konnten.

Um das Wachstum von Eispartikeln zu beobachten, ist ein Startpartikel als Substrat für das aufwachsende Eis die Grundvoraussetzung. Dieses Substrat muss als effizienter Depositionskeim die Nukleation von Eis aus der Gasphase ermöglichen. Das heißt die Oberfläche muss unter anderem mit einer eisähnlichen Kristallstruktur sowohl die Anlagerung von Wassermolekülen als auch deren Einbindung in das Eis spezifische Kristallgitter begünstigen. Es ist daher naheliegend Eis selbst als Substrat für aufwachsendes Eis zu nutzen.

Eine einfache Möglichkeit diesen Startpartikel aus Eis in den Levitator einzubringen ist das Gefrieren gespeicherter Wassertropfen. Da reine Wassertropfen atmosphärenrelevanter Größe erst bei sehr tiefen Temperaturen ( $-36\text{ °C}$ ) gefriert, aber der atmosphärisch interessante Bereich für

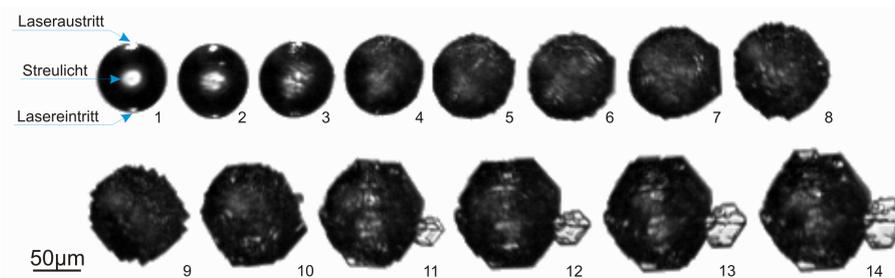
Eiskristallwachstum ab 0 °C beginnt, wurde Illit- und Bakteriensuspensionen verwendet. Das heißt, reinem Wasser wurden gezielt kleine Mengen an heterogenen Eiskeimen zugefügt, welche Immersionsgefrieren der gespeicherten Tropfen bei höheren Temperaturen auslösten (vergleiche dazu Tabelle 7.1).

Substanz	Größe	Temperatur
Illit	< 450 nm	-20 °C
Pseudomonas syringae (Bruchstücke)	< 450 nm	-14 °C
Bakterie 34P72	1-2 µm	-4,5 °C

Tabelle 7.1: Immersionskeime. Die Illit- und Pseudomonassuspensionen wurden vor der Injektion in den Levitator durch einen Filter geleitet, so dass nur Bruchstücke der Partikel kleiner als der Porendurchmesser von 450 nm des Filters verwendet wurden. Die Suspension des Bakterienstammes 34P72 wurde ungefiltert verwendet und die Partikelgröße aus Mikroskopbildern bestimmt.

Um Ansammlungen mehrerer heterogener Nukleationskeime pro Tropfen zu vermeiden, wurde die Verdünnung der Suspension so gewählt, dass statistisch jeder zweite Tropfen einen heterogenen Keim enthält. Die damit einhergehende Erzeugung nichtgefrierender Tropfen hatte den zusätzlichen Vorteil, dass während des Experimentes durch Messung der Größenänderung der nicht gefrorenen flüssigen Wassertropfen die Feuchte innerhalb des Levitators bestimmt werden konnte.

Im Folgenden werden einige Beispiele wachsender gefrorener Wassertropfen gezeigt, um die Charakteristik dieses Eiswachstums darzustellen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in Abschnitt 7.3.1 zusammengefasst.



**Abbildung 7.9:** Zeitreihe eines gefrorenen Tropfens auf dem Eis aus der Gasphase wächst. Der in Bild 1 noch flüssige Tropfen ist nach 30 Sekunden gefroren und wird danach noch weiter 6 Minuten beobachtet. Dabei beträgt der zeitliche Abstand zwischen 2 Bildern 30 Sekunden. Nach 4 Minuten und einem Radiuszuwachs von 36 % sind erste definierte plättchenförmige Kristallstrukturen erkennbar. Auf einer Störstelle bildet sich zwischen der Aufnahme 10 und 11 eine Plättchenstruktur die von der Oberfläche in den Raum wächst.  $T = -20\text{ °C}$   
 $S_W = 97\% S_{Eis} = 117,9\%$

Um den Wachstumsverlauf eines gefrierenden Tropfens zu veranschaulichen ist in Abbildung 7.9 eine Zeitreihe eines bei -20 °C und 97 % Wassersättigung wachsenden Eispartikels dargestellt. Bild (1) zeigt den noch flüssigen, Bild (2) den nahezu sphärisch gefrorenen Tropfen. Eine leichte Deformation ist erkennbar, jedoch keine ausgeprägte Nasenbildung (vergleiche Abbildung 7.10). Im Zentrum des gefrorenen Tropfens ist ähnlich wie bei flüssigen Tropfen ein heller Streulicht-

## 7. ERGEBNISSE

---

fleck zu erkennen. Im Gegensatz zu einem flüssigen Partikel ziehen sich feine waagerechte Linien (Risse oder Gasbläschen) durch diesen hellen Bereich. Ebenfalls ist der Ein- und Austrittsreflex des Lasers gut zu erkennen. Diese Streueigenschaften des Partikels lassen auf wenig innere Struktur sowie eine glatte, wenig streuende Oberfläche schließen. Bereits 30 Sekunden später (Bild(3)) ist der helle Bereich im Zentrum getrübt und der Eintrittsreflex des Laser kaum noch sichtbar. Das aufwachsende Eis bildet eine raue Schicht, welche das Partikelstreulicht stört, so dass in Bild (4) 60 Sekunden nach Gefrieren der Partikel nur noch schwach diffus Licht streut. 120 Sekunden nach dem Gefrieren (Bild(6)) beginnen sich an der rechten Seite des Partikels Strukturen mit erkennbaren Facetten auszubilden die im Folgenden weiterwachsen. In Bild 8 sind bereits deutliche Stufen erkennbar. Die Morphologie der wachsenden Strukturen ist aufgrund ihrer geringen räumlichen Ausdehnung noch nicht eindeutig zu erkennen. Jedoch lässt sich aber aufgrund der niedrigen Höhe und der im Verhältnis dazu hohen lateralen Ausdehnung der Stufen auf ein Plättchenwachstum schließen.

In der Zeit zwischen Bild (10) und (11) hat sich auf der Partikeloberfläche eine Störstelle gebildet an der ein Plättchen in einem Winkel von der Oberfläche in den Raum wächst. Diese Störstelle kann ein Fehler im wachsenden Kristall sein oder ein Fremdkörper der die Ausbildung der sich ausdehnenden Kristallstufe stört. Ebenso könnte der Tropfen ein Eispartikel aus dem Levitator eingesammelt habe, der aufgrund einer anderen Orientierung seiner Kristallflächen bevorzugt wächst. Es ist nicht eindeutig wodurch diese Störstellen entstehen, jedoch konnten sie bei verschiedenen Partikeln beobachtet werden.

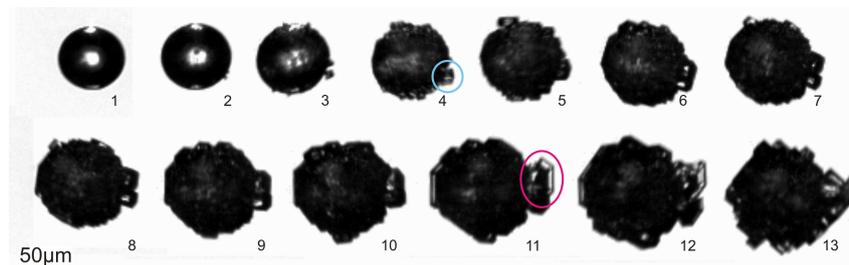
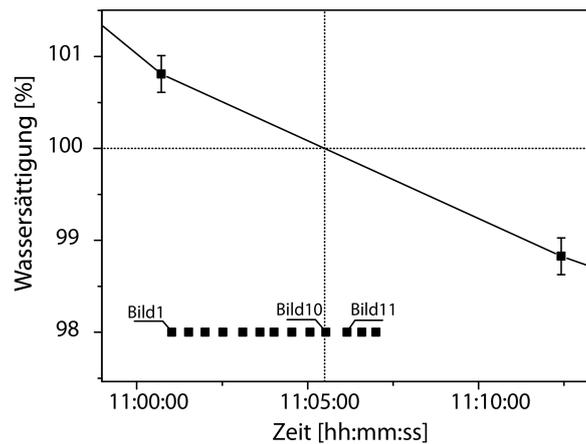


**Abbildung 7.10:** Wachstum eines gefrorenen Wassertropfens mit Startdurchmesser von  $82\ \mu\text{m}$  über 16 Minuten bei einer Wassersättigung von 92,9% (Eissättigung 114%) und einer Temperatur von  $-21\ ^\circ\text{C}$ . Die Fotos sind in einem zeitlichen Abstand von 2 Minuten aufgenommen worden.

Die oben in Abbildung 7.9 gezeigten nahezu sphärisch gefroren Tropfen haben im nachfolgenden Wachstum gleichmäßig über die Oberfläche Eis angelagert. Dadurch bildeten diese Partikel während der Beobachtung eine kompakte sphärische Form aus. Tropfen gefrieren jedoch nicht immer sphärisch, sondern können wie in Abbildung 7.10 Nasen ausbilden. Diese Deformationen entstehen, nach dem ersten Gefrieren wenn der Tropfen von außen nach innen durchfriert. Dabei entsteht außen eine feste Eishülle während innen noch flüssiges Wasser existiert. Beim Gefrieren des Restwassers erhöht sich aufgrund der Volumenausdehnung des Eises der Druck, welcher Deformationen wie Nasen oder Beulen hervorrufen kann. Diese Deformationen bilden sich bevorzugt entlang der c-Achse des Eiskristalls [Takahashi, 1976].

Beobachtungen während dieser Arbeit haben gezeigt, dass sich auf Nasen wie in Abbildung 7.10 bevorzugt einzelne Eiskristalle ausbilden. Der Tropfen ist mit einer  $14\ \mu\text{m}$  langen kegelförmigen Nase gefroren, diese lagert bevorzugt Wassermoleküle an der exponierten Spitze an. Dabei erfolgt das Wachstum vermehrt an den Seitenflächen als an der Spitze, so dass sich nach 2 Minuten aus der ursprünglich kegelartigen Form eine säulenartige Struktur gebildet hat. Diese wächst in Folge der weiteren Anlagerung an den Seitenflächen als Plättchen weiter. In Bild 3 und 4 sind bereits deutlich die Facetten des Plättchens erkennbar, während der restliche

Tropfen weiterhin sphärisch kompakt erscheint. Erst ab Bild 5 ist auch die Plättchenstruktur des wachsenden Eises auf der Tropfenoberfläche zu erkennen. Im weiteren Wachstum wird die Kristallstruktur auf der Tropfenoberfläche deutlicher, jedoch bleibt der strukturelle Unterschied zwischen den Kristallen die auf der Tropfenoberfläche und der Nase gewachsen sind bestehen. Aufgrund der stärkeren Exposition in die eisübersättigte Umgebung sammeln die Eiskristalle die sich auf der Nase gebildet haben vermehrt Wassermoleküle und wachsen dadurch stärker. Gleichzeitig haben die einzelnen, nahezu frei stehenden Plättchen im Gegensatz zu den Stufen auf der Tropfenoberfläche keine benachbarten Kristalle die um Wassermoleküle konkurrieren.



**Abbildung 7.11:** Wachstum eines Tropfen über 6 Minuten bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  und langsam sinkender Wasserfeuchte. Oben: Die Feuchtebestimmung vor diesem Partikel ergab eine Wassersättigung von  $100,8\%$  am Ende der Messung war die Sättigung auf  $98,8\%$  abgesunken. Unten: Ab Bild 4 sind auf der rechten Tropfenhälfte Prismen (blau markiert) erkennbar. Diese wachsen während der nächsten 3,5 Minuten, bis sich ab Bild 11 bevorzugt Plättchen (rot markiert) ausbilden. Die Morphologie der Eiskristalle reagiert sehr empfindlich auf die sinkende Wassersättigung (vergleiche Abbildung 4.15 Morphologiediagramm)

Dass die Morphologie von wachsenden Eiskristallen sehr empfindlich auf die Umgebungsfeuchte reagiert ist in Abbildung 7.11 deutlich. Hier wurde ein Partikel beobachtet, der bei einer Temperatur von  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  und eine Wassersättigung von  $100,8\%$  im Levitator gefroren ist. Während den 6 Minuten Beobachtungszeit nimmt die Sättigung innerhalb des Speichers langsam ab (siehe Abbildung 7.11 oben). Auf den Fotos in Abbildung 7.11 unten kann die Entwicklung der unterschiedlichen Eismorphologie oberhalb und unterhalb der Wassersättigung verfolgt werden. Auf Bild 2 ist auf dem rechten unteren Viertel des gefrorenen Tropfen ein kleines Eispartikel sichtbar, welches als Splitter von der beheizten Elektrodenoberfläche von dem gefrorenen Tropfen eingefangen wurde. An dieser Stelle und auch auf der oberen Hälfte des Tropfens beginnt das

## 7. ERGEBNISSE

---

Wachstum von Prismen. Zu diesem Zeitpunkt befindet sich der Partikel in leicht wasserübersättigter Umgebung. Die Umgebungsfeuchte nimmt ab, bis sie zu einer Zeit zwischen Bild 10 und 11 wasseruntersättigt ist. In Bild 11 wird das Sinken der Feuchte auch in der Änderung des Kristallwachstums deutlich. Am Ende des Prismas hat sich eine dünne hochtransparente Eisstruktur gebildet die als Plättchen weiterwächst.

Anhand der in Abbildung 7.11 dargestellten Zeitreihe ist zu sehen, dass die Messdauer von 5-10 Minuten bis eine eindeutige Kristallstruktur erkennbar ist recht lang im Vergleich zur zeitlichen Stabilität der Feuchte innerhalb des Levitators ist. Die Zeit, die ein gespeicherter Partikel zur Ausbildung einer eindeutig erkennbaren Kristallstruktur an der Oberfläche benötigt, hängt neben der Feuchte von der Anzahl der aktiv wachsenden Stellen und der Größe der Oberfläche ab.

Die in dieser Arbeit untersuchten gefrorenen Tropfen wachsen als raue Partikel, die erst nach einiger Zeit (3-4 Minuten) sowohl regelmäßige als auch unregelmäßige Stufen ausbilden. Dies entspricht den Beobachtungen, die [Takahashi and Mori \[2006\]](#) bereits beschrieben haben. Bei Eis das unter  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf gefrorenen Silberiodidsuspensionströpfchen gewachsen war bildete bei ihren Messungen wie in Abbildung 7.12 dargestellt ebenfalls Stufen aus. Aufgrund der vielen



**Abbildung 7.12:** Eispartikel die aus gefrorenen Wassertropfen entstanden sind. Dabei haben sich unregelmäßige Stufen auf ihrer Oberfläche gebildet. Links  $-31\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Mitte  $-33,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Rechts  $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$  Skala:  $50\text{ }\mu\text{m}$  (nach [Takahashi and Mori \[2006\]](#))

Stufen auf der Partikeloberfläche existieren viele um Wassermoleküle konkurrierende Facetten, die sich dadurch im Wachstum behindern.

Gleichzeitig muss ein Mindestvolumen aufgebaut werden, um eine makroskopische Struktur erkennen zu können. Da die aktiven Stellen über die gesamte Oberfläche verteilt sind wird über die gesamte Oberfläche Volumen aufgebaut, sodass über die Größe der Oberfläche die Wachstumszeit bestimmt wird, bis eine makroskopische Struktur erkennbar wird.

Für einen Tropfen folgt die Radiusänderung über die Zeit einer Wurzelfunktion. Das heißt kleine Tropfen wachsen schneller im Radius als große. Damit wird bei kleinen Tropfen auch schneller das Volumen einer makroskopischen Struktur über die Oberfläche aufgebaut wird als bei großen. Mit kleineren Tropfen als Substrat könnte die Wachstumszeit erheblich verringert werden. Jedoch stößt man hier zum einen an experimentelle Grenzen der Tropfendosierung, da diese nur geringe Variation der Tropfengrößen ermöglicht. Gleichzeitig muss noch immer Eis über die gesamte Tropfenoberfläche aufgebaut werden um eine makroskopische Struktur zu bilden. Damit stellt sich die Forderung nach einem alternativen Substrat. Im Idealfall sollte sich auf dessen Oberfläche nur an einer aktiven Stelle Eis direkt als Einkristall anlagern um die Zeit zu verkürzen, bis eine makroskopische Struktur im verwendeten Aufbau beobachtet werden kann.

Diese Forderung erfüllen heterogene Eiskeime, die auch bei hohen Temperaturen als Depositionskeime wirksam sind. Aufgrund der langjährigen Erforschung und des Einsatzes bei der Wolkenmanipulation in der Atmosphäre (vergleiche Abschnitt 4.1.1) wurde in den folgenden Experimenten mit Silberiodid als Substrat gearbeitet.

### 7.1.5 Depositionsgefrieren auf Silberiodid (AgI)

Der folgende Abschnitt beschreibt das Eiwachstum auf Silberiodidpartikel. Die Partikel variierten sowohl in der Form und in der Größe, so wurden sphärische Partikel mit einem Durchmesser  $5\ \mu\text{m}$  als Kleinste und kettenförmige Aggregate mit  $33\ \mu\text{m}$  Länge und  $10\ \mu\text{m}$  Durchmesser als Größte beobachtet. In den Levitator eingebracht wurden die Silberiodidkristalle über einen elektrostatisch geladenen Glasstab. Diese Methode zur Einbringung fester Partikel in den Levitator besitzt einige Nachteile. Die Partikel sind nur schwach geladen und werden mehrere Partikel gleichzeitig eingefangen. Es ist möglich durch Variation der Levitatorparameter die Mehrzahl der Partikel in instabile Bereiche zu bringen so dass diese den Levitator verlassen und ein einzelner Partikel abgetrennt und weiter beobachtet werden kann. Während dieser Prozedur nimmt der Partikel jedoch bereits Wasser auf, so dass der Beobachtungszeitraum des Wachstumsprozess bei einem eisbedeckten Partikel beginnt.

Aufgrund der schwachen Ladung erreicht das  $q/m$  Verhältnis beim Anwachsen des Partikels früher Werte die die Grenze des Regelungsbereichs der Levitatorparameter erreichen und das Speichern dieser Partikel nur bis zu einer bestimmten Größe erlauben.

Der eindeutige Vorteil gegenüber gefrorenen Tropfen bei der Verwendung von Silberiodidpartikeln liegt in der kurzen notwendigen Beobachtungszeit. Durch die kleine Oberfläche und gleichzeitig der im Vergleich zu einer Eisoberfläche geringeren Flächendichte der aktiven Stellen bei Silberiodidpartikeln zwischen  $3\ \mu\text{m}$  und  $25\ \mu\text{m}$  in der längsten Ausdehnung bildeten sich Eiseinkristalle an wenigen, in einigen Fällen nur an einem Punkt. Dadurch lag die Beobachtungszeit bis eine makroskopische Struktur erkennbar war zwischen 30 und 100 Sekunden. Damit war auch bei Feuchtebedingungen, die sich während des Messtages langsam änderten der Beobachtungszeitraum kurz genug um in dieser Zeit in einer quasi feuchtestabilen Umgebung das Wachstum zu beobachten. An den nachfolgenden Beispielen soll das Depositionsgefrieren an verwendeten Silberiodidpartikel auch im Vergleich zu den Untersuchungen mit gefrorenen Tropfen beschrieben werden.



**Abbildung 7.13:** Ein  $8,5\ \mu\text{m}$  langes AgI Partikel wächst bei einer Wassersättigung von  $90,5\ \%$  und einer Temperatur von  $-23,9\ ^\circ\text{C}$  über 74 Sekunden. Der zeitliche Abstand zwischen zwei Bildern beträgt 4 Sekunden. Entsprechend der Temperatur und Feuchte wird das Wachstum der Basalfläche des Eiskristalls bevorzugt und ein Plättchen entsteht. Dabei schließt das wachsende Eis den ursprünglichen Substratpartikel komplett ein.

In Abbildung 7.13 ist die Zeitreihe eines wachsenden Silberiodidpartikels dargestellt. Der  $8,5\ \mu\text{m}$  lange Partikel wurde bei einer Temperatur von  $23,9\ ^\circ\text{C}$  und einer Wassersättigung von  $90,5\ \%$  über 74 Sekunden lang beobachtet. In diesem Fall wächst ein Einkristall der den AgI Partikel

## 7. ERGEBNISSE

---

komplett einschließt. Im Gegensatz zum den polykristallin wachsenden Tropfen, hat der hier wachsende Einkristall keine konkurrierenden Kristalle, so dass im Vergleich zu den gefrorenen Tropfen schon nach wenigen Sekunden die makroskopische Struktur erkennbar wird. Das Wachstum als Plättchen entspricht dem in der Literatur beschriebenen Verhalten bei den entsprechenden Feuchte- und Temperaturbedingungen.

Nennenswert ist die mehrfache Drehung des Partikels während der Beobachtung. Wie schon bei den gefrorenen Wassertropfen beobachtet drehen sich auch die auf Agl wachsenden Eiskristalle aufgrund von Asymmetrien im Ladungsschwerpunkt. Diese werden entweder durch die asymmetrischen Silberiodidpartikel, oder durch asymmetrisch wachsende Eiskristalle verursacht. Durch die Drehungen können während des Wachstums die Partikel von verschiedenen Seiten beobachtet werden, so dass im Vergleich zu Untersuchungen von gefrorenen Tropfen zum einen die Morphologie leichter kategorisiert und auch die Größe aus den Fotos einfacher bestimmt werden konnte. Für den Partikel in Abbildung 7.13 konnte nach einer Beobachtungszeit von 26 Sekunden ein Durchmesser von  $16\ \mu\text{m}$  und eine Höhe von  $8\ \mu\text{m}$  bestimmt werden. Das entspricht einem Massenzuwachs von  $1,2\ \text{ng}$  und einer Wachstumsrate von  $(0,036 \pm 0,003)\ \text{ng/s}$ . Ebenfalls können die Wachstumsraten der Basal-  $v_B$  und der Prismenfläche  $v_P$  bestimmt werden. Hier ergaben sich Werte von  $v_B = (56 \pm 11)\ \text{nm/s}$  und  $v_P = (76 \pm 2)\ \text{nm/s}$ . Die Fehler der Massen-, als auch der Flächenwachstumsrate ergeben sich aus der Unsicherheit in der Größenbestimmung aus den Fotos.

Alternativ ist es möglich, die Wachstumsrate aus dem Anstieg der DC-Kurve zu bestimmen, jedoch nur, wenn das Entladen der Partikel ausgeschlossen werden kann. Für den Partikel in Abbildung 7.13 ergab sich mit der Auswertemethode eine Massenwachstumsrate von  $(0,040 \pm 0,009)\ \text{ng/s}$ . Dieser Wert stimmt innerhalb des Fehlers mit dem aus den Fotos bestimmten Wert überein. Der hier angegebene Fehler kommt im Wesentlichen durch die Unsicherheit in der fotografischen Bestimmung der Anfangsmasse  $m_0$  des Silberiodidpartikel zustande. Beim Depositionsgefrieren bildet sich Eis an den aktiven Stellen. Die Anzahldichte dieser Stellen auf der Oberfläche eines Partikels hängt dabei von dem Material, der Temperatur und der Eisübersättigung ab. Im Allgemeinen gilt jedoch, je größer die Oberfläche umso höher ist die Wahrscheinlichkeit auf eine oder mehrere eisaktive Stellen. Auf dem in Abbildung 7.13 untersuchten Silberiodidpartikel ist ein einzelner Einkristall gewachsen, ein Substratpartikel auf dem zwei Prismen wachsen ist in Abbildung 7.14 dargestellt.

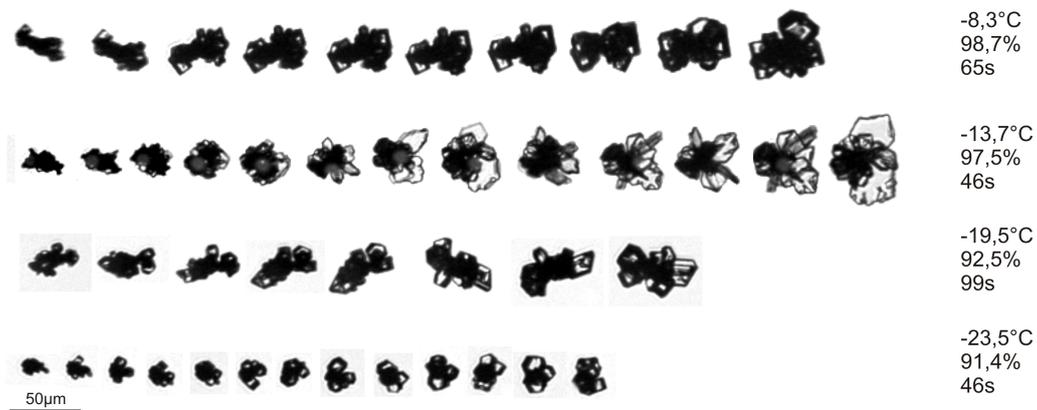


**Abbildung 7.14:** Auf einem Agl Partikel bilden sich bei  $-9\ ^\circ\text{C}$  und einer Wassersättigung von  $96,8\%$  an zwei eisaktiven Stellen Prismen. Aufgrund der unterschiedlichen räumlichen Orientierung der eisaktiven Stellen sind auch die  $c$ -Achsen von Prisma 1 und 2 zueinander verkippt.

Hier haben sich bei einer Temperatur von  $-9\ ^\circ\text{C}$  und einer Wassersättigung von  $96,8\%$  an zwei eisaktiven Stellen Prismen gebildet die im Folgenden mit 1 und 2 benannt werden (siehe Abbildung). Die  $c$ -Achsen beider Kristalle sind leicht zueinander verkippt, so dass die Ausrichtung der Kristallflächen beider Prismen ein unabhängiges Wachstum beider Prismen begünstigt. Prisma 2 beginnt etwa 10 Sekunden später zu wachsen als Prisma 1, gleichzeitig inkorporiert 2 einen

größeren AgI-Anteil. Dadurch hat Prisma 2 nach einer Beobachtungszeit von 135 Sekunden einen geringeren absoluten Massenzuwachs und aufgrund des eingebauten Silberiodids ein geringfügig größeres Aspektverhältnis.

Die Substratpartikel der Eiskristalle in Abbildung 7.13 und 7.14 haben zur Bildung von einem einzelnen Plättchen und zwei zusammengesetzten Prismen geführt. Doch die bei dieser Arbeit verwendeten AgI-Partikel hatten aufgrund ihrer Größe mitunter mehr als ein beziehungsweise zwei aktive Stellen, so dass ein Großteil der untersuchten Eiskristalle aus mehreren Einkristallen gebildet wurde. In vier Zeitreihen in Abbildung 7.15 sind für die vier untersuchten Temperaturbereiche exemplarische Beispiele komplexer Kristallstrukturen dargestellt.



**Abbildung 7.15:** Die Anzahl eisaktiver Stellen ist auch eine Funktion der Oberfläche. Es zeigt sich, dass auf großen Substratpartikeln an mehreren Stellen Eiskristalle unabhängig voneinander bilden und dadurch komplexe Eispartikel entstehen.

Alle Kristalle wachsen auf vergleichsweise großen Silberiodidpartikel. Die längste Ausdehnung der Startpartikel bei  $-8,3^{\circ}\text{C}$ ,  $-13,7^{\circ}\text{C}$  und  $19,5^{\circ}\text{C}$  liegt bei  $32,1\mu\text{m}$ ,  $27,6\mu\text{m}$  und  $31,9\mu\text{m}$  und damit gehören diese zu den größten verwendeten Partikeln. Es handelt sich hier zumeist um Aggregate kleinerer Silberiodidpartikel. Bei  $-23,5^{\circ}\text{C}$  wird hier ein Startpartikel mit einer Länge von  $20,4\mu\text{m}$  gezeigt. Auch hier bildet sich ein aus drei bis vier Einkristallen zusammengesetzter Partikel. Für die vier unterschiedlichen Temperaturen wird in der Ausbildung der Kristalle bereits die Temperaturabhängigkeit der Morphologie deutlich. Bei  $-8,3^{\circ}\text{C}$  haben sich unter anderem ein Prisma und dicke Plättchen gebildet. Bei ähnlicher Feuchte und  $-13,7^{\circ}\text{C}$  sind die Strukturen dagegen sehr viel dünner und großflächiger. Hier wachsen dünne, teilweise strukturierte Plättchen. Bei noch tieferen Temperaturen und niedrigerer Sättigung bilden sich wieder kompaktere dicke Plättchen.

Eine eindeutige Kategorisierung hinsichtlich der Morphologie wird für diese komplexen Eiskristalle mitunter schwierig, da an einigen Partikeln wie in Abbildung 7.15 obere Zeitreihe, sowohl Plättchen als auch Prismen wachsen. Aufgrund der Orientierung zur Kamera werden Kristalle verkippt und besonders die Unterscheidung zwischen Prismen und dicken Plättchen im Übergangsbereich zwischen beiden Kristallformen wird fehlerhaft. Gleichzeitig wird eine direkte Größenbestimmung aus dem Foto unmöglich, da aufgrund der Komplexität der Kristalle nicht alle Kristallkanten sichtbar sind. Für diese Partikel kann hinsichtlich der Massenbestimmung nur eine Analyse der DC-Spannung erfolgen.

## 7.2 Einfluss von Feuchte und Temperatur auf die Morphologie

Das Wachstum und die dabei entstehende Form von Eiskristallen hängt davon ab, auf welcher Fläche der hexagonalen Kristalle bevorzugt Eis wächst. Das Wachstum beschreibt hier die laterale Verschiebung der Kristallfacette entlang der Kristallachse. Ein säulenartige Struktur bildet sich aus, wenn das Wachstum auf den Basalflächen begünstigt wird. Lagert der Kristall stärker Moleküle auf den Prismenflächen an, bildet sich ein Plättchen. Die Ausbildung der verschiedenen Kristallformen wird als Morphologie bezeichnet und hat eine starke Abhängigkeit von Temperatur und Feuchte.

### 7.2.1 Eiswachstum auf gefrorenen Tropfen

In diesem Abschnitt soll das beobachtete Eiskristallwachstum auf gefrorenen Tropfen in Abhängigkeit von der Feuchte im Temperaturbereich zwischen  $-20\text{ °C}$  und  $-22\text{ °C}$  dargestellt werden. Diese Ergebnisse zeigen aufgrund der geringen Anzahl an untersuchten Tropfen nur ein qualitatives Bild der Varianz der Eiskristallmorphologie. Ein quantitative Aussage wird sich erst durch die Ergebnisse der Untersuchungen mit Silberiodidpartikel (Abschnitt 7.2.2) treffen lassen. In den nachfolgenden Bilderreihen in Abbildung 7.16 sind exemplarisch die Zeitreihen von wachsenden gefrorenen Tropfen bei  $-20\text{ °C}$  und vier verschiedenen Wassersättigungen dargestellt. Die dargestellten Tropfen bilden eine repräsentative Auswahl des bei diesen Parametern beobachteten Kristallwachstums.

In Zeitreihe A wächst ein Tropfen mit einem mittleren Radius von  $r = 41\text{ }\mu\text{m}$  über 5 Minuten und 30 Sekunden in einer Wassersättigung von 109,5%. In diesem Temperatur- und Feuchteregim, wird das Wachstum der Basalfläche begünstigt und das Eis wächst säulenförmig. Dies ist auch in der Zeitreihe 1 ab Bild 4 in der Bildung einer Säule auf der im Bild rechten Tropfenseite beobachtbar. Ab Bild 8 wächst eine weitere Säule auf der Partikeloberfläche links im Bild.

Der in der folgenden Zeitreihe B dargestellte Tropfen wächst bei gleicher Temperatur und einer leicht wasseruntersättigten Umgebung von 99,2% Feuchte. Bis Bild 4 wächst der Partikel über 2 Minuten gleichförmig sphärisch, nur die exponierte Nase lagert an der Spitze in höher geordneter Struktur Eis an, so dass auf die Kegelform eine säulenartige Struktur aufwächst. Dabei verbreitert sich die Spitze der Nase stärker zugunsten des Längenwachstums, so dass auf plättchenförmiges Wachstum geschlossen werden kann. Aber erst durch die Bildung von Plättchen die ab Bild 5 auf der Oberfläche erkennbar sind und im Folgenden weiter wachsen kann diese Vermutung bestätigt werden. Während des folgenden Wachstums bildet sich auf der im Bild rechten Partikelseite ein höher strukturierter Kristall (Bild 10). Hier wachsen strukturierte Plättchen.

Der folgende Tropfen ( $T = -20\text{ °C}$ ,  $S_w = 98,8\%$ ,  $S_{\text{eis}} = 120,4\%$ ) in Reihe C zeigt im Anfangsstadium des Wachstums während den ersten 2 Minuten (Bild (1)-(4)) ein vergleichbares Wachstum wie in der vorhergehenden Zeitreihe gezeigt. Die Tropfenoberfläche wächst rau und die kegelförmige Deformation wächst zu einer säulenartigen Struktur. Während des weiteren Wachstums bilden sich an exponierten Stellen dünne Plättchen. Bemerkenswert ist dabei die rosettenförmige Anordnung der Plättchen am Ende der Deformation ab Bild 5. Durch starke Begünstigung des Prismenflächenwachstums bilden sich dünne, großflächige Strukturen, wie im

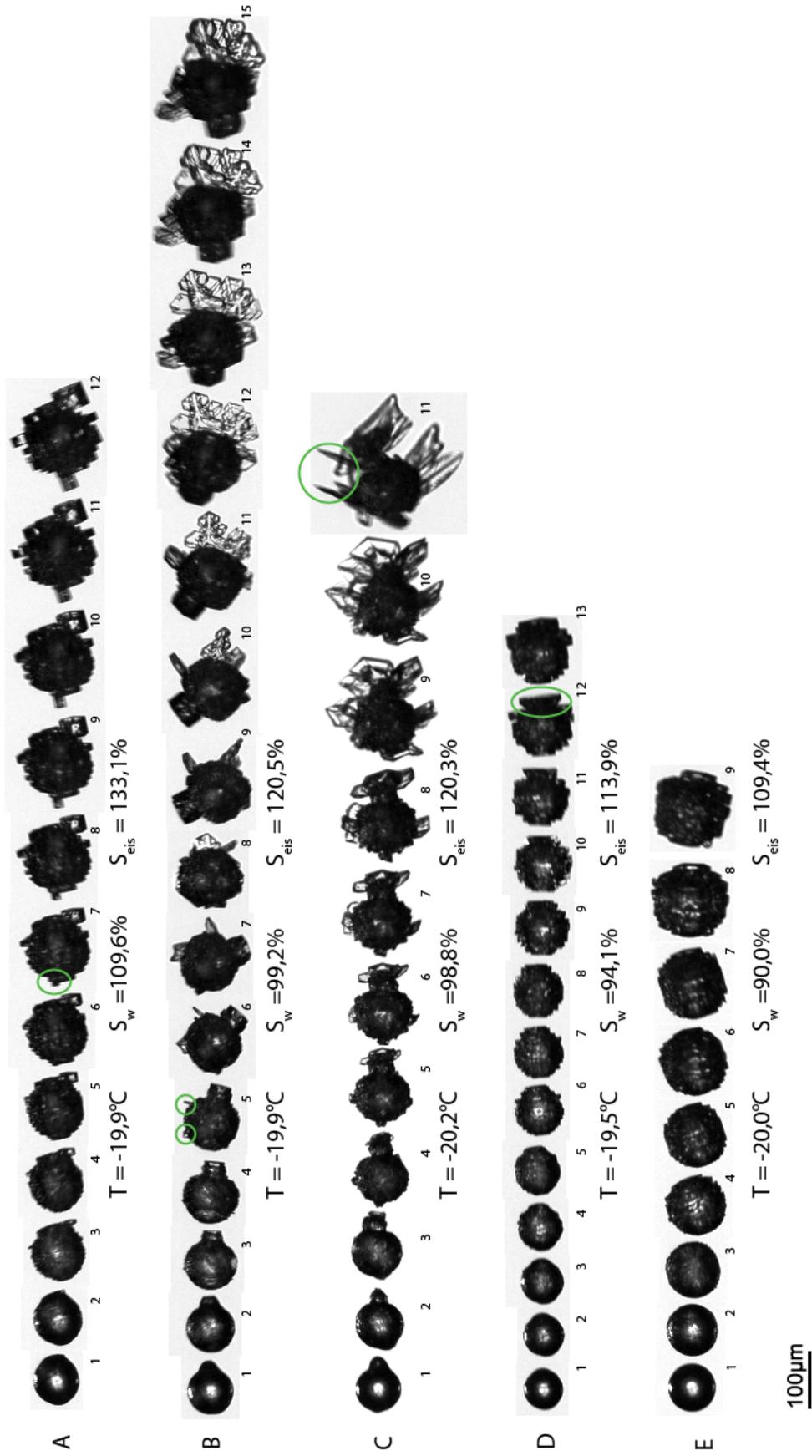


Abbildung 7.16: Wachstumsreihen für Eispartikel die aus gefrorenen Tropfen wachsen. Zeit zwischen die Fotos 30s.

letzten Bild durch die Sicht auf die Prismenfläche gut erkennbar ist. Auf Bild 10 sind auf den transparenten Plättchen symmetrische Strukturen erkennbar, die von den Kristallecken zum Zentrum verlaufen. Diese Linien deuten darauf hin, dass die Oberfläche der Plättchen nicht eben, sondern regelmäßig strukturiert wächst. Bei Feuchten nahe der Wassersättigung ist dieses Wachstum bei Temperaturen um  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  typisch.

Die nächste Zeitreihe (D) zeigt das Eiswachstum bei  $-19,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  und einer Wassersättigung von 94,1%. Nach 3 Minuten Wachstum zeigen sich in Bild 6 erste stufenförmige Strukturen, die auf Plättchenwachstum schließen lassen. Im Gegensatz zu Zeitreihe 2 wird das Wachstum der Basalfläche stärker begünstigt, wobei weiterhin das Prismenflächenwachstum dominiert. Dadurch entwickeln sich die Eiskristalle auf dem gefrorenen Tropfen zu Plättchen, doch durch das im Vergleich zu Bildreihe 2 stärkere Wachstum auf der Basalfläche bilden sich dickere Plättchen aus. Bei dieser Zeitreihe ist die in Bild 12 grün markierte konische Struktur zu erwähnen. Hier wachsen parallel ausgerichtete Plättchen auf zwei Ebenen mit einem Abstand von  $25\text{ }\mu\text{m}$ . Ein Plättchen wächst am Ende der Deformation die sich beim Gefrieren gebildet hat. Dabei bildet die nach außen gewölbte Eisbeule eine Art Sockel auf dem das Plättchen wächst. Mit der Zeit hat sich auf der Tropfenoberfläche ein Plättchen in paralleler Ausrichtung dazu um den Sockel herum gebildet. Diese beiden Plättchen konkurrieren um Wassermoleküle. Die Kristallflächen des Sockels zwischen den Plättchen hingegen werden beim Wachstum nicht begünstigt. Dadurch dass die Plättchen stärker in radialer Ausdehnung wachsen als in der Höhe, bildet sich die konische Struktur des Sockels aus.

Die untere Zeitreihe E ist bei einer Wassersättigung von 90,0% und  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , es ist hier zu Zeitreihe 4 kein signifikanter morphologischer Unterschied zu erkennen. Ab Bild 5 sind treppenartige Strukturen zu erkennen, die durch plättchenförmiges Wachstum entstehen. Die auf gefrorenen Tropfen gewachsenen Kristalle die während dieser Arbeit untersucht wurden, entsprechen in ihrer Morphologie gut dem in der Literatur beschriebenen Verhalten. Dabei konnte ein direkter Einfluss des elektrodynamischen Levitators und dem vorherrschenden elektrischen Feld nicht beobachtet werden.

Grundsätzlich lässt sich sagen, dass sphärisch gefrorene Wassertropfen mit einer rauen, nicht kategorisierbaren Oberfläche wachsen. Es bilden sich unregelmäßige Stufen aus, wie auch [Takahashi and Mori \[2006\]](#) bei Temperaturen unter  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  beobachtet haben. Eiskristallwachstum in Form sogenannter Droxtals wie bei [Takahashi and Mori](#) oder [Gonda and Yamazaki \[1978\]](#) beschrieben, konnte nicht beobachtet werden.

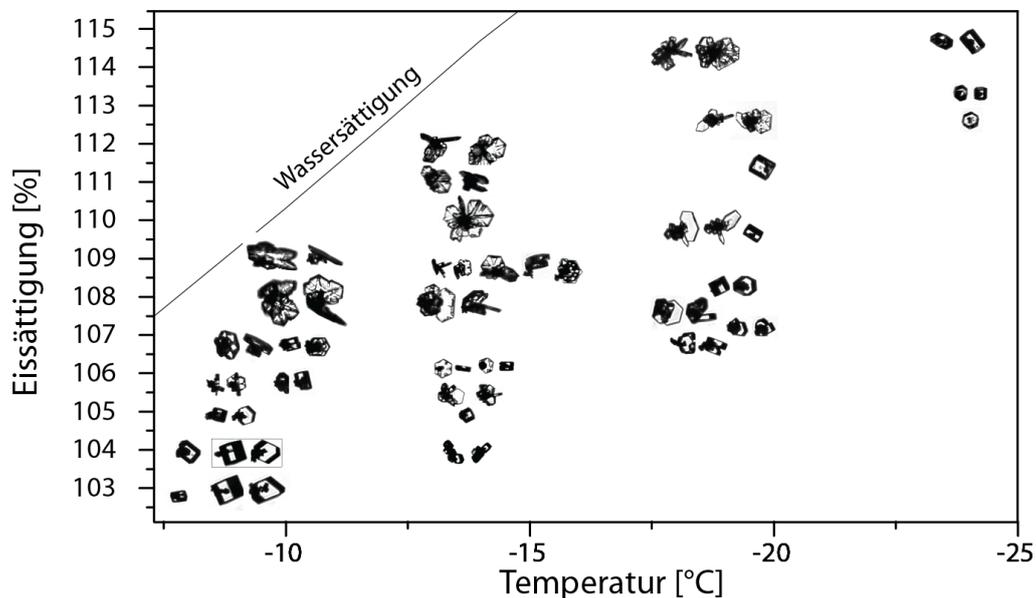
Auf gefrorene Tropfen, die nahe Wassersättigung oder im wasserübersättigten Bereich gewachsen sind, bildeten sich exponierte, den äußeren Bedingungen entsprechend einzelne Eisplättchen oder Säulen. Diese bildeten sich vorzugsweise an Erhebungen der sphärischen Eisoberfläche, zum Beispiel an Deformationen oder eingesammelten Eispartikeln. Die Ursache dafür kann die Exponiertheit dieser Erhebungen in den Raum sein. Auf einer kleineren Oberfläche mit einem Fluss von Wassermolekülen von mehreren Seiten bilden sich schneller ausgedehntere makroskopische Strukturen. Gleichzeitig kann durch eine andere kristallografische Struktur der Nase gegenüber dem restlichen Tropfen die Nase eine bevorzugtere Kristallfläche besitzen, die im Folgenden stärker wächst. Untersuchungen von Takahashi zeigen diesbezüglich, dass sich Deformationen bevorzugt entlang der c-Achse des Eiskristalls ausbilden [[Takahashi, 1976](#)].

### 7.2.2 Eiswachstum auf Silberiodidpartikeln

Aufgrund ihres großen Startradius müssen gefrorene Tropfen ein entsprechend großes Volumen aufbauen um makroskopische Kristallstrukturen zu bilden. Die dafür benötigte Zeit ist mit einigen Minuten so lang, dass während der Beobachtung die Feuchte innerhalb des Levitators signifikant gesunken ist und keine gleichbleibenden Wachstumsbedingungen gewährleistet werden konnten. Um die Wachstumszeit zu verkürzen und damit unter konstanter Feuchte eine gleichbleibende Morphologie zu beobachten, wurden Silberiodidpartikel einer Größe von einigen Mikrometern bis wenige 10 Mikrometern Größe untersucht. Die Partikel wurden bei vier verschiedenen Temperaturbereichen zwischen  $-24\text{ °C}$  und  $-9\text{ °C}$  untersucht. Die Wassersättigung bei der Eiskristallwachstum beobachtet werden konnte, variierte in einzelnen Temperaturbereichen, wie in Tabelle 7.2 dargestellt. Dies war in der Wirkungsweise des Experiments begründet (vergleiche Abschnitt 6.1.2).

Temperaturbereich	Wassersättigungsbereich
$-9\text{ °C}$	91,2 % - 98,9 %
$-14\text{ °C}$	87,6 % - 98,8 %
$-19\text{ °C}$	88,7, % - 106,3 %
$-24\text{ °C}$	87,9 % - 102,9 %

Tabelle 7.2: Bereich der Wassersättigung der Abhängig in dem Temperaturbereich Eiskristallwachstum untersucht wurde



**Abbildung 7.17:** Beobachtete Eiskristalle bei unterschiedlichen Feuchten und Temperaturen zwischen  $-9\text{ °C}$  und  $-24\text{ °C}$

Während dieser Untersuchungen konnten im Wesentlichen Plättchen und Säulen beobachtet werden. Eine Beobachtung von Nadeln war aufgrund der dafür notwendigen hohen Wassersättigung bei hoher Temperatur nicht möglich.

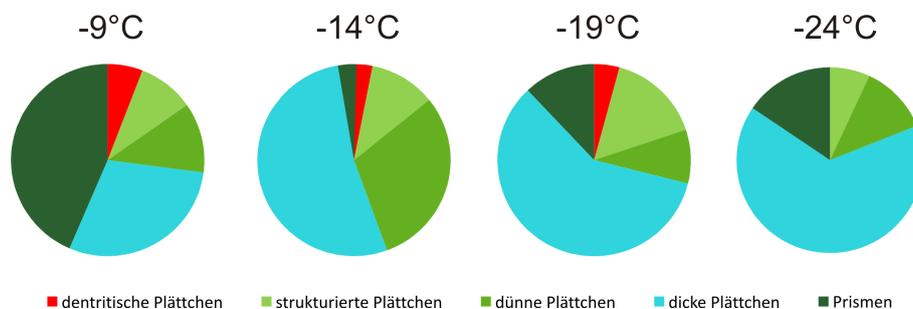
## 7. ERGEBNISSE

Abbildung 7.17 zeigt eine exemplarische Auswahl beobachteter Eispartikel für verschiedene Temperaturen und Eissättigungen. Hier soll der beobachtete Trend der entstehenden Kristallformen bei variierenden äußeren Bedingungen dargestellt werden. Für den Temperaturbereich um  $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$  sehr deutlich die Verringerung des Kristallaspektverhältnisses bei zunehmender Eissättigung. Darüber hinaus tritt bei hohen Eissättigungen eine stärkere Strukturierung der Kristalle auf.

Des Weiteren kann bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  und einer Eissättigung von 110 % der Übergang vom Plättchenwachstum bei höheren Temperaturen zum Säulenwachstum bei tieferen Temperaturen beobachtet werden.

Ein vergleichbarer Übergang, hier vom Säulenwachstum zum Plättchenwachstum, ist im Temperaturbereich zwischen  $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$  bei einer Eissättigung von 104 % zu erwarten. Bei  $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$  wachsen dicke Säulen, während sich bei  $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$  dicke Plättchen bilden.

Die Häufigkeit des Auftretens der Kristallformen in den vier Temperaturbereichen ist in Abbildung 7.18 zusammengefasst.



**Abbildung 7.18:** Auftreten von Kristallformen bei unterschiedlichen Temperaturbereichen

Die Diagramme beinhalten für den ersten Bereich von  $-8,2\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $-10,7\text{ }^{\circ}\text{C}$  insgesamt 85 Eiskristalle. Im Bereich von  $-13,7\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $-14,9\text{ }^{\circ}\text{C}$  129 AgI-Partikel untersucht. Da auf einigen mehrere Eiskristalle teilweise mit unterschiedlicher Morphologie (im Wesentlichen in der Art des Plättchens) wuchsen konnten bei diesen Temperaturen 162 Kristallen beobachtet werden. Im Temperaturbereich konnten  $-18,4\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $-19,7\text{ }^{\circ}\text{C}$  117 Partikel und 174 Kristalle beobachtet werden sowie im Bereich  $-23,4\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $-24,2\text{ }^{\circ}\text{C}$  48 und 58 Kristalle.

Betrachtet man die temperaturabhängige Verteilung des Auftretens der verschiedenen Kristallformen, so zeigen sich deutlich Temperaturen bei der eine Morphologie stärker bevorzugt wird als bei tieferen oder höheren Temperaturen. In den untersuchten Temperaturbereichen treten Prismen am häufigsten bei warmen Temperaturen um  $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf, während diese Form bei  $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$  am seltensten auftritt. Hier wurde von 162 untersuchten Kristallen nur 4 als Prismen kategorisiert. Diese Exemplare konnte aufgrund der limitierten optischen Auflösung und des daraus resultierenden Fehlers im Aspektverhältnis nicht eindeutig in den Bereich der Säulen beziehungsweise des Plättchenwachstums zugeordnet werden.

Die dendritisch wachsenden Plättchen im 1. Temperaturbereich wurde bei den in diesem Bereich tiefsten Temperaturen zwischen  $-10,1\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-10,7\text{ }^{\circ}\text{C}$  beobachtet. Die Literatur beschreibt diese Temperaturen als Übergangsbereich zwischen Säulen- und Plättchenwachstum. Dementsprechend ist das Auftreten von Dendriten bei diesen Temperaturen durchaus erwartet.

Die Wachstumsraten der Basal- und Prismenflächen sind nicht nur stark temperaturabhän-

gig, sondern die dadurch entstehenden Kristallformen reagieren stark auf eine Änderung der Wassersättigung. Besonders empfindlich kann die Änderung der Morphologie an der Wassersättigungsgrenze beobachtet werden. Bei der entsprechenden Feuchte schlägt zum Beispiele bei Temperaturen unter  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  das Prismenwachstum bei Wasserübersättigung in ein Plättchenwachstum bei Untersättigung um.

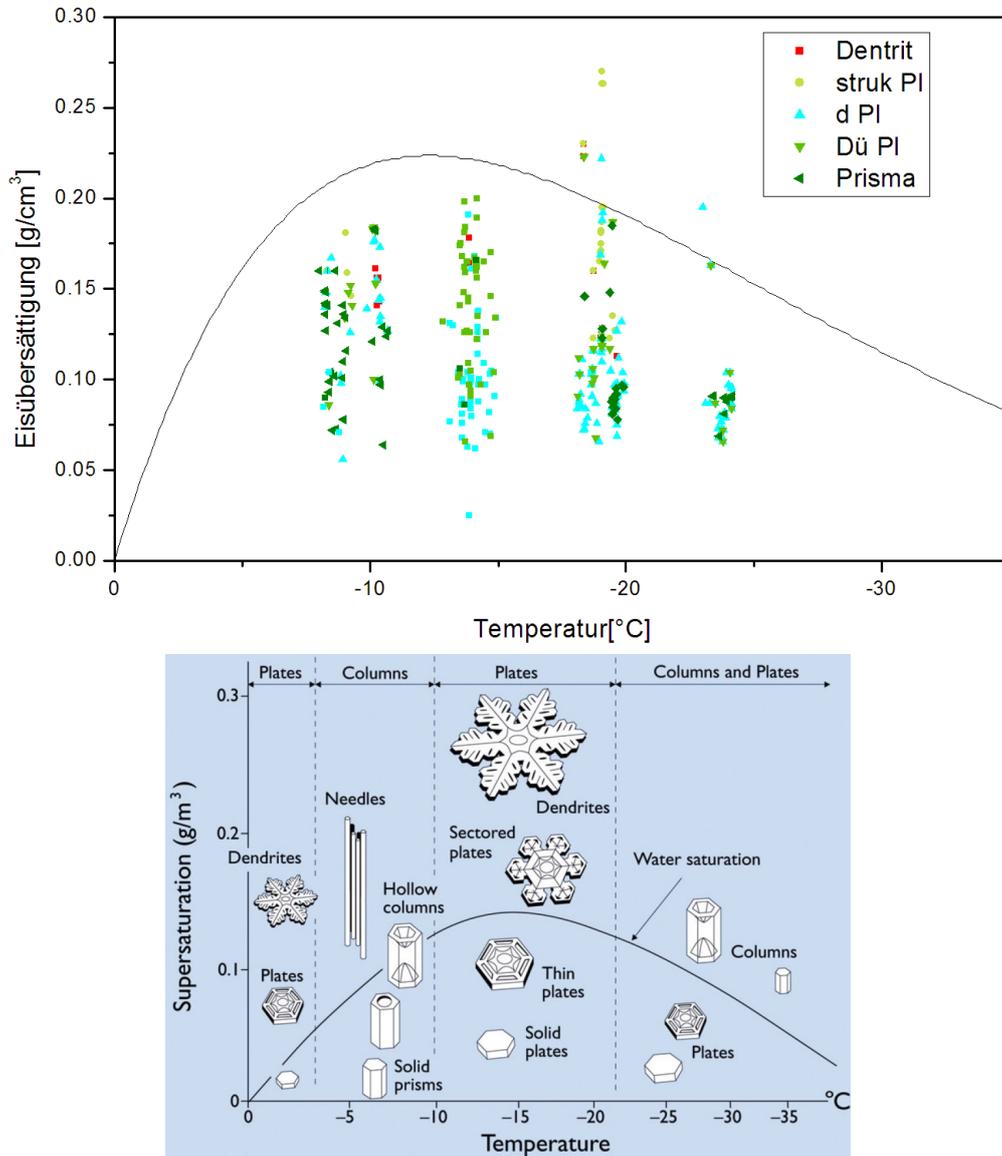
Um diese Abhängigkeit der Morphologie von der Wassersättigung zu analysieren, wurden die untersuchten Eispartikel entsprechend der Temperatur, bei der sie gewachsen sind gegen die Feuchte aufgetragen. Dabei wurden die Kristallformen in Säulen, dicke, dünnen, strukturierte und dendritische Plättchen unterschieden. Wie das Wachstum der Kristallformen von der Feuchte und der Temperatur abhängt ist in Abbildung 7.19 dargestellt.

Wie schon in Abbildung 7.18 dargestellt zeigen sich bevorzugte Temperatur und Sättigungsbereiche in bestimmte Eiskristallformen vermehrt beobachtet worden. So konnten Säulen am häufigsten im wärmsten Temperaturbereich zwischen  $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-11\text{ }^{\circ}\text{C}$  beobachtet werden. Gleichzeitig ist in dieser Darstellung die stark temperaturempfindliche Ausbildung der Kristallformen sichtbar. Betrachtet man in diesem Temperaturbereich und den Sättigungsbereich zwischen  $0,125\text{ g/cm}^{-3}$  und  $0,185\text{ g/cm}^{-3}$  die Kristallmorphologie, so kann bis zu einer Temperatur von  $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$  das Auftreten von Säulen beobachtet werden. Bei nur  $1,3\text{ K}$  tieferen Temperaturen bilden sich kaum noch Säulen aus. Im Gegensatz dazu werden dicke Plättchen durch stärker bevorzugtes Wachstum auf den Prismenflächen beobachtet.

Im Temperaturbereich zwischen  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  ist sehr deutlich die Änderung des Aspektverhältnis  $\Gamma$  ( $\Gamma = h/d$ ) mit zunehmender Eisübersättigung zu beobachten. Der Datenpunkt bei  $-13,9\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $0,025\text{ g/cm}^{-3}$  Eisübersättigung entspricht einem Kristall mit einem Aspektverhältnis von  $0,69$ . Bei einer Übersättigung von  $0,114\text{ g/cm}^{-3}$  und einer Temperatur von  $-14,2\text{ }^{\circ}\text{C}$  wächst der Kristall mit einem Aspektverhältnis von nur noch  $0,43$ . Wird die Übersättigung noch stärker erhöht bilden sich sehr dünne Kristalle aus. Das Wachstum auf der Prismenfläche wird sehr stark bevorzugt so dass sich bei einer Übersättigung von  $0,198\text{ g/cm}^{-3}$  und  $-14,2\text{ }^{\circ}\text{C}$  Kristalle mit einem Aspektverhältnis von  $0,17$  bilden. Gleichzeitig werden im Bereich höherer Übersättigungen neben dünnen Plättchen mehr strukturierte Plättchen beobachtet als im Temperaturbereich um  $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Ähnlich wie im Temperaturbereich um  $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$  der Übergang von Säulen- zu Plättchenwachstum beobachtet werden konnte ist im Temperaturbereich um  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  ein erneuter Übergang vom Plättchenwachstum wieder zum Säulenwachstum zu beobachten. Dies wird besonders im Übersättigungsbereich zwischen  $0,075\text{ g/cm}^{-3}$  und  $0,101\text{ g/cm}^{-3}$  deutlich. Bis zu einer Temperatur von  $-18,8\text{ }^{\circ}\text{C}$  war bei genannter Eisübersättigung keine Säulenbildung zu beobachten, bei  $0,5\text{ K}$  tieferer Temperatur überwog das Wachstum auf den Basalflächen und es bildeten sich Säulen aus.

Im Vergleich zu der in dieser Arbeit beobachteten von der Temperatur und Eisübersättigung abhängenden Morphologie ist in Abbildung 7.19 rechts die von Libbrecht zusammengefassten atmosphärischen Beobachtungen dargestellt. Es zeigt sich, dass in dieser Arbeit das Auftreten bestimmter Kristallformen bei gegebenen Wachstumsparametern gut mit in der Literatur beschriebenen Verhalten übereinstimmt. Es konnten Regime mit bevorzugtem Säulenwachstum gut von bevorzugtem Plättchenwachstum unterscheiden werden. Dabei konnten auch die temperaturempfindlichen Übergänge von Säulen- zu Plättchenwachstum zwischen  $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  und wieder von Plättchen- zu Säulenwachstum zwischen  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$  beobachtet wer-



**Abbildung 7.19:** Oben: Temperatur- und Eissättigungsabhängige Eiskristallmorphologie der in dieser Arbeit untersuchten auf Silberiodidpartikeln gewachsenen Eiskristalle. Um mit der Darstellung unten vergleichen zu können, wurde im Gegensatz zu allen anderen Darstellung in dieser Arbeit für die Eissättigung die Einheit  $\text{g}/\text{cm}^{-3}$  gewählt. Unten: Als Vergleich Eiskristallmorphologie nach Libbrecht [2005]

den. Im Bereich des Plättchenwachstums bei Temperaturen um  $-14\text{ °C}$  konnte die Variation des Aspektverhältnisses bei variierender Eisübersättigung nachvollzogen werden.

## 7.3 Wachstumsraten

Während dieser Arbeit sollten die wachsenden Eispartikel nicht nur in ihrer Morphologie beurteilt werden, sondern auch eine Aussage über ihr Wachstum getroffen werden. Dabei stehen in diesem Experiment verschiedene Methoden zur Verfügung.

Durch die Beobachtung der Partikel mit einer mikroskopisch vergrößernden Optik ist es möglich, aus den Foto-Größeninformationen zu entnehmen. Einzelkristalle können durch Bestimmung ihrer Kantenlängen ausgemessen und die Größenänderung bestimmt werden. Für komplexe Strukturen, die aus mehreren, zu einander verkippten Kristallen bestehen, ist diese einfache Art der Größenbestimmung nicht möglich. Hier kann die Änderung der Projektionsflächen der Partikel beurteilt werden.

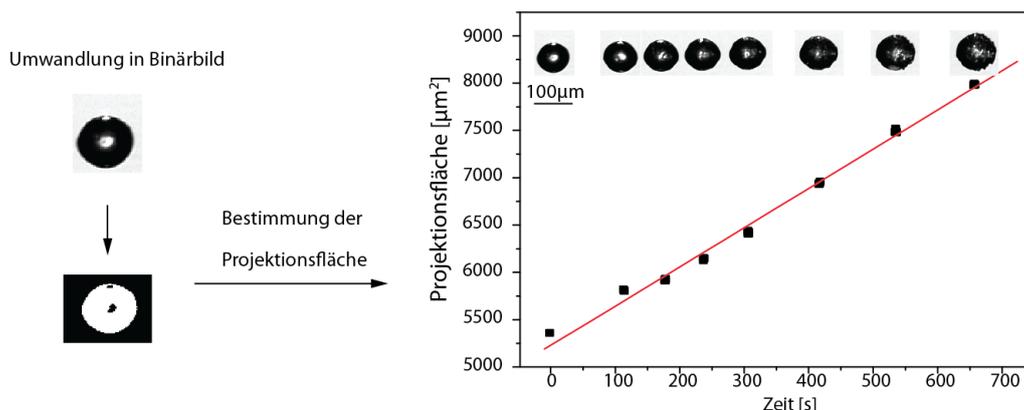
Eine weitere Möglichkeit ist die Bestimmung der Masse aus der Gravitationskraft kompensierenden Gleichspannung.

### 7.3.1 Flächenwachstumsraten von gefrorenen Tropfen

Da gefrorene Tropfen zu Beginn ihres Wachstums über längere Zeit mit einer rauen Oberfläche wachsen können, sie nahezu als sphärisch angesehen werden. Das heißt, aus den Fotos wachsender gefrorener Tropfen können in erster Näherung mit einem Kreisfit die Tropfengröße bestimmt werden.

Eine etwas genauere Möglichkeit ist die Bestimmung der Projektionsfläche. Hier werden auch Stufen, die sich auf der Oberfläche gebildet haben, berücksichtigt.

Die im Folgenden beschriebene Routine zur Bestimmung der Projektionsfläche wurde sowohl für die Auswertung des Wachstums gefrorener Tropfen als auch für Eiskristalle, die auf Silberiodid gewachsen sind, angewendet. Um die Projektionsfläche eines Partikels zu bestimmen, wurde mit



**Abbildung 7.20:** Links: Umwandlung eines 12bit-Grauwertbilds in ein Binärbild. Rechts: Aus den dargestellten Fotos wurden die Projektionsflächen (schwarze Datenpunkte) bestimmt. Der Anstieg der roten Fitgerade entspricht der Flächenwachstumsrate.

Hilfe einer LabVIEW gestützten Bildanalyse das Foto eines Partikels in ein Binärbild umgewandelt. Dafür wurde wie in Abbildung 7.20 links dargestellt das Farbintervall von Weiß bis zum Helligkeitswert des Bildhintergrunds als auf Schwarz alle dunkleren Pixel Bildes auf Weiß gesetzt. In der Bildanalyse wird durch ein LabVIEW eigenen Algorithmus die zusammenhängende Fläche weißer Pixel als Partikel erkannt. Die innen liegenden schwarzen Löcher werden zur Partikelfläche dazugezählt. Unter Verwendung des entsprechenden Umrechnungsfaktors der abbildenden Optik (vergleiche Abschnitt 6.2.1), kann daraus die Projektionsfläche des Eispartikels in Mikrometern bestimmt werden.

Für die folgende Auswertung wurden Tropfen berücksichtigt solange sich noch keine exponierten Kristalle auf der Oberfläche gebildet hatten. Eine typische Zeitreihe eines wachsenden Tropfes und die dazu bestimmten Projektionsflächen sind in Abbildung 7.20 rechts dargestellt. Der Anstieg der gefitteten zeitabhängigen Projektionsfläche ist die Flächenwachstumsrate.

Diese Flächenwachstumsraten wurden für bei  $-20^{\circ}\text{C}$  gewachsenen gefrorenen Tropfen abhängig von der Eissättigung in Abbildung 7.21 dargestellt.

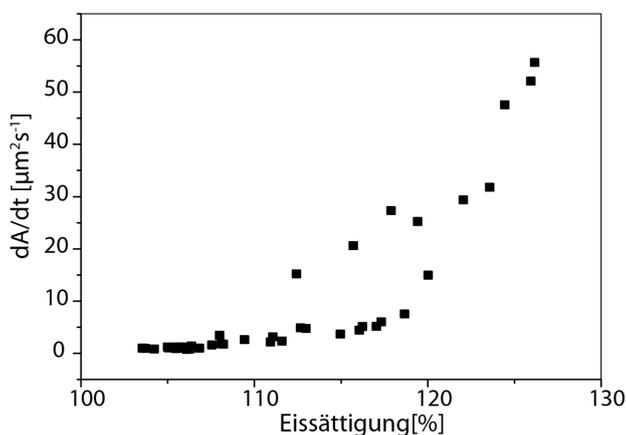
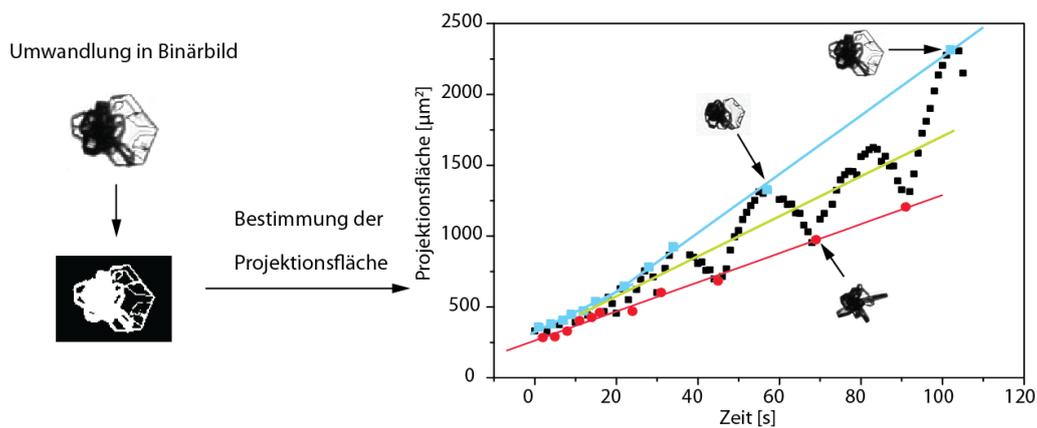


Abbildung 7.21: Flächenwachstum von gefrorenen Tropfen

### 7.3.2 Flächenwachstumsraten von Eis auf Silberiodid

Da beim Großteil der untersuchten Eispartikel keine einzelnen Einkristalle sondern aus mehreren Einkristallen zusammengesetzte Strukturen wuchsen, war die Größenbestimmung der Eiskristalle erschwert. Gleiches gilt für die Bestimmung der Wachstumsraten. Um dennoch eine Aussage über das Wachstum der Eispartikel treffen zu können wurde wie zuvor bei den gefrorenen Tropfen das Wachstum der Kristallprojektionsfläche untersucht. Die wachsenden Partikel wurden mit einer Bildrate von 1Hz fotografiert, so dass die Entwicklung der Projektionsfläche gut verfolgt werden kann.

Abbildung 7.22 zeigt das Wachstum der Projektionsflächen über 100 Sekunden. Der Partikel wurde bei  $-19^{\circ}\text{C}$  und einer Wassersättigung von 93,5% gespeichert und bildet Plättchen aus. Zu Beginn der Beobachtung ist der Partikel bereits mit Eis bedeckt und hat mehrere in einem rechten Winkel aufeinander stehende dicke Plättchen ausgebildet. Aufgrund der Rotation innerhalb des Levitators kann der Partikel sowohl von oben als auch von der Seite beobachtet und damit die Größe der Basalflächen sowie die Projektion der Prismenflächen bestimmt werden.

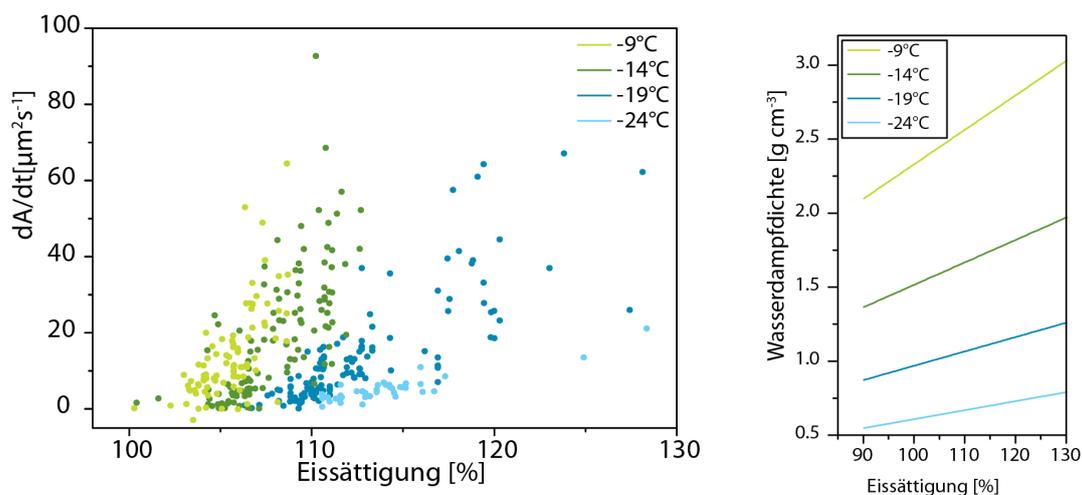


**Abbildung 7.22:** Bestimmung der Flächenwachstumsrate. Links: Das Foto eines AgI-Partikels wird in ein Binärbild umgewandelt und die Projektionsfläche bestimmt. Rechts: Änderung der Projektionsfläche über die Zeit

Die unterschiedlichen Größen der Projektionsflächen spiegeln sich in den Maxima und Minima in der Flächenwachstumskurve wieder. Dabei entspricht das Minima der Prismenflächen. Zu Beginn der Beobachtung hatten sich dicke Plättchen gebildet, dadurch war der Größenunterschied zwischen den Projektionsflächen nicht so stark und die Extrema der Flächenwachstumskurve hatten einen vergleichbaren Wert. Gleichzeitig waren die Wachstumsraten beider Flächen vergleichbar. Während der Beobachtung wurde das Wachstum auf der Prismenfläche bevorzugt, dadurch vergrößerte sich die Fläche der Plättchen stärker als die Höhe. Es entstanden sehr dünne großflächige Strukturen. Diese Entwicklung ist auch deutlich in der Flächenwachstumskurve in einer deutlichen Differenz der Projektionsflächen von Basal- und Prismenfläche erkennbar. Ungefähr ab 20 Sekunden beginnt ein stärkeres Eiswachstum auf der Prismenfläche und die Basalfläche vergrößert sich stärker. Betrachtet man den Anstieg der Extrema zu zeigt sich, dass die Projektionsfläche der Prismenfläche über den gesamten Beobachtungszeitraum einen gleichbleibenden Anstieg von  $10,27 \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$  hat, während die Projektion der Basalfläche ihren Anstieg von  $14,05 \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$  auf  $20,72 \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$  erhöht. Damit wächst die Projektionsfläche der Basalflächen doppelt so stark wie die Prismenflächenprojektion.

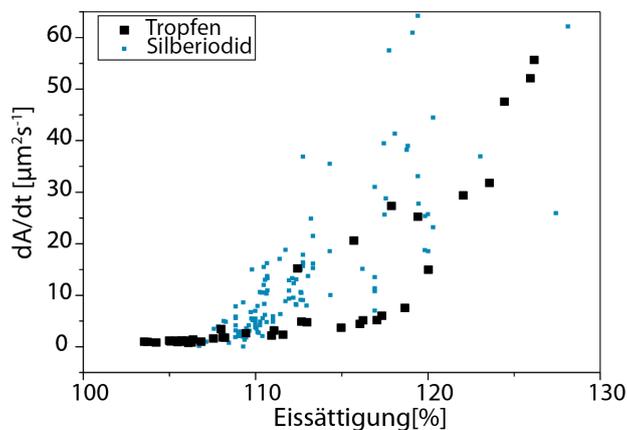
Während dieser Arbeit wurden wachsende Eiskristalle bei vier verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Eissättigungen untersucht. Für diese wurde wie in Abbildung 7.22 beispielhaft gezeigt die Projektionsflächen bestimmt und zeitliche Flächenzuwachs der Projektionsflächen bestimmt. Dabei wurde die Änderung der mittleren Projektionsfläche betrachtet, diese entspricht dem Anstieg der in Abbildung 7.22 grün dargestellten Geraden. Diese so für jeden wachsenden Eiskristall bestimmte Wachstumsraten sind in Abbildung 7.23 in Abhängigkeit von der Eissättigung für die Temperaturen zwischen  $-8,2^\circ\text{C}$  und  $-10,7^\circ\text{C}$  (hellgrün),  $-13,7^\circ\text{C}$  und  $-14,9^\circ\text{C}$  (grün),  $-18,4^\circ\text{C}$  und  $-19,7^\circ\text{C}$  (blau) und zwischen  $-23,4^\circ\text{C}$  und  $-24,2^\circ\text{C}$  (hellblau) dargestellt.

Vergleicht man die von der Eissättigung abhängenden Wachstumsraten für die vier Temperaturen, zeigt sich, dass bei tieferen Temperaturen die Wachstumsraten mit steigender Eissättigung nicht so stark zunehmen wie bei höheren Temperaturen. Dieses Verhalten ist durch den geringeren Gehalt an Wasserdampfmolekülen bei sinkender Temperatur aber gleicher Eissättigung zu



**Abbildung 7.23:** Wachstumsraten der Projektionsfläche von Eiskristallen bei  $-9^{\circ}\text{C}$ ,  $-14^{\circ}\text{C}$ ,  $-19^{\circ}\text{C}$  und  $-24^{\circ}\text{C}$ .

erklären. Die Sättigung wird beschrieben als das Verhältnis aus Wasserdampfdichte zu Wasserdampfdichte bei Sättigung. Da die Sättigungsdampfdichte mit sinkender Temperatur abnimmt wird bei tieferen Temperaturen eine niedrigere Wasserdampfdichte benötigt um die gleiche Sättigung zu erreichen als bei höheren Temperaturen.

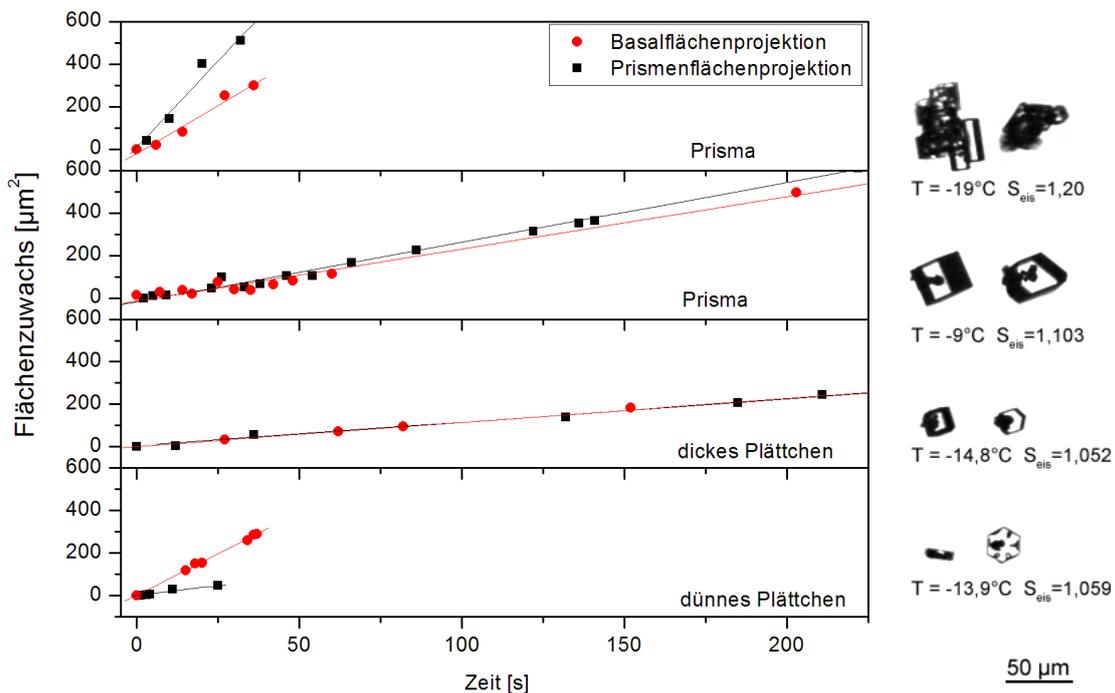


**Abbildung 7.24:** Vergleich Flächenwachstum Tropfen und auf AgI Partikel bei Temperatur von  $-19^{\circ}\text{C}$

Vergleicht man bei  $-20^{\circ}\text{C}$  die Flächenwachstumsraten von Eis das auf gefrorenen Tropfen wächst, mit Eis, das auf Silberiodidpartikeln wächst zeigt sich, dass beide in der gleichen Größenordnung liegen. Dabei ist jedoch auffällig, dass bei gleichen Eissättigungen die Wachstumsraten für die gefrorenen Tropfen leicht unterhalb der Raten für Eiskristalle auf Silberiodid liegen. Die Ursache dafür kann darin liegen, dass bei gleicher Projektionsfläche die Oberfläche der nahezu sphärisch wachsenden Tropfen kleiner ist als die der prismatisch wachsenden Eiskristalle auf Silberiodid. Damit wird weniger Wasser gesammelt und die Tropfen wachsen langsamer. Ebenfalls können sich die vielen wachsenden Stellen der rauen Tropfenoberflächen im Wachstum

behindern und dieses damit verlangsamen.

Grundsätzlich liegen jedoch die Größenordnungen der Wachstumsraten für die verschiedenen Temperaturen in den Bereichen die auch von Bailey and Hallett [2004] angegeben wurden. In Abbildung 7.22 b) wurde bereits gezeigt, wie das Wachstum der Projektionsflächen untersucht werden kann. Die Entwicklung der Projektionsfläche lässt jedoch nur näherungsweise Aussagen zu, da bei der Projektion Kristallelemente verdeckt werden können und so die Größe der Partikel unterschätzt. Jedoch konnte für eine kleine Auswahl an Partikeln die Projektionsfläche direkt den Basal- beziehungsweise Prismenflächen zugeordnet werden. Hierfür waren zwei Voraussetzungen notwendig. Zum einen war diese Zuordnung nur für Einkristalle oder zusammengesetzte Kristalle deren c-Achsen parallel lagen möglich. Zum Anderen mussten der Partikel so in dem Levitator gespeichert sein, dass die c-Achse der Kristalle in der Beobachtungsebene lag und eine Rotation um eine Achse  $\varphi$  stattfand, die ebenfalls in der Beobachtungsebene lag und senkrecht zur c-Achse verlief. Dadurch konnten die Partikel sowohl von der Basal- auch von der Prismenseite beobachtet werden. Ein Großteil der Partikel war aus mehreren Kristallen zusammengesetzt. Deren c-Achsen lagen in einem zufälligen Winkel zueinander und die Rotationsachsen war gegenüber der Rotationsachse des Levitators verkippt. Daher konnten nur ein Teil der Partikel auf die oben beschriebene Weise analysiert werden. Für diese konnte jedoch sehr anschaulich das unterschiedliche Wachstum der einzelnen Kristallprojektionsflächen dargestellt werden.



**Abbildung 7.25:** Wachstum der Basal und Prismenflächenprojektionen für ein Prisma, ein kompaktes Prisma, ein dickes und ein dünnes Plättchen. Die entsprechenden Partikel mit Temperatur und Feuchte sind nebenstehend abgebildet.

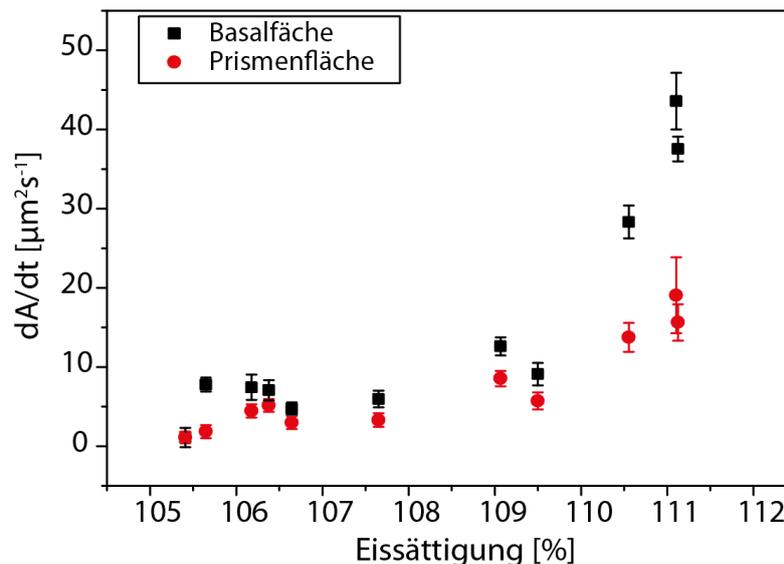
Abbildung 7.25 zeigt den Vergleich des Wachstums der Projektionsfläche für ein Prisma, ein kompaktes Prisma, ein dickes und ein dünnes Plättchen. Um die Wachstumsraten vergleichen zu können wurden der Flächenzuwachs ab Beginn der Beobachtung über die Zeit aufgetragen.

## 7. ERGEBNISSE

Im oberen Diagramm ist das Wachstum eines Prismas zusammengesetzten Kristalls dargestellt. Da die c-Achsen des Kristalls parallel liegen ist diese Art der Analyse der Projektionsflächen möglich. Der Kristall wächst bei einer Temperatur von  $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$  und einer Wassersättigung von  $120\%$ . Aufgrund des bevorzugt Wachstum auf der Basalfläche ist die Wachstumsgeschwindigkeit der Prismenflächenprojektion doppelt so schnell als die der Basalflächen.

Der Kristall im zweiten Diagramm hat ein kleineres Aspektverhältnis. Bei  $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$  und einer Eissättigung von  $110,3\%$  wächst die Projektion der Prismenflächen nur noch um  $14\%$  schneller als die der Basalfläche. Dabei entsteht eine dicke Säule hier mit einer asymmetrischen Basalfläche. Wachsen beide Projektionsflächen gleichstark wie im folgenden Diagramm dargestellt bildet sich ein dickes Plättchen ( $T = -14,8\text{ }^{\circ}\text{C}$   $S_{\text{eis}} = 105,2\%$ ).

Vergleicht man dazu das Wachstum eines dünnen Plättchen bei  $1\text{K}$  höherer Temperatur ( $T = -13,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und einer Eissättigung von  $105,9\%$  Es zeigt sich deutlich das stärkere Wachstum der Basalfläche. Während der Beobachtungszeit von  $60$  Sekunden ist die Projektionsfläche der Basalfläche viermal schneller gewachsen als die der Prismenfläche. Betrachtet man die Änderung der Anstiege für verschiedene Wassersättigungen und Temperaturen, so lassen sich die Änderung der Morphologie nachvollziehen. Für den Temperaturen zwischen  $-13,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-14,9\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnte eine Abhängigkeit der Steigungen bestimmt werden. In Abbildung fig:BasalPrismenAnstieg zeigt sich deutlich die Entwicklung von dicken zu dünnen Plättchen bei zunehmender Wassersättigung.



**Abbildung 7.26:** Wachstumsraten der Projektionen von Basal- und Prismenflächen von wachsenden Plättchen bei  $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$  für verschiedene Wassersättigungen. Bei niedrigen Feuchten bilden sich dicke Plättchen mit vergleichbarem Wachstum beider Projektionen. Bei hohen Feuchten wächst die Basalfläche stärker und es bilden sich dünne Plättchen.

Bei einer Feuchte von  $92,5\%$  wachsen beide Projektionsflächen gleichstark, dadurch entstehen dicke kompakte Plättchen. Steigt die Feuchte nehmen die Anstiege beider Projektionsflächen zu. Damit nimmt auch das Wachstum des gesamten Kristalls zu. Dabei wird in diesem Temperaturbereich das Wachstum auf den Prismenflächen bevorzugt, dadurch vergrößert sich die

Basalfläche stärker als die Prismenfläche und das Aspektverhältnis des Kristalls wird kleiner. Je höher die Wassersättigung umso schneller vergrößert sich die Basalfläche und umso dünner wird das Plättchen. Bei einer Wassersättigung von 97,5 % ist die Wachstumsrate der Basalfläche 2,5 mal so groß wie die der Prismenfläche.

### 7.3.3 Massenwachstumsraten von Eis auf Silberiodid

Betrachtet man die Massenänderung in einem kleinen Zeitintervall  $dt$  kann in erster Näherung eine lineare Abhängigkeit von der Zeit angenommen werden, formal gilt also:

$$m(t) = m_0 + \frac{dm}{dt} t \quad (7.1)$$

Für einen Partikel im elektrodynamischen Levitator ist die Masse  $m$  und Spannung zwischen den Deckelektroden  $U$  über das Verhältnis  $\frac{q}{m} = \frac{gd}{Uc}$  verknüpft. Damit ergibt sich:

$$m(t) = m_0 + \frac{qc}{gd} \frac{dU}{dt} t \quad (7.2)$$

Bleibt die Ladung konstant kann diese aus der Anfangsmasse  $m_0$  des Silberiodidpartikels und der entsprechenden Anfangsspannung  $U_0$  bestimmt werden. Damit kann die Masse des Eispartikels wie folgt bestimmt werden:

$$m(t) = m_0 + \frac{m_0}{U_0} \frac{dU}{dt} t \quad (7.3)$$

Gleichzeitig ergibt sich die Massenwachstumsrate als

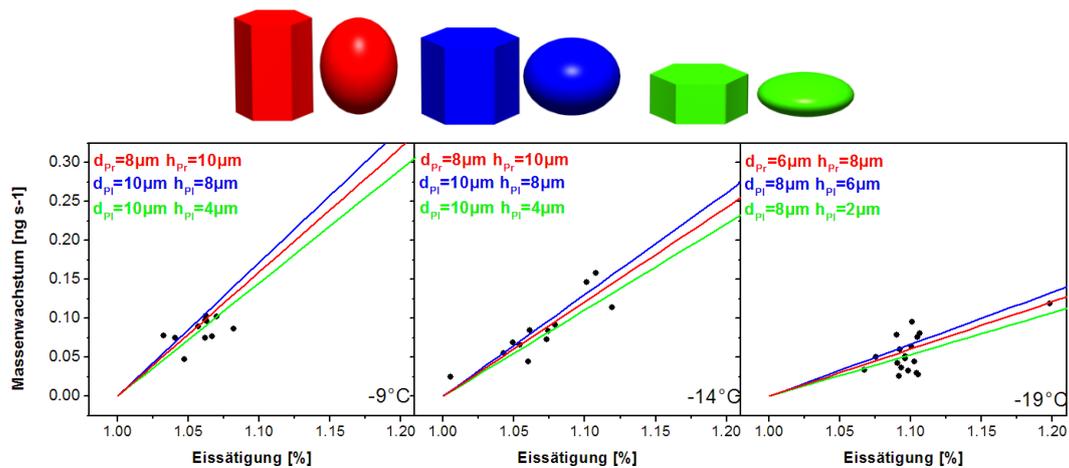
$$\frac{dm}{dt} = \frac{m_0}{U_0} \frac{dU}{dt} \quad (7.4)$$

In Abschnitt 3.4 wurde beschrieben das unter der Annahme eines Formfaktors  $C$  die theoretische Massewachstumsrate eines Eiskristalls nach Gleichung 3.36 näherungsweise berechnet werden kann. In Abbildung 7.27 sind die aus den Gleichspannungskurven bestimmten Massenwachstumsraten und die nach Gleichung berechneten gegenübergestellt.

Für die Berechnung wurde für Plättchen oblate Sphäroide und für Säulen prolate Sphäroide betrachtet. Die drei verschiedenen Körper, eine Säule, ein kompaktes Plättchen und ein etwas dünneres Plättchen sind in Abbildung 7.27 oben mit den entsprechenden in der theoretischen Berechnung verwendeten Sphäroiden dargestellt.

Für die Berechnung der Plättchen bei  $-9^\circ\text{C}$  und  $-14^\circ\text{C}$  wurden oblate Sphäroide mit einem Durchmesser von  $10\ \mu\text{m}$  und einer Höhe von  $8\ \mu\text{m}$  beziehungsweise  $4\ \mu\text{m}$  angenommen. Für die Säulen wurden durch prolate Sphäroide mit entsprechenden Dimensionen von  $8\ \mu\text{m}$  Durchmesser und  $10\ \mu\text{m}$  Höhe angenommen. Dies entspricht in etwa der durchschnittlichen Größe der untersuchten Eiskristalle zum Zeitpunkt der Bestimmung des Massenwachstums.

Die Kristalle, die bei  $-19^\circ\text{C}$  untersucht worden, wuchsen langsamen und waren zum Zeitpunkt der Bestimmung des Massenwachstums kleiner, so dass für diesen Fall kleinere Sphäroide in der Berechnung betrachtet wurden. Für die oblaten Sphäroide wurden Durchmesser von  $8\ \mu\text{m}$  und einer Höhe von  $6\ \mu\text{m}$  beziehungsweise  $2\ \mu\text{m}$  und für den polaten Sphäroid  $6\ \mu\text{m}$  beziehungsweise  $8\ \mu\text{m}$  angenommen.



**Abbildung 7.27:** Massenwachstumsraten für  $-9^\circ\text{C}$ ,  $-14^\circ\text{C}$  und  $-19^\circ\text{C}$ . Die Punkte sind experimentell bestimmte Werte die geraden theoretische berechnete Werte für vergleichbar große Säulen (rot) und Plättchen (blau, grün). Die für die theoretische Bestimmung des Massenzuwachs zugrunde gelegte Sphäroide sind in oben im Vergleich zu den entsprechenden Prismen dargestellt. Dabei sind Durchmesser und Höhe der Sphäroide für die jeweiligen Temperaturen angegeben. Die Farben der Körper entsprechen den Farben der Kurven.

Im Vergleich zwischen experimenteller und theoretischer Bestimmung der Massenwachstumsrate zeigt sich dass die experimentell bestimmten Werte um die theoretischen Kurven streuen. Die Abweichung von den berechneten Werten liegt jedoch innerhalb des Fehlerbereichs. Dieser kommt im Wesentlichen durch die Ungenauigkeit in der Bestimmung der Masse  $m_0$  in Gleichung 7.4. Diese Ungenauigkeit kommt durch eine fehlerhafte Größenbestimmung der Partikel aus den Fotos zustande. Hier wird der Fehler einerseits durch die optische Auflösung bestimmt, andererseits aber auch durch die Verkipfung des Partikels zur Fokusebene wodurch die Dimensionen der Kanten unterschätzt werden.

Eine weitere Fehlerquelle ist die Bestimmung des Anstiegs  $\frac{dU}{dt}$  dieser macht jedoch nur 1 % des Fehlers aus.

Gleichzeitig ist zu berücksichtigen, dass die theoretische Berechnung des Massenwachstums lediglich eine genäherte Rechnung ist. Durch die stark vereinfachte Annahme von Sphäroiden statt Prismen ist auch die Rechnung gegenüber dem realen Wachstumsprozess fehlerbehaftet. Auch wird davon ausgegangen, dass der Sphäroid über die gesamte Oberfläche gleichmäßig Masse aufbaut und damit das bevorzugte Wachstum von Prismen beziehungsweise Basalfläche unberücksichtigt.

Dennoch können die im Experiment beobachteten Wert gut durch die Theorie wiedergegeben werden. Dabei zeigt sich, dass bei tieferen Temperaturen der Massenzuwachs mit ansteigender Eissättigung schwächer zunimmt als bei höheren Temperaturen.

## 7.4 Eiswachstum im elektrischen Feld

In dieser Arbeit wurde ein Experiment aufgebaut, mit dem das Wachstum von atmosphärisch vergleichbaren Eiskristallen aus der Gasphase beobachtet werden kann und die Eiskristalle für folgende Untersuchungen bereitgestellt werden können. Um ein ungestörtes dreidimensionales

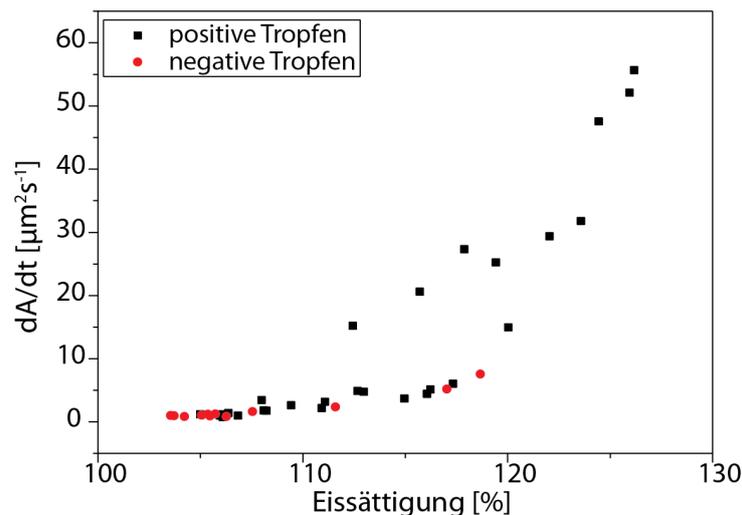
Wachstum der Partikel zu gewährleisten wurde diese elektrodynamisch levitiert. Das bedeutet, dass die Partikel geladen sein müssen. Wie in Abschnitt 4.5 beschrieben wurde, können elektrische Felder jedoch das Wachstum von Eiskristallen beeinflussen. Deshalb soll an dieser Stelle der Einfluss der Ladung auf das Wachstum der in dieser Arbeit untersuchten Partikel diskutiert werden.

Bereits Abbildung 7.27 zeigt dass der Einfluss der Ladung auf das Massenwachstum bei auf Silberiodid gewachsenem Eis innerhalb des Fehlers nicht zu beobachten ist. Das in dieser Abbildung dargestellte Massenwachstum streut gleichmäßig um die theoretisch berechneten Werte so dass die Abweichungen durch Ungenauigkeiten in der Größenbestimmung aus dem Foto und damit Ungenauigkeiten in der Bestimmung der Masse  $m_0$  zu erklären sind. Dieses Verhalten erwartungsgemäß, vergleicht man Abschnitt 3.2 wo bereits diskutiert wurde, dass aufgrund geringer Ladung und hoher Masse der ladungsbedingte Einfluss auf das diffusive Wachstum vernachlässigt werden kann.

Ebenfalls stimmt das Auftreten spezifischer Kristallformen in entsprechenden Temperatur- und Eissättigungsbereichen mit atmosphärischen Beobachtungen überein (vergleiche dazu Abschnitt 7.2.2 Abbildung 7.19 und Abbildung 7.18). Auch konnten vergleichbare Änderungen des Kristallwachstums wie in Abschnitt 4.5 beschrieben nicht beobachtet werden.

Dies lässt also den Schluss zu, dass für die Eiskristalle die auf Silberiodid gewachsen sind die Ladung zu gering war um auch an den Spitzen der Kristalle Felder zu erzeugen, die das Kristallwachstum messbar beeinflussen konnten. Dies liegt daran dass die Ladung auf den Silberiodidpartikeln, aufgrund ihrer Erzeugung durch elektrostatische Aufladung mit Werten 0,06 pC und 0,01 pC sehr niedrig war.

In Gegensatz dazu waren die untersuchten Wassertropfen zwar stärker geladen. Aber auch hier wird die theoretische Betrachtung in Abschnitt 3.2 bestätigt, dass das Ladungs-Masse-Verhältnis zu gering ist um einen Einfluss auf das Wachstum zu haben. In Abbildung 7.28 ist



**Abbildung 7.28:** Einfluss der Ladungspolarität auf das Flächenwachstum von gefrorenen Wassertropfen. Die schwarzen Datenpunkte sind positive, die roten negative Partikel. Innerhalb des Fehlers zeigt sich keine Unterschiede im eissättigungsabhängigen Flächenwachstum.

## 7. ERGEBNISSE

---

das Flächenwachstum von gefrorenen Wassertropfen dargestellt. Angegeben ist der Flächenzuwachs pro Sekunde in Abhängigkeit von der Eissättigung. Dabei konnten sowohl positive Tropfen (schwarz) als auch negative Tropfen (rot) untersucht werden. Alle Partikel hatte eine vergleichbare Startgröße und vergleichbare absolute Ladung. Es zeigt sich, dass die roten Datenpunkten gut den schwarzen folgen und im untersuchten Eissättigungsbereich zwischen 100 % und 120 % bei -19 °C kein Unterschied im Flächenwachstum von positiven und negativen Eispartikeln zu beobachten war.

# Kapitel 8

## Zusammenfassung

Der Schwerpunkt dieser Arbeit war die Untersuchung des Depositionsgefrierens auf Einzelpartikeln im Mikrometerbereich. Hierfür wurde zunächst eine Messapparatur gebaut und charakterisiert, um mit dieser das Wachstum von Eis aus der Gasphase auf gefrorenen Tropfen und Silberiodidpartikeln zu beobachten.

**Aufbau eines neuartigen Experiments zur elektrodynamischen Levitation bei variabler Feuchte.** Für die Beobachtung eines dreidimensionalen Wachstums ist eine ungestörte, berührungsfreie Speicherung unerlässlich. Daher wurden die Partikel elektrodynamisch levitiert. Der grundlegende Aufbau dieses Speichersystems nach Wolfgang Paul wurde bereits in der Arbeitsgruppe verwendet und ist gut in seiner Funktion als elektrodynamischer Levitator charakterisiert. Die relative Feuchte in dem bisher bestehenden System war jedoch nur in einem engen begrenzten Bereich unterhalb der Eissättigung regulierbar. Um auch oberhalb der Eissättigung messen zu können, wurde der Aufbau während dieser Arbeit adaptiert und das Prinzip einer Diffusionskammer umgesetzt. Dafür ist ein Temperaturgradient und eine Wasserdampfquelle am wärmsten Punkt innerhalb des Levitator erforderlich. Der notwendige Temperaturgradient wurde durch Peltierelemente zwischen den drei Elektroden realisiert, die Wasserdampfquelle durch einen wasserdampfpermeablen, elektrisch leitenden Einsatz in der oberen Elektrode. An diesen Einsatz waren zwei Bedingungen geknüpft: (1) Aufrechterhaltung des elektrischen Speicherfeldes bei (2) freier Wasserdampfdiffusion ins Innere des Levitators.

Um Forderungen (1) zu erfüllen wurde ein geformtes, stabiles Metallnetz eingesetzt, welches der idealen hyperbolischen Elektrodenform nachempfunden wurde. Dieses bildete den Abschluss zum Inneren des Speichervolumens und musste die Erzeugung des elektrischen Speicherfeldes zur berührungsfreien Levitation gewährleisten. Da die Form des Metallnetzes geringfügig von der Idealform abwich, wurde die Elektrodenkonfiguration in SIMION modelliert und das elektrische Feld berechnet. Es konnte eine Abweichung vom idealen Speicherfeld bestimmt werden, die eine stabile Levitation geladener Partikel jedoch nicht beeinflusste.

Forderung (2) wurde durch Verwendung eines, mit Nafion beschichteten, Metallgewebes umgesetzt. Diese Beschichtung wurde selbst durchgeführt. Das beschichtete Gewebe wurde direkt über dem Metallnetz angebracht. Da Nafion leicht hydrophob für flüssiges Wasser ist, wurde ein wassergetränktes Flies auf das Metallgewebe aufgebracht. Damit konnte eine gleichmäßig verteilte Wasserschicht, über die gesamte, leicht gewölbte Fläche des beschichteten Metallgewebes gewährleistet werden.

Im Folgenden wurde der Aufbau hinsichtlich der Variabilität der relativen Feuchte charakterisiert. Es zeigte, dass entgegen der Theorie der Levitator bei einem eingestellten Tempera-

turgradient nicht a priori wasserübersättigt ist. Die erreichten Feuchten bei entsprechenden Temperaturgradienten liegen 30% unter den theoretischen Werten. Dies ist durch den limitierten Wasserdampftransport durch das Nafion und die damit gegenüber der Theorie herabgesetzten Grenzbedingungen zu erklären. Dennoch konnte reproduzierbar die relative Feuchte variiert werden. Im Temperaturbereich zwischen  $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnte bei relativen Feuchten bis zu 99% Wassersättigung das Eiskristallwachstum beobachtet werden. Bei tieferen Temperaturen zwischen  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnten auch bei wasserübersättigten Bedingungen (Wassersättigung 106%) Messungen durchgeführt werden.

### **Vielfältige Anwendungsmöglichkeit der sehr variabel einsetzbaren Apparatur.**

Da Pollen in der Atmosphäre als relevanter biologischer Eiskeim bekannt sind, wurden zu demonstrativen Zwecken Haselnusspollen in wasserunter- und übersättigter Umgebung gespeichert. Bei getrockneten Haselnusspollen konnte das Quellen in wasseruntersättigter Umgebung ( $T = -19\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $S_{\text{Eis}} = 107\%$ ,  $S_{\text{W}} = 90\%$ ) beobachtet werden. Die Massenzunahme wurde anhand der massenproportionalen Änderung der, die Gewichtskraft kompensierenden, Gleichspannung detektiert.

Unter wasserübersättigten Bedingungen konnte die Aktivierung der Pollen als Wolkentropfen und deren Gefrieren beobachtet werden. Dabei wurde die Wachstumsrate der gespeicherten Pollen mit den Wachstumsraten flüssige, beziehungsweise gefrorener Tropfen verglichen, die unter gleichen Bedingungen gespeichert waren. Aus der Wachstumsrate konnte auf den Aggregatzustand des auf dem Pollen wachsenden Wassers geschlossen werden. So konnte Wachstum von Flüssigwasser bei  $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$ , und einer Eissättigung von  $S_{\text{Eis}} = 125\%$  ( $S_{\text{W}} = 104\%$ ) und Eiskristallwachstum bei  $T = -19\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $S_{\text{Eis}} = 127\%$ ,  $S_{\text{W}} = 106\%$  beobachtet werden.

Weitere Untersuchungen die im Folgenden beschrieben werden, war die Größenänderung von flüssigen Tropfen bei wasserunter- und übersättigten Bedingungen, der Massenverlust beim Gefrieren von unterkühlten Tropfen, sowie das Eiskristallwachstum auf gefrorenen Tropfen und Silberiodidpartikeln.

**Massenverlust beim Gefrieren.** In dieser Arbeit wurden flüssige Wassertropfen bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes gespeichert. Diese unterkühlte Wassertropfen wärmen sich beim Gefriervorgang aufgrund der frei werdenden latenten Schmelzwärme auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf. Ihre Temperatur ist dadurch gegenüber der Umgebung solange erhöht, bis sie komplett durchgefroren und danach wieder abgekühlt sind. Während dieser Zeit von wenigen hundert Millisekunden kommt es zu einem Massenverlust, da diese Partikel aufgrund eines erhöhten Dampfdrucks stärker verdampfen.

Dieser Massenverlust konnte als Sprung in der Gleichspannungskurve des gespeicherten Tropfens detektiert werden. Die auf diese Weise experimentell bestimmte Höhe des Massenverlusts stimmt gut mit Modellberechnungen überein.

**Eiskristallwachstum auf gefrorenen Tropfen.** Um Eiskristallwachstum aus der Gasphase zu beobachten, wurden heterogen gefrorene Tropfen bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  als Substrat verwendet. Diese im Durchmesser zwischen  $60\text{ }\mu\text{m}$  und  $90\text{ }\mu\text{m}$  großen Partikel wuchsen zunächst mit einer rauen, nicht in der Kristallform bestimmbaren Oberfläche. Nach einer Beobachtungszeit von 3-5 Minuten (je nach Wassersättigung) war eine eindeutige Kristallstruktur erkennbar. Dabei konnte aufgrund der sich ändernden relativen Feuchte ein Übergang der Kristallmorphologie von Prismen zu Plättchen beim Übergang von wasserübersättigten zu wasseruntersättigten Bedingungen beobachtet werden. Dieser entsprach dem in der Literatur beschriebenen Verhalten

---

bei dieser Temperatur [Libbrecht, 2005], [Hanajima, 1949].

Grundsätzlich sind die langen Wachstumszeiten, bis eine eindeutige Kristallform erkennbar ist, als Nachteil zu werten. Da die relative Feuchte innerhalb des Levitators während der Messung langsam abnimmt, variiert das Kristallwachstum in diesem Zeitraum dementsprechend. Um das Wachstum bei quasi konstanten Bedingungen beurteilen zu können, müssen daher die Beobachtungszeiten verkürzt werden. Dies kann durch kleinere Tropfen umgesetzt werden, deren Größenvariabilität jedoch durch die verwendeten Injektoren begrenzt ist. Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung von heterogenen Keimen als Substratpartikel, was in den folgenden Untersuchungen umgesetzt wurde.

**Eiswachstum auf Silberiodid.** Das von der Eissättigung abhängige Wachstum von Eiskristallen auf Silberiodidpartikeln konnte in vier Temperaturbereichen zwischen  $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$  beobachtet werden. Die Mehrheit der Substratpartikel besaß mehr als einer aktiven Stelle, auf der Eis wuchs. Daher entwickelten sich diese zu Eispartikel aus mehreren Einkristallen. Vereinzelt konnten auch Partikel untersucht werden, die aus einem einzelnen Einkristall bestanden. Die von Temperatur und Eissättigung abhängende Morphologie der Eiskristalle stimmte gut mit den in der Literatur [Libbrecht, 2005], [Hanajima, 1949] beschriebenen Beobachtungen überein. Dabei konnten temperatursensitive Übergänge der Morphologie bei  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  beobachtet werden. Ebenso konnte im Temperaturbereich um  $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$  die Verringerung des Aspektverhältnisses bei zunehmender Eissättigung nachvollzogen werden.

Um das geometrische Wachstum zu bestimmen wurde ein spezielles Bildanalyseverfahren entwickelt, das die Rotation der nichtsphärischen Eiskristalle im elektrischen Speicherfeld ausnutzte. Somit konnte für die Eiskristalle Flächen- und Massenwachstum bestimmt werden, welche in guter Übereinstimmung mit der Literatur stehen [Bailey and Hallett, 2004]. Da die Partikel im Levitator rotierten, konnten das Wachstum der Basalfläche, als auch der Prismenfläche beobachtet werden. Für Partikel, die aus einem einzigen Einkristall bestanden, konnten somit die Wachstumsraten der Basalflächen- und Prismenflächenprojektion unabhängig voneinander bestimmt werden.

Ein Einfluss des elektrischen Feldes, der Ladung auf der Partikeloberfläche als auch des elektrischen Speicherfeldes des elektrodynamischen Levitators konnte hinsichtlich der Morphologie und die Wachstumsraten der Eiskristalle nicht beobachtet werden.

## Ausblick

In dieser Arbeit wurde ein experimenteller Aufbau vorgestellt in dem bei regelbarer relativer Feuchte das Eiskristallwachstum beobachtet wurde. Dieses Experiment ist darüber hinaus dafür geeignet, weiterführende Untersuchungen an wachsenden Kristallen durchzuführen. Eine sehr interessante Fragestellung hinsichtlich des Einflusses der Eiskristalle auf die Wechselwirkung mit der solaren Einstrahlung ist die nach der Streucharakteristik der Kristalle. Um and McFarquhar [2009] und Wyser and Yang [1998] berichten über abweichenden Streueigenschaften von Eiskristallaggregaten gegenüber Einkristallen. Hier sind sowohl die Anteile an Vorwärts- und Rückstreuung von hohem Interesse. Mit einer Anpassung des optischen Aufbaus könnte der Levitator dazu verwendet werden, die Streucharakteristik direkt am schwebenden Partikel zu untersuchen.

Für die in diesem Manuskript beschriebenen Untersuchungen wurde Silberiodid als ein bereits gut charakterisierter heterogener Depositionsgefrierkeim verwendet. Jedoch ist es denkbar in diesem Aufbau auch die Eigenschaften nicht charakterisierter, atmosphärisch relevanter Keime

## 8. ZUSAMMENFASSUNG

---

hinsichtlich des Depositions- und Kondensationsgefrieren zu untersuchen. Von wissenschaftlichen Interessen sind hier neben reinen vulkanischen Aschen und Mineralstäuben auch gealterte Substanzen wie beispielsweise mit Schwefelsäure gecoatete Mineralpartikel [Reitz et al., 2011], [Steinke et al., 2011].

Neben dem Eiswachstum im Hinblick auf dessen Kristallform bieten sich weitere Fragestellungen bezüglich der Eisbildung in eisübersättigter Umgebung. Es gibt Beobachtungen von hohen relativen Eissättigungen mit Werten  $RH_{Eis} \gg 100\%$  innerhalb hoher troposphärischer Eiswolken [Kraemer et al., 2009]. Infolge der Existenz von Eispartikeln die damit die relative Feuchte der Umgebung bestimmen, sollten  $RH_{Eis}$  bei 100% liegen. Es gibt Untersuchungen, die zeigen, dass ein Glassübergang von organischen Lösungströpfchen in diesen Wolkenregion die Wasserbeziehungweise Eisaufnahme unterdrücken und damit hohe Übersättigungen entstehen können [Zobrist et al., 2008]. Mit dem in dieser Arbeit beschriebenen Aufbau ist es möglich Tröpfchen im glasartigen Zustand in eisübersättigter Umgebung zu speichern und ihr Verhalten zu untersuchen. Hierbei sind vor allem organische Verbindungen wie Zitronensäure und oder Maltose von Interesse.

# Literaturverzeichnis

Archer, D. G. and R. W. Carter

2000. Thermodynamic properties of the NaCl+H<sub>2</sub>O system. 4. heat capacities of H<sub>2</sub>O and NaCl(aq) in cold-stable and supercooled states. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(35):8563–8584.

Bailey, M. and J. Hallett

2004. Growth rates and habits of ice crystals between -20 degrees and -70 degrees c. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 61(5):514–544.

Bartlett, J. T., A. P. Vandenhevel, and B. J. Mason

1963. Growth of ice crystals in an electric field. *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Physik*, 14(5):599+.

Bentley, W. and W. Humphreys

1962. *Snow Crystals (Dover Pictorial Archive)*, reprint edition. Dover Publications.

Bentley, W. A.

1922. Photographing snowflakes. *Popular Mechanics Magazine*, 37:309–312.

Bird, B. R., W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot

2007. *Transport Phenomena*, 2nd edition. John Wiley and Sons.

Bohren, C. F. and D. Huffman

1983. *Absorption and Scattering of Light by small Particles*. John Wiley and Sons.

Bowen, E.

1954. Australian experiments on artificial stimulation of rainfall. *Agricultural Science*, 20(1):18–23.

Burton, W. K., N. Cabrera, and F. C. Frank

1951. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 243(866):299–358.

Davis, E. and A. Ray

1980. Single aerosol-particle size and mass measurements using an electrodynamic balance. *Journal of Colloid and Interface Science*, 75(2):–576.

Detwiler, A. G. and B. Vonnegut

1981. Humidity required for ice nucleation from the vapor onto silver-iodide and lead-iodide aerosols over the temperature-range -6 to -67 degC. *Journal of Applied Meteorology*, 20(9):1006–1012.

- Diehl, K., C. Quick, S. Matthias-Maser, S. K. Mitra, and R. Jaenicke  
2001. The ice nucleating ability of pollen - Part I: Laboratory studies in deposition and condensation freezing modes. *Atmospheric Research*, 58(2):75–87.
- Diem, M.  
1968. Zur struktur der niederschläge. iii. *Archiv für Meteorologie, Geophysik und Bioklimatologie, Serie B*, 16:347–390.
- Duft, D.  
2011. *Laborexperimente zur Mikrophysik der Wolken*. Dissertation, Technische Universität Ilmenau.
- Duft, D. and T. Leisner  
2004. The index of refraction of supercooled solutions determined by the analysis of optical rainbow scattering from levitated droplets. *International Journal of Mass Spectrometry*, 233:61–65.
- Fletcher, P., E. Squires, and G. Bowen  
1962. *The Physics of Rainclouds*, 1st edition. Cambridge University Press.
- Frank, F. C.  
1974a. Descartes' observations on the amsterdam snowfalls of 4, 5, 6 and 9 february 1634. *Journal of Glaciology*, 13:535.
- Frank, F. C.  
1974b. Japanese work on snow crystals. *Journal of Crystal Growth*, 24–25(0):3 – 5.
- Frank, F. C.  
1982. Snow crystals. *Contemporary Physics*, 23(1):3–22.
- Gast, F. U. and H. Fiehn  
2003. The development of integrated microfluidic systems at GeSiM. *Lab on a Chip*, 3(1):6N–10N.
- Gilman, J. J.  
1963. *The art and science of growing crystals*. John Wiley and Sons Inc.
- Gonda, T. and T. Yamazaki  
1978. Morphology of ice droxtals grown from supercooled water droplets. *Journal of Crystal Growth*, 45(0):66 – 69.
- Griffith, R. F. and J. Latham  
1974. Electrical corona from ice hydrometeors. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 100(424):163–180.
- Hall, W. D. and H. R. Pruppacher  
1976. Survival of ice particles falling from cirrus clouds in subsaturated air. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 33(10):1995–2006.
- Hallett, J.  
1961. The growth of ice crystals on freshly cleaved covellite surfaces. *Philosophical Magazine*, 6(69):1073–1087.

- Hallett, J. and B. J. Mason  
1958. Influence of organic vapours on the crystal habit of ice. *Nature*, 181(4607):467–469.
- Hanajima, M.  
1949. On the conditions of growth of snow crystal. *Low Temperature Science*, A1:53–65.
- Harrington, James B., J. and K. Metzger  
1963. Ragweed pollen density. *American Journal of Botany*, 50(6):pp. 532–539.
- Hecht, E.  
2009. *Optik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag.
- Hobbs, P. V.  
2010. *Ice Physics*. Oxford Classic Texts in the Physical Sciences.
- Hoffmann, N.  
2012. Laborexperiment zum Kontaktgefrieren unterkühlter Wolkentropfen. Diplomarbeit, Universität Heidelberg.
- Hoose, C., J. E. Kristjansson, J.-P. Chen, and A. Hazra  
2010. A Classical-Theory-Based Parameterization of Heterogeneous Ice Nucleation by Mineral Dust, Soot, and Biological Particles in a Global Climate Model. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 67(8):2483–2503.
- Joulenev, A.  
1994. Thermisches Leuchten kleiner Metallpartikel in einer Paul-Falle. Diplomarbeit, Freie Universität Berlin.
- Keller, V. W. and J. Hallett  
1982. Influence of air velocity on the habit of ice crystal growth from the vapor. *Journal of Crystal Growth*, 60(1):91 – 106.
- Kepler, J. and L. Dunsch  
2005. *Vom sechseckigen Schnee*, 1st edition. Hellerau-Verlag.
- Kleber, W., H.-J. Bautsch, J. Bohm, and D. Klimm  
2010. *Einführung in die Kristallographie*, 19th edition. Oldenbourg Wissenschaftsverlag.
- Knight, C. A.  
1971. Breeding of crystal nuclei by classical nucleation: Theory and some observations and experiments. *Journal of Crystal Growth*, 11(3):201 – 217.
- Kobayashi, T.  
1961. The growth of snow crystals at low supersaturations. *Philosophical Magazine*, 6(71):1363–1370.
- Kostinski, A. and W. Cantrell  
2008. Entropic aspects of supercooled droplet freezing. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 65(9):2961–2971.
- Kraemer, M., C. Schiller, A. Afchine, R. Bauer, I. Gensch, A. Mangold, S. Schlicht, N. Spelten, N. Sitnikov, S. Borrmann, M. de Reus, and P. Spichtinger  
2009. Ice supersaturations and cirrus cloud crystal numbers. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(11):3505–3522.

Krämer, B.

1998. *Laboruntersuchungen zum Gefrierprozeß in polaren stratosphärischen Wolken*. Dissertation, Freie Universität Berlin.

Lamb, D. and P. V. Hobbs

1971. Growth rates and habits of ice crystals grown from vapor phase. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 28(8):1506–1509.

Langmuir, I.

1951. Cloud seeding by means of dry ice, silver iodide, and sodium chloride. *Transactions of the New York Academy of Sciences*, 14(1):40–44.

Libbrecht, K. G.

2005. The physics of snow crystals. *Reports on Progress in Physics*, 68(4):855–895.

Libbrecht, K. G. and P. Rasmussen

2003. *The Snowflake*, 1st edition. Voyageur Press.

Libbrecht, K. G. and V. M. Tanusheva

1998. Electrically induced morphological instabilities in free dendrite growth. *Physical Review Letters*, 81:176–179.

Libbrecht, K. G. and V. M. Tanusheva

1999. Cloud chambers and crystal growth: Effects of electrically enhanced diffusion on dendrite formation from neutral molecules. *Physical Review E*, 59:3253–3261.

Magono, C. and W. L. Chung

1966. Meteorological classification of natural snow crystals. *Journal of the Faculty of Science*, 7(Geophysics, 2(4)):321–335.

March, R. E. and R. J. Hughes

1989. *Quadrupole storage mass spectrometry*, 1st edition. Wiley, New York.

Mason, B. J., G. W. Bryant, and A. P. Van den Heuvel

1963. The growth habits and surface structure of ice crystals. *Philosophical Magazine*, 8(87):505–526.

McDonald, J. E.

1963. Use of electrostatic analogy in studies of ice crystal growth. *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik*, 14(5):610+.

Mie, G.

1908. Beiträge zur Optik trüber Medien. *Analen der Physik*, 4. Folge(25(3)):377–445.

Müller, R.

2010. *Stabilität und Zerfalldynamik hochgeladener Flüssigkeitströpfchen*. Dissertation, Technische Universität Ilmenau.

Murphy, D. M. and 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, Part b):1539–1565.

- Nakaya, U., M. Hanajima, and J. Muguruma  
1958. Physical investigations on the growth of snow crystals. *Journal of the Faculty of Science, Hokkaido University. Ser. 2, Physics*, 5:87–118.
- Nelson, J.  
2001. Growth mechanisms to explain the primary and secondary habits of snow crystals. *Philosophical Magazine A-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*, 81(10):2337–2373.
- Nelson, J.  
2005. Branch growth and sidebranching in snow crystals. *Crystal Growth and Design*, 5(4):1509–1525.
- Nelson, J. and C. Knight  
1998. Snow crystal habit changes explained by layer nucleation. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 55(8):1452–1465.
- Nielsen, J. K., C. Maus, D. Rzesanke, and T. Leisner  
2011. Charge induced stability of water droplets in subsaturated environment. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(5):2031–2037.
- Nousiainen, T., H. Lindqvist, G. M. McFarquhar, and J. Um  
2011. Small irregular ice crystals in tropical cirrus. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 68(11):2614–2627.
- Pander, T.  
2011. Gefrierverhalten unterkühlter Wolkentropfen. Diplomarbeit, Universität Heidelberg.
- Paul, W. and M. Raether  
1955. Das elektrische Massenfilter. *Zeitschrift der Physik*, 40:262–273.
- Petersen, D., M. Bailey, J. Hallett, and W. H. Beasley  
2006. Laboratory investigation of positive streamer discharges from simulated ice hydrometeors. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 132(615):263–273.
- Podzimek, J.  
1966. Experimental determination of capacity of ice crystals. *Studia Geophysica et Geodae-tica*, 10(2):235+.
- Pope, F. D.  
2010. Pollen grains are efficient cloud condensation nuclei. *ENVIRONMENTAL RESEARCH LETTERS*, 5(4).
- Pruppacher, H. R. and J. D. Klett  
1997. *Microphysics of Clouds and Precipitation*, 2nd edition. Kluwer Academic Publishers.
- Pummer, B. G., H. Bauer, J. Bernardi, S. Bleicher, and H. Grothe  
2012. Suspendable macromolecules are responsible for ice nucleation activity of birch and conifer pollen. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(5):2541–2550.
- Ramires, M. L. V., C. A. N. de Castro, Y. Nagasaka, A. Nagashima, M. J. Assael, and W. A. Wakeham  
1995. Standard reference data for the thermal conductivity of water. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 24(3):1377–1381.

- Reitz, P., C. Spindler, T. F. Mentel, L. Poulain, H. Wex, K. Mildenerger, D. Niedermeier, S. Hartmann, T. Clauss, F. Stratmann, R. C. Sullivan, P. J. DeMott, M. D. Petters, B. Sierau, and J. Schneider  
2011. Surface modification of mineral dust particles by sulphuric acid processing: implications for ice nucleation abilities. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(15):7839–7858.
- Rickels, W., G. Betz, J. Heintzenberg, G. Klepper, O. Renn, A. Proelß, and M. Zürn  
2012. Sondierungsstudien climate engineering. Website. Available online at <http://www.kiel-earth-institute.de/projekte/forschung/sondierungsstudie-climate-engineering>; besucht am 5. April 5. 2012.
- Roedel, W.  
2000. *Physik unserer Umwelt - Die Atmosphäre*, 3. edition. Springer.
- Rogers, R. R. and M. K. Yau  
1989. *A short course in cloud physics*, 3rd edition. Pergamon Press, Oxford ; New York.
- Ryan, B. F., E. R. Wishart, and D. E. Shaw  
1976. Growth-rates and densities of ice crystals between -3 degC and -21 degC. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 33(5):842–850.
- Schaller, R. C. and 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):1788–1802.
- Schwabl, F.  
2006. *Statistische Mechanik*, 3rd edition. Springer Berlin Heidelberg.
- Seinfeld, J. H. and S. N. Pandis  
1998. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 1st edition. John Wiley and Sons, New York.
- Smith, R. S. and B. D. Kay  
1999. The existence of supercooled liquid water at 150 k. *Nature*, 398(6730):788–791.
- Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. Averyt, M. Tignor, and H. Mille  
2007. *Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007*. Cambridge University Press.
- Steinke, I., O. Möhler, A. Kiselev, M. Niemand, H. Saathoff, M. Schnaiter, J. Skrotzki, C. Hoose, and T. Leisner  
2011. Ice nucleation properties of fine ash particles from the eyjafjallajökull eruption in april 2010. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(24):12945–12958.
- Stoeckel, 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.
- Takahashi, C.  
1976. Relation between the deformation and the crystalline nature of frozen water drops. *Journal of the Meteorological Society of Japan*, 54(6):448–453.

- Takahashi, C. and M. Mori  
2006. Growth of snow crystals from frozen water droplets. *Atmospheric Research*, 82(1–2):385 – 390.
- Tudor, V. and M. M. Ohadi  
2006. The effect of stationary and sweeping frequency ac electric fields on frost crystal removal on a cold plate. *International Journal of Refrigeration*, 29(4):669 – 677.
- Tudor, V., M. M. Ohadi, and F. H. R. França  
2003. An experimental investigation on frost control using dc and ac electric fields on a horizontal, downward-facing plate. *HVAC & R Research*, 9(2):203–213.
- Turnbull, D. and B. Vonnegut  
1952. Nucleation catalysis. *Industrial and Engineering Chemistry*, 44(6):1292–1298.
- Um, J. and G. M. McFarquhar  
2007. Single-scattering properties of aggregates of bullet rosettes in cirrus. *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 46(6):757–775.
- Um, J. and G. M. McFarquhar  
2009. Single-scattering properties of aggregates of plates. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 135(639):291–304.
- Vonnegut, B.  
1947. The nucleation of ice formation by silver iodide. *Journal of Applied Physics*, 18(7):593–595.
- Wang, C. C., Y. J. Chang, S. J. Fan, and W. J. Sheu  
2004. Some observations of the frost formation in fine arrays. *Heat Transfer Engineering*, 25(8):35–47.
- Warner, J. and S. Twomey  
1956. The use of silver iodide for seeding individual clouds. *Tellus*, 8(4):453–459.
- Wender, C.  
2007. Speicherung und gezielte Kollision zweier Partikel in einer elektrodynamischen Falle. Diplomarbeit, Technische Universität Ilmenau.
- Westbrook, C. D., R. J. Hogan, and A. J. Illingworth  
2008. The capacitance of pristine ice crystals and aggregate snowflakes. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 65(1):206–219.
- Woodley, W. L.  
1970. Rainfall enhancement by dynamic cloud modification. *Science*, 170(3954):127–132.
- Wyser, K. and P. Yang  
1998. Average ice crystal size and bulk short-wave single-scattering properties of cirrus clouds. *Atmospheric Research*, 49(4):315–335.
- Zettlemoyer, A. C., J. J. Chessick, and N. Tcheurek  
1961. Surface properties of silver iodide. *Nature*, 192(480):653+.

- Zhang, J., D. Jin, L. Zhao, X. Liu, J. Lian, G. Li, and Z. Jiang  
2011. Preparation of nano-silver iodide powders and their efficiency as ice-nucleating agent in weather modification. *Advanced Powder Technology*, 22(5):613–616.
- Zhang, Y., A. Macke, and F. Albers  
1999. Effect of crystal size spectrum and crystal shape on stratiform cirrus radiative forcing. *Atmospheric Research*, 52(1-2):59–75.
- Zobrist, B., T. Koop, B. P. Luo, C. Marcolli, and T. Peter  
2007. Heterogeneous ice nucleation rate coefficient of water droplets coated by a nonadecanol monolayer. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(5):2149–2155.
- Zobrist, B., C. Marcolli, D. A. Pedernera, and T. Koop  
2008. Do atmospheric aerosols form glasses? *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(17):5221–5244.

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während dieser Arbeit unterstützt haben.

Dank geht an Thomas Leisner, bei dem ich seit der Zeit in Ilmenau viel gelernt habe und der immer mit Leichtigkeit Spaß an der Physik vermittelt hat.

Daniel hat mir nicht nur im Labor helfend zur Seite gestanden und tolle Vorarbeit zu diesem Projekt geleistet. Er ließ mit viel Wortwitz den Arbeitsalltag und auch manchen Abend unterhaltsam wie Flug vergehen.

Für den wissenschaftlichen Rat und Unterstützung möchte ich Alexei ebenso danken, wie für die Hilfe bei der Fertigstellung diese Manuskripts. Für die Versorgung mit Nervennahrung und Gummitierchen geht ein ganz lieber Dank an Nadine. Ein großen Dankeschön geht an die Techniker des AAF, die mir bei kleinen und größeren Schwierigkeiten helfend zur Seite standen. Ebenso möchte ich mich bei meiner Mutter und meinen Geschwistern, für ihre Unterstützung und ihr Verständnis in der sehr arbeitsreichen Zeit bedanken.

An Denis geht ein besonderes Dankeschön, nicht nur für die tatkräftige Unterstützung in der Endphase der Arbeit sondern dafür, dass er da war, auch wenn es mal nicht mehr weiter ging.

## **Selbständigkeitserklärung**

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation mit dem Titel „Eiskristallwachstum aus der Gasphase auf elektrodynamisch levitierten Einzelpartikeln“ eigenständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, angefertigt zu haben. Alle öffentlichen Quellen sind als solche kenntlich gemacht. Die vorliegende Arbeit ist in dieser oder anderer Form zuvor nicht als Prüfungsarbeit zur Begutachtung vorgelegt worden.

Karlsruhe

Christiane Wender