

Schlußbericht für das AFS-Projekt 07AF220/3

(Thomas Leisner¹, Hermann Vortisch, Freie Universität Berlin)

1 Aufgabenstellung

Im Rahmen des Projektes sollte durch Kombination eines Raman-Spektrometers mit einer elektrodynamischen Falle in einer Klimakammer eine Apparatur zur Durchführung von Experimenten an einzeln levitierten Partikeln im Mikrometermaßstab aufgebaut werden. Als Modellsysteme für in der Erdatmosphäre auftretende Prozesse, an denen Aerosole beteiligt sind, sollten die Bildung fester Phasen in Schwefelsäurepartikeln sowie die Aufnahme von Schwefeldioxid durch Elektrolyttröpfchen untersucht werden.

2 Technischer Stand zu Beginn des Projektes

Bei Projektbeginn waren bereits wesentliche Teile der auszubauenden Apparatur fertig entwickelt und teilweise bereits hergestellt. Ein Raman-Spektrometer sowie der Anregungslaser (Ar^+), ein optischer Tisch und weitere Komponenten wurden in der Anfangsphase kostenneutral erworben. Alle weiteren benötigten Geräte und Komponenten wurden aus dem Projekt-Budget erworben.

Mit Ausnahme der Raman-Spektroskopie waren Erfahrungen mit allen anzuwendenden Methoden vorhanden. Insbesondere die elektrodynamische Levitation und Methoden zur Bestimmung der Partikelgröße aus dem elastisch gestreuten Licht waren bereits in früheren Projekten der Arbeitsgruppe erfolgreich eingesetzt worden.

¹ Derzeitige Adresse: Institut für Physik, Technische Universität Ilmenau, Postfach 100565, 98684 Ilmenau

3 Benutzte Informations- und Dokumentationsdienste, verwendete Fachliteratur

Neben den Recherchemöglichkeiten, die das System "STN Easy" des Forschungszentrums Karlsruhe bietet, wurden vielfach direkt die Suchfunktionen auf den Internetseiten der Fachzeitschriftenverlage genutzt. Darüber hinaus wurden Suchmöglichkeiten lokaler Fachbibliotheken ausgewertet. Ein Verzeichnis der im Rahmen des Projektes verwendeten Fachliteratur findet sich am Ende dieses Berichts.

4 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Eine enge Zusammenarbeit bestand mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. Baumgärtel am Fachbereich Chemie der Freien Universität Berlin. Zum regelmäßigen Erfahrungsaustausch wurde ein gemeinsames Seminar durchgeführt. In zahlreichen zusätzlichen Gesprächen wurden weitere Details erläutert.

5 Ablauf des Vorhabens

Am Anfang der Bearbeitung dieses Projektes standen die Einrichtung eines Labors und der Aufbau der Meßapparatur. Diese Apparatur sollte die folgenden Funktionen beinhalten:

- stabile berührungsfreie Lagerung (Levitation) einzelner Flüssigkeitströpfchen mit Größen im 10 μm -Bereich,
- winkel- und polarisationsaufgelöste Aufnahme des elastischen Streulichtes (Mie-Streuung)
- reproduzierbare Erzeugung solcher Tröpfchen.
- Kontrolle und Beeinflußbarkeit der Temperatur,
- Veränderbarkeit der Gasatmosphäre
- Größenbestimmung,
- zeitaufgelöste Ramanspektroskopie.

Wir entschieden uns für einen elektrodynamischen Levitator welcher in eine Klimakammer integriert und mit einem Gaseinlaßsystem ausgerüstet ist.

In den ersten zwei Jahren der Laufzeit des Projektes wurde die beantragte Apparatur aufgebaut und eingehenden Tests unterzogen. Dabei wurden bereits erste Erfahrungen mit der Raman-Spektroskopie an einzelnen, frei in der elektrodynamischen Falle schwebenden Tröpfchen gemacht. Diese Erfahrungen wurden zur schrittweisen Verbesserung insbesondere der Strahlführung und -justage des Anregungslasers genutzt. So konnte nach und nach eine stabile Justage des Lasers erreicht werden, die die Aufnahme von Raman-Spektren der levitierten Partikel über lange Zeiträume und mit gleichbleibend hoher Qualität ermöglichte. Weitere Tests der Anlage betrafen die Vakuumfestigkeit der kühlbaren Doppelkammer und die Kühlung selbst sowie die Detektion des elastisch gestreuten Lichtes.

Während des Aufbaus wurden die Computersteuerung der Experimente sowie die synchronisierte Erfassung der Raman-Spektren und aller weiteren Meßdaten wie Temperatur, elastisch gestreutes Licht (winkelaufgelöst und nach Polarisationsrichtungen getrennt), der daraus abgeleitete Durchmesser sphärischer Streuer, relative Luftfeuchtigkeit im Experimentiervolumen etc. entwickelt.

Im dritten Jahr der Projektlaufzeit wurden Experimente zu Phasenübergängen und -umwandlungen in einzelnen Schwefelsäurepartikeln erfolgreich durchgeführt. Art und Ergebnisse dieser Experimente werden weiter unten in diesem Bericht ausführlich beschrieben. Parallel dazu wurden erste Programme zur Auswertung der Meßdaten und zur Simulation der Raman-Emission aus sphärischen Streuern geschrieben. Die Simulationen dienten der Vertiefung des Verständnisses für die beteiligten Prozesse.

Erste Vorversuche zur reaktiven Gasaufnahme von Schwefeldioxid durch levitierte Lösungsströpfchen wurden durchgeführt. In der Zusammenfassung des vorliegenden Berichts werden wichtige Eckpunkte für diese Art von Experimenten genannt.

6 Wissenschaftlicher Stand, an den angeknüpft wurde, sowie Erkenntnisse anderer Stellen, die während der Durchführung bekannt wurden

6.1 Bildung und Schmelzen von SAT ([Middlebrook et al., 1993])

In dieser Studie wurden dünne Schwefelsäurefilme direkt aus der Gasphase aus SO_3 und H_2O gebildet und mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) untersucht. Die H_2SO_4 -

Konzentrationen der Filme wurden über Temperatur und Wasserdampfpartialdruck gesteuert und per FTIR-Spektroskopie gemessen. Zur Konzentrationsbestimmung werden hierbei die Flächenverhältnisse bestimmter IR-Banden des Wasser und des Sulfats herangezogen. Die Aufnahme von Wasserdampf durch die Filme, die Bildung von Eis und SAT sowie das Schmelzen von SAT wurden unter Vakuum untersucht.

Die Aufnahme von Wasserdampf bei Abkühlung und die damit verbundene Abnahme der Konzentration entsprach dabei den Erwartungen. Die Konzentrationen bewegten sich dabei im Bereich 90 wt% (215 K) bis 50 wt% (180 K). Bei Konzentrationen im Bereich der SAT-Schmelzkurve wurde die Bildung von SAT bei simultaner Eis-Kristallisation beobachtet und die Abhängigkeit der Nukleationswahrscheinlichkeit von der Kühlrate untersucht. Es wurde kein solcher Zusammenhang gefunden. Die Identifikation der festen Phasen SAT und Eis ergab sich aus charakteristischen Veränderungen in den Infrarotspektren. So verringert sich z.B. bei der Bildung von SAT die Linienbreite einer Sulfat-Bande.

Die Autoren schreiben weiter, daß keine eindeutigen Voraussetzungen für eine sichere SAT-Nukleation zu finden waren und schließen daraus, daß das Gefrieren von SAT aus Schwefelsäure ein langsamer, stochastischer Prozeß ist. Da in fast allen Experimenten unter stratosphärischen Bedingungen SAT kristallisierte, gehen die Autoren weiter davon aus, daß die anderen Hydrate der Schwefelsäure für die Stratosphäre unbedeutend sind.

Im Gegensatz zur Kristallisation war das Schmelzen von SAT reproduzierbar. Das gebildete SAT schmolz immer dann, wenn beim Aufwärmen die Parameter (Temperatur, Konzentration) des Films diesen Bereich verließen. Die mit A und B gekennzeichneten Kurven sind Dampfdruck-Isobaren, mit denen die experimentellen Werte im Rahmen ihrer Fehlergrenzen übereinstimmten. Entgegen der Erwartung nach dem Phasendiagramm bildete sich nach dem Schmelzen von SAT weder das Trihydrat SATr noch das Dihydrat SAD, sondern die Schmelzen blieben bei weiterer Erwärmung flüssig. Die Autoren deuten eine kinetische Hinderung der Umwandlung $SAT \Rightarrow SATr + SAD$ an.

6.2 Auftreten von SAO in Kalorimetrie-Experimenten ([Zhang et al., 1993])

Wie weiter oben bereits erwähnt, berichten Zhang et al. von Kalorimetrie-Experimenten, bei denen ihrer Interpretation nach SAO gebildet wurde. Diese Experimente werden hier ausführlich dargestellt, da sich an ihnen grundlegende Ansätze und auch typische Schwierigkeiten bei der Interpretation von Phasenumwandlungen in H_2SO_4 -Lösungen aufzeigen lassen. Die Autoren untersuchten H_2SO_4 -Lösungen mit den Konzentrationen 20, 40 und 50 wt% mit der DSC-Methode (*Differential Scanning Calorimetry*) sowie separat mit

IR-Spektroskopie. Bei der DSC-Technik wird die Probe in einem Behälter erwärmt, und zwar so, daß die Heizrate immer konstant bleibt. Ein Referenzbehälter (leer oder mit einer Referenzsubstanz gefüllt) wird gleichzeitig so erwärmt, daß seine Heizrate immer der des Probenbehälters entspricht. Die Differenz der von den beiden Heizelementen pro Zeiteinheit abgegebenen Wärmemengen, der sogenannte differentielle Wärmestrom, ist die Meßgröße der DSC-Methode.

Ein bei konstanter Heizrate gleichbleibender differentieller Wärmestrom gibt bei Division durch die Heizrate die Wärmekapazität der Probe wieder. Tritt in der Probe ein Phasenübergang auf, so muß wegen der dabei umgesetzten latenten Wärme der Probenbehälter stärker oder weniger stark geheizt werden, um die festgesetzte Heizrate beizubehalten. Dementsprechend nimmt der differentielle Wärmestrom bei Phasenübergängen erster Ordnung vorübergehend zu (Schmelzen) oder ab (Kristallisation). Eine Stufe im über der Temperatur aufgetragenen differentiellen Wärmestrom kennzeichnet dagegen einen Phasenübergang zweiter Ordnung wie z.B. die Glasbildung. In den Experimenten wurden jeweils 0.03 cm^3 der Lösungen eingefroren und dann mit der DSC-Methode untersucht. Die Autoren interpretieren ihre Meßkurven wie folgt:

Die gefrorene 20 wt%-Lösung besteht anfangs aus Eis + SAO. Das SAO wird bei $T = -73 \text{ }^\circ\text{C}$ in SAH umgewandelt. Bei weiterer Erwärmung schmilzt das SAH beim Eutektikum Eis + SAH bei $-62 \text{ }^\circ\text{C}$ (Punkt 2). Es bleiben Eis und Lösung zurück, das Eis schmilzt bei $-14 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die feste Probe mit 50 wt% H_2SO_4 setzt sich aus SAO und SAT zusammen. Wie in der 20 wt%-Probe wird SAO bei $-73 \text{ }^\circ\text{C}$ in SAH umgewandelt. Das SAH geht bei $-53 \text{ }^\circ\text{C}$ peritektisch in SAT über (Punkt 4). SAT schmilzt dem Phasendiagramm entsprechend bei etwa $-33 \text{ }^\circ\text{C}$ (Punkt 5).

In der anfangs aus SAH und Eis bestehenden kristallinen 40 wt%-Lösung schmilzt SAH beim Eutektikum ($-62 \text{ }^\circ\text{C}$, Punkt 2), und das verbleibende Eis schmilzt bei ca. $-56 \text{ }^\circ\text{C}$.

Zu der dargestellten Interpretation der DSC-Kurven ist kritisch anzumerken, daß sie zwar in sich schlüssig sind, sich aber beim Blick in das Phasendiagramm andere Interpretationsmöglichkeiten anbieten, die ohne das Auftreten des Oktahydrates SAO die Kurvenverläufe erklären könnten. Die Zuordnung der Proben zu den angegebenen Anfangszusammensetzungen wird von den Autoren nicht begründet. Sie paßt auch meist nicht zu der Einteilung des Mischphasengebiets anhand der stöchiometrisch benachbarten stabilen Phasen. Insbesondere die Bildung von SAO in der 50 wt%-Lösung ist anzuzweifeln.

Die Beobachtung einer Phasenumwandlung bei $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ wäre hier auch durch die anfängliche Bildung von SAT zu erklären, das dann bei dieser Temperatur in SAH umgewandelt würde. Colberg berichtet von Temperaturzyklen-Experimenten an Lösungen mit den stöchiometrischen Zusammensetzungen von SAO (40.5 wt%), SAH (45.5 wt%) und SAT (57.6 wt%). In allen Fällen wurde die anfangs bei starker Unterkühlung gebildete feste (Misch-)Phase mit Hilfe der Raman-Spektroskopie als zumindest teilweise aus SAT bestehend identifiziert. Das in den beiden verdünnteren Lösungen neben Eis vorliegende SAT wurde beim Erwärmen im Bereich um $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ in SAH umgesetzt (s. u. Studie 11).

Zhang et al. haben auch während Temperaturzyklen IR-Spektren gemessen. Sie geben IR-Linienpositionen für die einzelnen Hydrate inklusive SAO an, schreiben aber selbst, daß eine eindeutige Unterscheidung SAO \Leftrightarrow SAT+Eis anhand der Spektren nicht zweifelsfrei möglich ist. Zudem wurden die Spektren nicht gleichzeitig mit den oben dargestellten DSC-Messungen aufgenommen. Es gibt also letztlich im veröffentlichten Material dieses Artikels keinen stichhaltigen Beweis für die Richtigkeit der Zuordnung der Zustände der DSC-Proben zu Phasengemischen.

6.3 Küvettenexperimente ([Beyer et al., 1994])

In dieser Arbeit wurden Küvettenexperimente zum Gefrieren binärer $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ - sowie vorrangig ternärer $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen durchgeführt. Die Kristallisation fester Phasen, die nicht genauer identifiziert wurden, wurde entweder bei konstanter Kühlrate optisch oder bei konstanter Temperatur durch die umgesetzte latente Wärme registriert. Für das ternäre System wurden zusätzlich Experimente mit gezielter Einbringung von Kristallisationskeimen gemacht.

Die Gefriertemperaturen von $5\text{ }\mu\text{l}$ -Proben mit Konzentrationen $<36\text{ wt}\%$ lagen etwa $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter den entsprechenden Schmelztemperaturen. Es ist kritisch anzumerken, daß diese maximale gefundene Unterkühlung auch eine Funktion der Oberflächenbeschaffenheit der Probenbehälter gewesen sein kann. Wie üblich, wird in diesem Konzentrationsbereich von den Autoren Eis als feste Phase erwartet. Für höhere Konzentrationen geben Beyer et al. SAO, SAH und SAT als prinzipiell mögliche feste Phasen an. Welche der Hydrate tatsächlich entstanden, wurde nicht ermittelt. Unterhalb der SAT-Schmelzkurve konnte den Autoren zufolge kein eindeutiger Trend der Kristallisationstemperaturen festgestellt werden. Etwas mehr Information bietet jedoch die grafische Darstellung der Resultate ([Beyer et al., fig. 2]). Proben, welche beim Abkühlen kristallisierten, taten dies demnach bei umso höheren

Temperaturen, je näher ihre Konzentration an der von SAT (57.6 wt%) lagen. Einige der Proben kristallisierten beim Abkühlen bis auf 150 K überhaupt nicht, sondern bildeten ein amorphes Glas. Diese Proben kristallisierten erst, wenn sie wieder aufgewärmt wurden. Im Übergangsbereich von der Eis- zur SAT-Schmelzkurve führte nur dieser Prozeß zur Kristallisation.

6.4 Aerosol +FTIR in einer Sedimentationskammer ([Anthony et al., 1995])

Anthony et al. untersuchten ein frei schwebendes Aerosol in einer Sedimentationskammer mit vermindertem Druck (200 Torr). Ausgehend von einem Sprühnebel aus konzentrierter Schwefelsäure wurde das Aerosol vor Eintritt in die Kammer durch kontrollierte Wasserdampfzugabe verdünnt. Die H_2SO_4 -Konzentration der Aerosoltröpfchen in der Sedimentationskammer wurde mittels FTIR-Spektroskopie aus dem Peak-Flächenverhältnis zweier dem Wasser bzw. dem Sulfat zugeordneten Infrarotbanden ermittelt. Zusätzlich wurde mittels der Mie-Theorie und unter Verwendung der von Palmer und Williams veröffentlichten Brechungsindex-Daten die Größenverteilung und Anzahldichte der Aerosoltröpfchen aus den Spektren abgeleitet. Typische mittlere Tröpfchenradien lagen bei 0.3 μm .

Das in die Kammer eingebrachte Aerosol wurde maximal drei Stunden lang bei Temperaturen von 189 bis 240 K beobachtet, die H_2SO_4 -Konzentrationen lagen dabei zwischen 35 und 95 wt%. In keinem der Experimente wurde die Kristallisation fester Phasen in den Aerosolpartikeln beobachtet. Die Autoren schätzen, daß mindestens 10% der Aerosoltröpfchen hätten kristallisieren müssen, um z.B. spektrale Signaturen von SAT zu finden. Bei Konzentrationen unterhalb 35 wt% bildete sich wegen der erforderlichen hohen Wasserpartialdrücke hingegen immer Eis direkt aus dem Wasserdampf und nicht im H_2SO_4 -Aerosol. Diese verdünnten Lösungen konnten deshalb nicht untersucht werden.

6.5 Aerosol +FTIR-Spektroskopie in einer Flußkammer ([Bertram et al., 1996])

Diese Arbeit von Bertram et al. ist der eben beschriebenen sehr ähnlich. Hier wurde jedoch das Aerosol direkt aus der Gasphasenreaktion von SO_3 und H_2O gebildet und in einer Flußkammer, also in einem Trägergasstrom, untersucht. Die H_2SO_4 -Konzentration wurde über die Gasflüsse der Reaktionsgase und die Temperatur geregelt. Desweiteren wurde das Aerosol vor Eintritt in die Flußkammer auf -40°C vorgekühlt, um die Wasserdampfaufnahme beim weiteren Abkühlen möglichst weitgehend zu unterbinden. Dabei wird der

Wasserdampfpartialdruck im Trägergas, der mit dem Aerosol im Gleichgewicht steht, so gering, daß die Bildung von Eis aus dem Wasserdampf unmöglich wird.

Dadurch konnte in dieser Arbeit der in der vorher beschriebenen Studie von Anthony et al. unzugängliche Konzentrationsbereich $<35 \text{ wt\% H}_2\text{SO}_4$ mit ähnlichen Tröpfchenradien untersucht werden. Ein Nachteil der Flußtechnik war jedoch eine maximale Beobachtungsdauer von etwa zwei Minuten. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf der Bestimmung der Temperaturen, bei denen sich je nach Konzentration Eis in den Aerosoltröpfchen zu bilden begann. Bertram et al. schreiben weiter, daß sie bei weiterer Abkühlung der Aerosole die Ausbildung eines eutektischen Gemisches erwarten, wobei zusätzlich (?) SAT oder ein amorphes Glas entstehen sollte. Den entsprechenden Temperaturbereich haben die Autoren aber nicht untersucht.

6.6 Bildung von SAO im Einzeltröpfchen-Experiment ([Imre et al., 1997])

Imre et al. haben eine Technik benutzt, die der in der vorliegenden Arbeit angewandten sehr nahe kommt. Diese Gruppe untersuchte einzelne in einer elektrodynamische Falle frei schwebende Schwefelsäuretröpfchen mit Durchmessern im Bereich $5\text{-}10 \mu\text{m}$. Phasenübergänge wurden anhand der Mie-Streuung verfolgt. Änderungen der H_2SO_4 -Konzentration wurden aus einer Gleichspannung berechnet, die immer so eingestellt wurde, daß eine konstante vertikale Position des Partikels in der Falle beibehalten wurde (siehe den Abschnitt über die Doppelringfalle weiter oben). Als Fixpunkt für diese Methode wurde die Zusammensetzung des anfangs unter Vakuum bei ca. 240 K "getrockneten" Tröpfchens verwendet. Die Autoren gehen weiter davon aus, daß der H_2O -Partialdruck in der Falle immer gleich dem Sättigungsdampfdruck über Eis bei der entsprechenden Temperatur war. Dies setzt eine ausreichende Menge an Eis an den Wänden der Experimentierkammer voraus. Die gefundenen Wertepaare (Konzentration, Temperatur) für die flüssigen Tröpfchen lagen bei Abkühlung dementsprechend auf der Eis-Schmelzkurve bzw. auf deren Extrapolation zu tieferen Temperaturen. Es wurden insgesamt vier Tröpfchen untersucht.

Wie bereits erwähnt, folgte die Konzentration der Tröpfchen bei Abkühlung der Eis-Schmelzkurve. Bei 166 K ging die metastabile flüssige Lösung plötzlich in eine feste Substanz über. Anschließend absorbierten alle Tröpfchen bei konstant gehaltener Temperatur von 166 K Wasser (Dauer $4\text{-}5$ Stunden). Die H_2SO_4 -Konzentration in Punkt C wurde zu $40.5 \pm 1.0 \text{ wt\%}$ ermittelt, das entspricht einem molaren Verhältnis $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{SO}_4$ von 8.0 ± 0.1 . Imre et al. schließen daraus, daß reines Oktahydrat SAO gebildet wurde. Beim Aufwärmen

blieb das SAO bis 212.7 ± 1 K stabil. Bei dieser Temperatur löste sich das SAO auf und die eutektische Lösung mit 37 wt% blieb zurück. Separate Experimente ergaben, daß die Tröpfchen bei 190 ± 3 K bis zu drei Tage flüssig gehalten werden konnten, bzw. daß einmal gebildetes SAO bei 190 ± 4 K bis zu vier Tage stabil blieb und sich weder in SAH noch in SAT umwandelte.

Der Artikel von Imre et al. wirft einige Fragen auf, die unbeantwortet bleiben. Es wird z.B. nicht erklärt, wie die anfangs bei 240 K unter Vakuum "abgetrockneten" Tröpfchen, die also eine sehr hohe H_2SO_4 -Konzentration haben sollten, zum Punkt A auf der Eis-Schmelzkurve geführt werden bzw. wie hoch diese Konzentration war, die ja als Fixpunkt für alle weiteren (relativen) Konzentrationsberechnungen diene. Auch wird die Genauigkeit dieser Methode nicht angegeben. Es kann auch nicht als befriedigend angesehen werden, daß die Bildung von SAO rein anhand der sich bei 166 K letztlich einstellenden Konzentration belegt wird. Angesichts der immer wieder beschriebenen immensen Schwierigkeiten bei Versuchen, SAO gezielt herzustellen, ist für eine solche Behauptung eigentlich ein spektroskopischer Beweis nötig. In diesem Kontext fällt auf, daß Imre et al. die Bildung einer *reinen* festen Phase SAH oder SAO nach der Kristallisation erwarten. Für eine solche Erwartung gibt es keine mir bekannte Begründung. Imre et al. bleiben sie ebenfalls schuldig. Krieger et al. haben in einem technisch sehr ähnlichen, jedoch viel überzeugenderen Experiment unter vergleichbaren Bedingungen keine Phasenübergänge gefunden (s. u., Studie Nr. 13). Diese Autoren geben auch Gründe für eine mögliche Fehlinterpretation von Imre et al. an (s. u.).

6.7 Kinetik der Hydratbildung in kalorimetrischen Küvettenexperimenten ([Koop et al., 1997])

In dieser sehr umfassenden Arbeit stellen Koop et al. Ergebnisse von kalorimetrischen Küvettenexperimenten an binären $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ - und ternären $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen vor. Darüber hinaus werden grundlegende Gedanken zur Statistik der homogenen Nukleation mathematisch formuliert sowie Anforderungen an Experimente zur Nukleation beschrieben. So weisen die Autoren z.B. darauf hin, daß kalorimetrische Messungen nur dann zur Abschätzung von Nukleationsraten nutzbar sind, wenn das Probenvolumen nach erfolgter Nukleation auch zügig durchkristallisiert. Vor- und Nachteile von Küvettenexperimenten gegenüber Messungen am Aerosol zur Abschätzung von Obergrenzen der Nukleationsrate werden diskutiert. Die Autoren argumentieren, daß bulk-Experimente dann sinnvoll sind, wenn im interessierenden Parameterbereich keine Kristallisation einsetzt. Dann kann sowohl

heterogene als auch homogene Nukleation in den sehr viel kleineren Tröpfchen eines Aerosols gleicher Konzentration ausgeschlossen werden. Hier erwähnen Koop et al. auch, daß bis herab zu 10 mbar kein Einfluß des Absolutdrucks auf das Auftreten von Phasenübergängen erwartet wird.

Koop et al. haben die Geschwindigkeit der Kristallisation des Tetrathyrates SAT und des Hemihexahyrates SAH aus Lösungen mit der jeweils idealen Stöchiometrie (SAT: 57.6 wt% = 1: 4, SAH: 45.6 wt% = 1: 6.5) untersucht. Beobachtet wurde jeweils die Proben temperatur als Funktion der Zeit bei langsamer Abkühlung. Das Auskristallisieren fester Phasen erhöht die Temperatur der Probe vorübergehend aufgrund der freiwerdenden latenten Wärme.

Interessant ist hierbei vor allem der Verlauf der Proben temperatur bei der Kristallisation von SAT aus einer Lösung mit der Stöchiometrie von SAH. Der deutlich flachere Kurvenverlauf zeigt, daß in dieser Situation die SAT-Kristallisation langsamer verläuft als in einer Lösung mit der idealen 1: 4-Konzentration (57.6 wt%). Die Autoren begründen dies nachvollziehbar damit, daß im Fall der Kristallisation aus der "passenden" Lösung die zum Kristallgitter übergehenden Moleküle sich nur neu orientieren müssen. In einer Lösung mit anderer als der passenden Stöchiometrie ist dagegen ein zusätzlicher diffusiver Transport durch die Lösung zum wachsenden Kristall nötig, der je nach Viskosität der Lösung zusätzlich Zeit braucht. Koop et al. schreiben dementsprechend, daß die Kristallwachstumsrate umso kleiner sein wird, je weiter die Konzentration der Lösung von der Stöchiometrie des ausfallenden Hydrates entfernt ist.

Bei Kristallisation eines Hydrates aus der "passenden" Lösung ist die Geschwindigkeit des Prozesses umso höher, je stärker die Lösung bezüglich dieses Hydrates unterkühlt ist. In beiden Fällen setzte die Kristallisation etwa bei $T = 191 \text{ K}$ ein, bei dieser Temperatur ist eine 1: 4-Lösung bzgl. SAT um 53 K unterkühlt, eine 1: 6.5-Lösung bzgl. SAH dagegen nur um 25 K. Die Identifikation der Hydrate erfolgte in allen dargestellten Fällen anhand der Schmelzpunkte bzw. Eutektika beim Auftauen.

Wenn die Zusammensetzung der Lösung nicht gerade der Stöchiometrie eines Hydrates entspricht, können zwei feste Phasen entstehen. Beim Abkühlen einer 50 wt%-Lösung fiel bei $t = 25 \text{ min}$ und $T = 196.5 \text{ K}$ SAT aus. Dadurch stieg zum einen die Temperatur wegen der freigesetzten Kristallisationswärme stark an, zum anderen verdünnte sich dabei die überstehende Restlösung. Nachdem die Temperatur wieder um ca. 1.5 K unter die Temperatur 200 K des metastabilen Eutektikums SAT+Eis fiel, kristallisierte zusätzlich Eis. Während des gemeinsamen "eutektischen Wachstums" der Komponenten SAT und Eis wurde

die Proben­temperatur durch die latente Wärme auf die eutektische Temperatur angehoben. Koop et al. weisen später darauf hin, daß ein solches “eutektisches Wachstum“ schneller vonstatten gehen kann als die getrennte Kristallisation der Komponenten unter sonst gleichen Bedingungen, da weniger molekulare Diffusion erforderlich ist (s. o.). SAT und Eis wurden im beschriebenen 50 wt%-Experiment bei der nachfolgenden Erwärmung der Probe anhand ihrer Schmelzpunkte identifiziert. Eine Bildung des Oktahydrates SAO wie angeblich im 50 wt%-Experiment von Zhang et al. kann hier also ausgeschlossen werden.

Koop et al. haben solche Kalorimetrie-Experimente im Konzentrationsbereich 40 bis 84.5 wt% durchgeführt und dabei durchgängig sehr geringe Obergrenzen für die homogene Nukleation festgestellt. Für Konzentrationen zwischen 40 und 57.6 wt% (1: 4) fanden sie meistens SAT als kristallisierendes Hydrat. Die größten SAT-Gefrier­raten wurden bei Konzentration von 48 bis 50 wt% beobachtet. Die Autoren passen die von Luo et al. veröffentlichte Modellierung der SAT-Nukleation ([Luo et al., 1994]) an dieses Ergebnis an. Desweiteren beobachteten sie, daß Eis die Nukleation von SAT erleichterte.

Die Identifikation der festen Phasen anhand ihrer Schmelzpunkte beim Auftauen verlief nicht immer eindeutig. So konnte bei einem Experiment mit 40 wt%-Lösung die Bildung des Oktahydrates SAO (1: 8 = 40.5 wt%) nicht völlig ausgeschlossen werden. In diesem Experiment kristallisierte die Lösung bei 188.5 K erst nach “Impfung“ mit einem kleinen Eis-Kristall. Beim Aufwärmen wurden zwei Temperaturplateaus bei 200 bzw. 207 K beobachtet, die (a) als eutektisches Schmelzen von SAT und Eis mit nachfolgendem Schmelzen des verbleibenden SAT oder (b) als peritektische Umwandlung von SAO in SAT und Schmelzen von SAT interpretiert werden können. Mit Verweis auf die Experimente von Middlebrook et al. ([Middlebrook et al., 1993], s. o. Studie Nr. 1) gehen Koop et al. davon aus, daß kein SAO gebildet wurde. Das Problem, daß bei rund 200 K sowohl das metastabile Eutektikum SAT+Eis als auch die SAO-Umwandlungstemperatur eng beieinanderliegen, wurde schon bei der Diskussion der Ergebnisse aus [Zhang et al., 1993] weiter oben diskutiert.

Eine ganze Reihe von stratosphärisch relevanten Substanzen wurde auf ihre Fähigkeit hin untersucht, als heterogene Keime die Nukleation in unterkühlten Lösungen zu beeinflussen. Eine Verstärkung der Nukleation konnte nicht festgestellt werden. Erwähnenswert ist zuletzt noch die Beobachtung, daß die Lösungen dann am stärksten unterkühlt werden konnten, wenn sie langsam abgekühlt wurden. Koop et al. begründen dies damit, daß dann der Temperaturgradient in der Probe klein gehalten wird. Dadurch kann thermodynamisches Gleichgewicht zwischen der Lösung und dem Gasvolumen darüber sichergestellt werden. Unter dieser Voraussetzung ist im untersuchten Konzentrationsbereich >40 wt% der

Dampfdruck von Eis immer größer als der der Lösung, die Bildung von Eis ist daher auszuschließen.

6.8 Kristallisation von Eis in levitierten Einzeltröpfchen ([Carleton et al., 1997])

In dieser Arbeit wurde wie schon bei der oben beschriebenen Studie von Imre et al. ([Imre et al., 1997]) die Technik der elektrodynamischen Levitation auf Einzeltröpfchen mit Durchmessern zwischen 20 und 30 μm angewandt. Die H_2SO_4 -Konzentration in den Tröpfchen wurde über die relative Luftfeuchtigkeit mittels eines befeuchteten Gasstroms geregelt. Konzentrationsänderungen wurden wiederum aus der Änderung der zur Zentrierung der Tröpfchen in der Falle einzustellenden Gleichspannung abgeleitet. Da dies eine relative Methode ist, wird ein Fixpunkt benötigt. Carleton et al. nutzten dazu den Zusammenhang von relativer Luftfeuchtigkeit und Gleichgewichtskonzentration und geben einen Fehler von maximal ± 4 wt% an. Zur Detektion von Phasenübergängen wurde das elastisch gestreute Licht winkelaufgelöst aufgezeichnet (Mie-Streuung).

Von den neun untersuchten Tröpfchen gefror nur eines sicher. Aus den Beobachtungszeiten und Tröpfchenvolumina wurden Obergrenzen der Nukleationsrate für die Endtemperaturen der Experimente berechnet. Bei dem einen Experiment mit zweifelsfrei erfolgter Kristallisation lag der Endpunkt im Mischphasengebiet Eis+Lösung. Daher wird Eis als feste Phase angenommen. Desweiteren wurde in diesem Experiment eine Zunahme der Partikelmasse um 6% beim Phasenübergang beobachtet und mit der freigesetzten latenten Wärme in Zusammenhang gebracht. Die Begründung dazu ist allerdings nicht ganz schlüssig, obwohl eine Masseänderung im Phasenübergang durchaus denkbar ist.

6.9 FTIR-Spektroskopie an Aerosol in einer Flußkammer: Bildung von SAO? ([Clapp et al., 1997])

In dieser Studie wurde ein Aerosol mit mittleren Durchmessern von 0.3 μm in einer stufenweise gekühlten Flußkammer mittels FTIR-Spektroskopie untersucht. Das Aerosol wurde durch ein Trägergas (N_2) gebildet, das eine Schwefelsäurelösung bei Raumtemperatur durchströmte. Die H_2SO_4 -Konzentration der Aerosol-Tröpfchen wurde über die Temperaturgradienten in der Flußkammer und damit letztlich wieder über die Luftfeuchtigkeit gesteuert. Zur Messung der Konzentration wurden zwei Techniken benutzt, zum einen die schon weiter oben beschriebene Auswertung von IR-Peakflächenverhältnissen ([Middlebrook et al, 1993], [Anthony et al., 1995]), zum anderen durch spektroskopische Bestimmung des

Wasserdampf-Partialdruckes und Vergleich mit konzentrationsabhängig berechneten Gleichgewichts-Dampfdrücken aus [Carslaw et al., 1995]. Die Temperatur- und Übersättigungsgradienten wurde so gehalten, daß eine Kristallisation von Eis aus dem Wasserdampf ausgeschlossen werden konnte. Die Berechnung der Größenverteilung aus den beobachteten Spektren erfolgte wie in [Anthony et al., 1995] (s. o.) mittels der Mie-Theorie unter Verwendung der optischen Konstanten aus [Palmer und Williams, 1975].

Die Autoren zeigen einige Serien zur Entwicklung der Spektren unter verschiedenen Bedingungen. In Aerosolen mit H_2SO_4 -Konzentrationen <40 wt% beobachteten sie die Bildung von Eis. In einem einzigen Fall bildete sich eine feste sulfathaltige Phase, und zwar bei 35 wt% unterhalb 170 K, nachdem im Temperaturbereich 190-180 K bereits Eis ausgefallen war. Aufgrund der spektralen Signatur schließen Clapp et al. nach Vergleich mit der Arbeit [Zhang et al., 1993] (s. o.), daß das gebildete Hydrat das Oktahydrat SAO war. Sie weisen aber darauf hin, daß die Zuordnung des in der zitierten Arbeit von Zhang et al. dem SAO zugewiesenen Spektrums nicht restlos sicher ist. Aus dem skizzierten Verlauf dieses Experiments schließen Clapp et al. weiter, daß solche Aerosole bei stratospherischen Temperaturen (>180 K) aus Eis in einer noch flüssigen Lösung bestehen können. Dazu ist kritisch anzumerken, daß diese Aussage auf die kurzen Zeiträume der Beobachtung von ca. einer Minute beschränkt ist.

6.10 FTIR-Spektroskopie an deponierten Tröpfchen ([Martin et al., 1997])

In dieser Arbeit wurde anders als in den bisher beschriebenen Aerosol-Experimenten kein frei sedimentierendes oder im Trägergas strömendes Aerosol verwendet. Statt dessen wurden Lösungströpfchen mit Durchmessern von 5 bis 25 μm und H_2SO_4 -Konzentrationen zwischen 10 und 60 wt% auf der Innenwand eines vergoldeten Edelstahlrohres deponiert. Das Rohr wurde nach erfolgter Deponierung und Konditionierung (s. u.) von Raumtemperatur bis auf minimal 130 K abgekühlt und wieder erwärmt. Phasenübergänge in den Aerosoltröpfchen wurden mittels FTIR-Spektroskopie verfolgt. Zur Charakterisierung des Depositionsgrades und der Tröpfchendurchmesser wurde statt des Edelstahlrohres ein Glasrohr identischer Gestalt verwendet und das darin deponierte Aerosol mikroskopisch untersucht.

Eine Besonderheit dieses Experimentes besteht in der Art und Weise, wie die H_2SO_4 -Konzentration der Aerosoltröpfchen auf den jeweils gewünschten Wert fixiert wurde. Nach seiner Deponierung aus einem Trägergasstrom wurde das Aerosol für 30 min einem befeuchteten N_2 -Strom ausgesetzt. Ein Halbleitersensor maß dabei die sich im Rohr

einstellende relative Luftfeuchtigkeit. Die H_2SO_4 -Konzentration der Aerosoltröpfchen paßte sich dem Wasserdampf-Partialdruck an und wurde mit dem thermodynamischen Modell aus [Carslaw et al., 1995] berechnet. Anschließend wurde das Rohr versiegelt und für das Experiment abgekühlt und wieder aufgewärmt. Die Besonderheit bestand dabei darin, daß die in den Tröpfchen des Aerosols gebundene Wassermenge um ein vielfaches größer war als die als Dampf vorliegende Wassermenge (Verhältnis 38: 1). Dadurch konnten die Tröpfchen sich beim Abkühlen kaum verdünnen, da bald aller Wasserdampf aufgebraucht war. So wurde z.B. für ein Aerosol mit der Anfangskonzentration 20 wt% eine maximal mögliche Verdünnung um 0.5 wt% berechnet.

Die Zuordnung der im Aerosol (10 bis 60 wt%) in Abkühl-/ Aufwärmzyklen spektroskopisch festgestellten Phasengemische basiert auf im Abstand von je 5 bzw. je 10 K zueinander aufgenommenen FTIR-Spektren. Dementsprechend niedrig ist die Genauigkeit von Schmelz- und Umwandlungstemperaturen. Im oberen Teilbild sind die während der Abkühlung der Aerosole auftretenden Umwandlungen dargestellt. In den Lösungen mit 10 und 20 wt% H_2SO_4 trat Eisbildung bereits bei einer relativ geringen Unterkühlung von 17 K auf. Die Autoren geben dazu an, daß wahrscheinlich heterogene Nukleation an der Wandoberfläche stattfand.

Im Aerosol mit 30 wt% H_2SO_4 bildete sich beim Abkühlen im Temperaturbereich 227 bis 190 K Eis, entsprechend dem Hebelgesetz aber in so geringen Mengen, daß eine genaue Anfangstemperatur nicht angegeben werden konnte. Daher wurde das Aerosol dort als in einem Übergangszustand befindlich bezeichnet. Bei $T = 194 \text{ K}$ wurde dann die Bildung des Tetrahydrates SAT beobachtet. Diese Temperatur liegt unter der Temperatur des metastabilen Eutektikums Eis+SAT. Dafür ist nach den Autoren ein kinetischer Effekt verantwortlich. In einem getrennten Experiment wurde bei gleichen Bedingungen festgestellt, daß die vollständige Kristallisation des Aerosols 60min dauerte. Die Temperatur wurde in den Experimenten jedoch im 10-Minuten-Takt abgesenkt.

SAT-Bildung ist auch außerhalb der von der SAT-Schmelzkurve bzw. deren Extrapolation zu tieferen Temperaturen begrenzten Region möglich, da durch die Eisbildung die überstehende Restlösung soweit aufkonzentriert wurde, daß ihr "Phasenpunkt" in den SAT-Stabilitätsbereich verschoben wurde. Im Konzentrationsbereich 40 bis 60 wt% wurde bei Abkühlung keine Kristallisation von Eis oder SAT beobachtet, statt dessen bildete sich offenbar bei Temperaturen zwischen 160 und 140 K ein amorphes Glas. Diese Glaspunkte sind mit veröffentlichten Übergangstemperaturen kompatibel.

Beim Aufwärmen der Aerosole wurden Umwandlungen beobachtet. Im Rahmen der Temperaturgenauigkeit (hier 5 K) schmolz das Eis in den Aerosolen mit 10, 20 und 30 wt% bei den nach der Eis-Schmelzkurve erwarteten Temperaturen. Im 30 wt%-Aerosol schmolz vorher das Tetrahydrat SAT bei Überschreitung des metastabilen Eutektikums Eis+SAT (201 K). Bei den Konzentrationen 40 bis 60 wt% wurde bei Temperaturen um 150 K der Übergang Glas => Flüssigkeit beobachtet. Trotz der dann massiven Unterkühlung der flüssigen Tröpfchen bzgl. SAT, Eis, SAH und SAO wurden bei der weiteren Erwärmung keine Phasenübergänge in diesem Konzentrationsbereich festgestellt.

Einige Arbeitsgruppen haben für diesen Teil des Phasendiagramms den Effekt der Kristallisation beim Erwärmen beschrieben ([Vuillard, 1954], [Zhang et al., 1993]). Man geht dabei davon aus, daß vor allem in makroskopischen Proben und bei schneller Abkühlung zwar Kristallkeime entstehen, die Lösung aber zu schnell in den Bereich hoher Viskosität kommt, so daß eine Kristallisation des Gesamtvolumens unterbunden wird. Erst beim Aufwärmen und dem damit einhergehenden Rückgang der Viskosität kristallisiert die Probe dann durch. Martin et al. gehen davon aus, daß in ihren Aerosolen die Tröpfchenvolumina zu klein waren, um in einem signifikanten Ausmaß Keime in den Tröpfchen entstehen zu lassen.

6.11 Raman-Spektroskopie an makroskopischen Proben: Umwandlung SAT => SAH ([Colberg, 1997])

Im Rahmen ihrer Diplomarbeit hat Christina A. Colberg makroskopische H_2SO_4 -Lösungsproben in Temperaturzyklen mit der Raman-Spektroskopie untersucht. Alle Versuche, gezielt das Oktahydrat SAO zu bilden, blieben wie meist auch in anderen Arbeitsgruppen erfolglos.

Nach aktuellem Kenntnisstand ist bisher kein eindeutig dem SAO zuzuordnendes Raman-Spektrum veröffentlicht worden. Jedoch zeigen die Spektren von Colberg eine eindeutige spektroskopische Unterscheidung von SAT und SAH, die in der Aufspaltung bestimmter Raman-Banden je nach Kristallstruktur besteht. Dies wird im Kapitel zum Raman-Spektrum der Sulfatgruppe näher erläutert.

Colberg hat während Temperaturzyklen Raman-Spektren an makroskopischen Proben gemessen. Dabei entsprachen die gewählten Konzentrationen gerade den Stöchiometrien der Hydrate SAO, SAH und SAT. Wie gesagt konnte in dieser Arbeit kein SAO erzeugt werden. In der Probe mit SAO-Stöchiometrie (40.5 wt%) bildeten sich bei rund 191 K SAT und Eis. Beim Erwärmen bildete sich neben dem Eis aus SAT das Hemihexahydrat SAH bei Temperaturen von 195-202 K. Damit entspricht dieses Experiment soweit der Zuordnung der

Mischphasengebiete des Phasendiagramms nach Maßgabe der “stöchiometrischen Nachbarn“. Zwischen 217 und 224 K begann das SAH zu schmelzen, dies ist kompatibel mit der SAH-Schmelzkurve im Phasendiagramm. Zum Schmelzpunkt des Eises in diesem Experiment wurden keine Angaben gemacht. Das Spektrum zu 217 K ist noch mit “SAH und Eis“ beschriftet, was insofern etwas erwuñdert, als oberhalb des stabilen Eutektikums Eis + SAH (ca. 211 K) in diesem Konzentrationsbereich Eis nicht mehr stabil sein sollte.

In der Probe mit SAH-Stöchiometrie (45.5 wt%) fielen bei tiefen Temperaturen ebenfalls SAT und Eis aus, beim Erwärmen entstand dann zwischen 200 und 213 K reines SAH, daß nach seinem (inkongruenten) Schmelzpunkt bis etwa 220 K stabil ist. Oberhalb dieser Temperatur sollte sich das SAH in SAT+ Lösung umwandeln, wobei das SAT nach seiner Schmelzkurve oberhalb von 230 K schmelzen sollte. Diese erneute SAT-Bildung un den Schmelzvorgang findet man in den gezeigten Spektren nicht, weil im relevanten Temperaturbereich keine Raman-Spektren aufgezeichnet wurden.

Die makroskopische Probe mit der Stöchiometrie des Tetrahydrates SAT (57.6 wt%) bildete erwartungsgemäß nach deutlicher Unterkühlung um rund 70 K reines SAT aus, welches beim Erwärmen zwischen 248 und 249 K zu schmelzen begann. Die leichte “Überwärmung“ über den thermodynamischen Schmelzpunkt (245 K) ist wahrscheinlich entweder auf zu schnelle Erwärmung (also Kinetik) oder ungenaue Temperaturbestimmung (d. h. große T-Abstände zwischen den Spektren) zurückzuführen.

Insgesamt zeigt diese Arbeit den überragenden Nutzen der Raman-Spektroskopie bei der zweifelsfreien Identifikation der festen Phasen.

6.12 Eis-Nukleation in deponiertem Aerosol unter mikroskopischer Beobachtung ([Koop et al., 1998])

Wie in der Studie Nr. 10 wurde auch in dieser Arbeit von Koop et al. ein deponiertes Aerosol untersucht. Die Tröpfchen befanden sich dabei zwischen zwei kühlbaren Quarzglasscheiben mit nur 110 µm Abstand auf dem Objektträgertisch eines optischen Mikroskops. Um Kristallisation von Eis auf dieser flachen Glaskammer zu vermeiden, wurde die Kammer mit einem N₂-gefluteten Gehäuse umgeben. Zur Verhinderung einer durch die Berührung mit der Glasoberfläche verursachten heterogenen Nukleation in den Aerosoltröpfchen wurde die den Tröpfchen zugewandte Glasoberfläche hydrophob beschichtet. Phasenübergänge wurden optisch in 20 bis 70 Tröpfchen gleichzeitig erfaßt.

Durch das geringe zur Verfügung stehende Gasvolumen wurde eine Verdünnung der H₂SO₄-Konzentration der deponierten Tröpfchen beim Abkühlen weitgehend vermieden. Die

geringfügige Anpassung der H_2SO_4 -Konzentration an den Wasserdampf-Partialdruck wurde mit dem thermodynamischen Modell aus [Carslaw et al., 1995] berechnet. Als Fixpunkt der Konzentration wurde dabei der beim Erwärmen beobachtete Schmelzpunkt verwendet.

Im dort dargestellten Experiment verringerte sich die H_2SO_4 -Konzentration der Tröpfchen ausgehend von 24 wt% bei Raumtemperatur beim Abkühlen bis zur Kristallisation bei etwa 200 K nur um 2.15 wt%. Dies zeigt sowohl die Effizienz des beschriebenen Ansatzes zur Konzentrations-Stabilisierung als auch die weitgehende Unterdrückung heterogener Nukleation. Koop et al. haben die Eis-Stabilitätsregion bis 36 wt% untersucht, in Tröpfchen mit <27 wt% wurde erwartungsgemäß die Bildung von Eis beobachtet, bei höheren Konzentration blieben die Tröpfchen dagegen beim Abkühlen flüssig. Im Bereich von 27 bis 36 wt% trat in einzelnen großen Tröpfchen Kristallisation beim Erwärmen auf.

6.13 Keine Bildung von SAO im levitierten Einzeltröpfchen ([Krieger et al., 2000a])

Als letzte Arbeit soll im Rahmen dieses Überblicks über den aktuellen Forschungsstand zu Phasenübergängen in wässrigen Schwefelsäurelösungen eine Studie von Krieger et al. beschrieben werden. Sehr ähnlich wie in den Experimenten der vorliegenden Arbeit und in dem oben dargestellten Artikel [Imre et al., 1997] (Studie Nr. 6) untersuchten Krieger et al. ein einzelnes frei in einer elektrodynamischen Falle schwebendes Lösungströpfchen. Die Konzentration des Tröpfchens wurde aus Raman-Spektren, mittels der Mie-Theorie aus Veränderungen des elastischen Streulichtes berechneten Durchmesseränderungen und aus der zur Zentrierung des Tröpfchens in der Falle nötigen Gleichspannung berechnet. Die Genauigkeiten der drei Methoden nahmen in der genannten Reihenfolge zu. Das Experiment dauerte typisch eine Woche lang und gelang bei 7 von 25 Versuchen. In 10 der 18 Fehlversuche wurde das Tröpfchen mit Fremdpartikeln kontaminiert, die einen starken Fluoreszenz-Hintergrund in den Raman-Spektren verursachten. In den 8 sonstigen Fällen traten Geräteausfälle auf.

Beim Abkühlen des Tröpfchens in der Falle wurde besonders darauf Wert gelegt, daß das Tröpfchen immer mit einem bestimmten eingestellten Wasserdampf-Partialdruck im Gleichgewicht blieb. Dies wurde durch sehr langsames Abkühlen erreicht. Der "Phasenpunkt" (c , T) bewegt sich dabei entlang einer Dampfdruck-Isobaren. Die Konzentration nimmt entsprechend ab. Wenn diese Dampfdruck-Isobare die Eis-Schmelzkurve schneidet, kristallisiert im Wasserfilm an der Innenwand der Experimentierkammer Eis aus. Bei weiterer Abkühlung liegt der Phasenpunkt immer auf der Eis-Schmelzkurve bzw. deren Verlängerung zu tieferen Temperaturen ($\text{RH}(\text{Eis}) = 1.0$), und

die H_2SO_4 -Konzentration des Tröpfchens nimmt wieder zu. Krieger et al. berechneten aus der Tröpfchengröße (Mie-Streuung) den Konzentrationsverlauf und damit den Pfad durch das Phasendiagramm. Der Übergang von der Konzentrationsabnahme zur -zunahme am Schnittpunkt von Dampfdruck-Isobare und Eis-Schmelzkurve diente als Fixpunkt für die differentiellen Methoden der Konzentrationsbestimmung (Mie-Streuung, Gleichspannung).

Der beschriebene Konzentrationspfad glich damit weitgehend dem Verlauf im Experiment von Imre et al. (Studie Nr. 6, s. o.). Im Gegensatz zur dort gefundenen Bildung des Oktahydrates SAO konnten Krieger et al. Tröpfchen wie beschrieben bis auf 158 K kühlen und bei dieser Temperatur mindestens 24 Stunden lang flüssig halten. In keinem der Versuche wurden Phasenübergänge beobachtet. Krieger et al. weisen weiter darauf hin, daß der beschriebene Konzentrationspfad zwangsläufig zu Konzentrationen in der Nähe der SAO-Stöchiometrie (40.5 wt%) führt. Erst die zusätzliche Anwendung der Raman-Spektroskopie erlaubt eine zweifelsfreie Unterscheidung von wirklich kristallisierten Partikeln und solchen Tröpfchen, die nur aufgrund einer Festpartikel-Kontamination ein einem kristallinen Partikel ähnliches Mie-Streubild zeigen. Das Fehlen dieser Information könnte Krieger et al. zufolge Imre et al. irrtümlicherweise zu der Überzeugung gebracht haben, sie hätten einen Phasenübergang zum SAO beobachtet.

7 Darstellung der Ergebnisse

Neu erstellter experimenteller Aufbau:

Aus Gründen der optischen Zugänglichkeit wurde zur Levitation der Partikel eine Doppelringfalle gewählt. Sie besteht aus zwei koplanaren und koaxialen Ringen mit rechteckigen Querschnitten von 2 mm Breite und 1 mm Höhe. Der Innendurchmesser der vergoldeten Kupferringe beträgt 10 mm, ihr freier Abstand voneinander 3 mm.

In der experimentellen Realisierung vgl. Abb. 1 ist die Ringfalle in eine Kammer integriert, als flacher, achteckiger Kupferkörper ausgestaltet. In die acht Seitenflächen sind optische Zugänge ("Ports"), ein Widerstandsthermometer (Pt100), ein Luftfeuchtigkeitssensor mit integrierter Temperaturmessung (Pt1000) sowie die Gasleitungen integriert (siehe Abb. 5.1). Auf der Oberseite der Fallenkammer befindet sich das in den Deckel integrierte Fallrohr, durch das die Tröpfchen in die Falle eingeschossen werden. Der Boden der Fallenkammer besteht aus einem leitfähig mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichtetem Glasfenster, das von einer Kupferscheibe mit zentralem Loch angepreßt wird. Durch dieses Bodenfenster tritt der

von oben durch das Fallrohr eingestrahelte Laser wieder aus. Tröpfchen, die nicht stabil gefangen werden konnten, sammeln sich auf dem Fallenboden an.

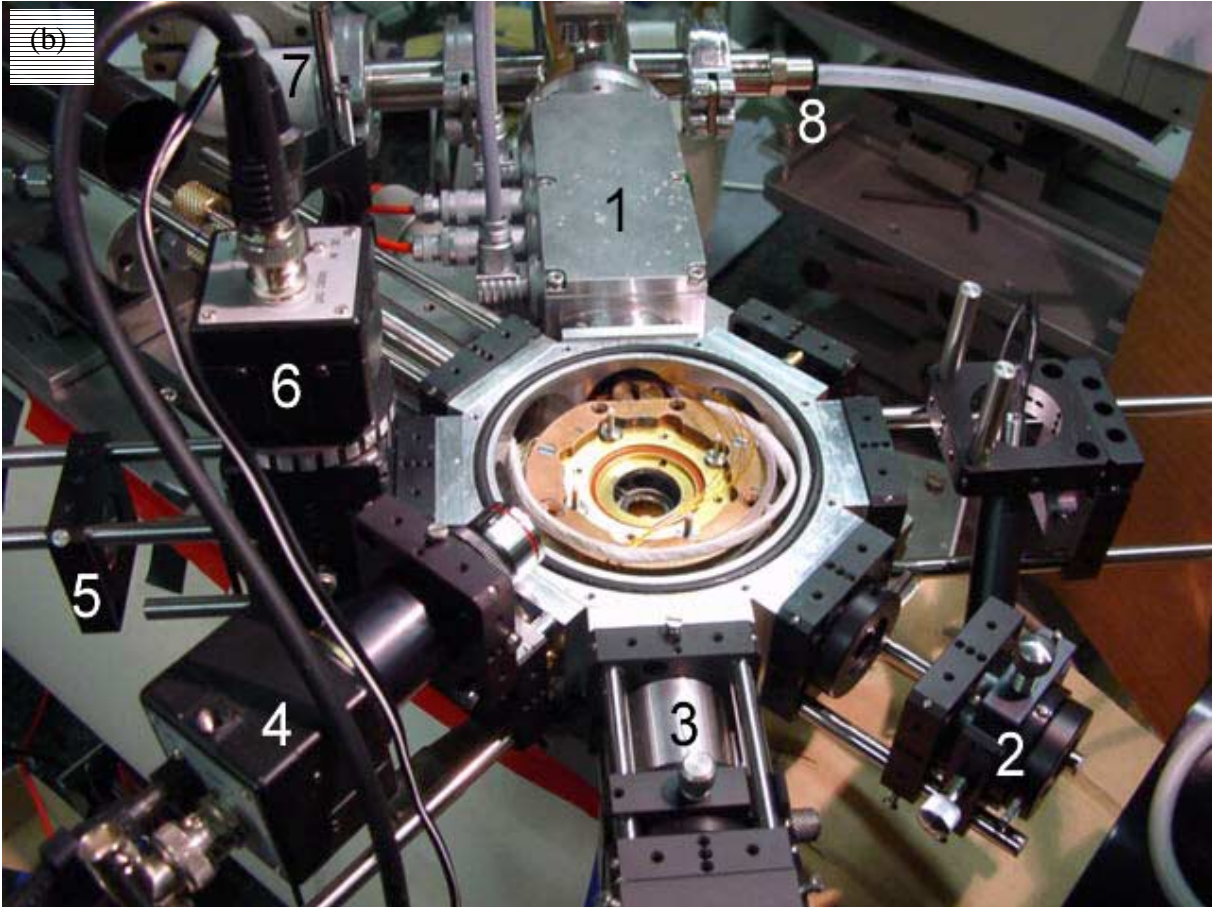
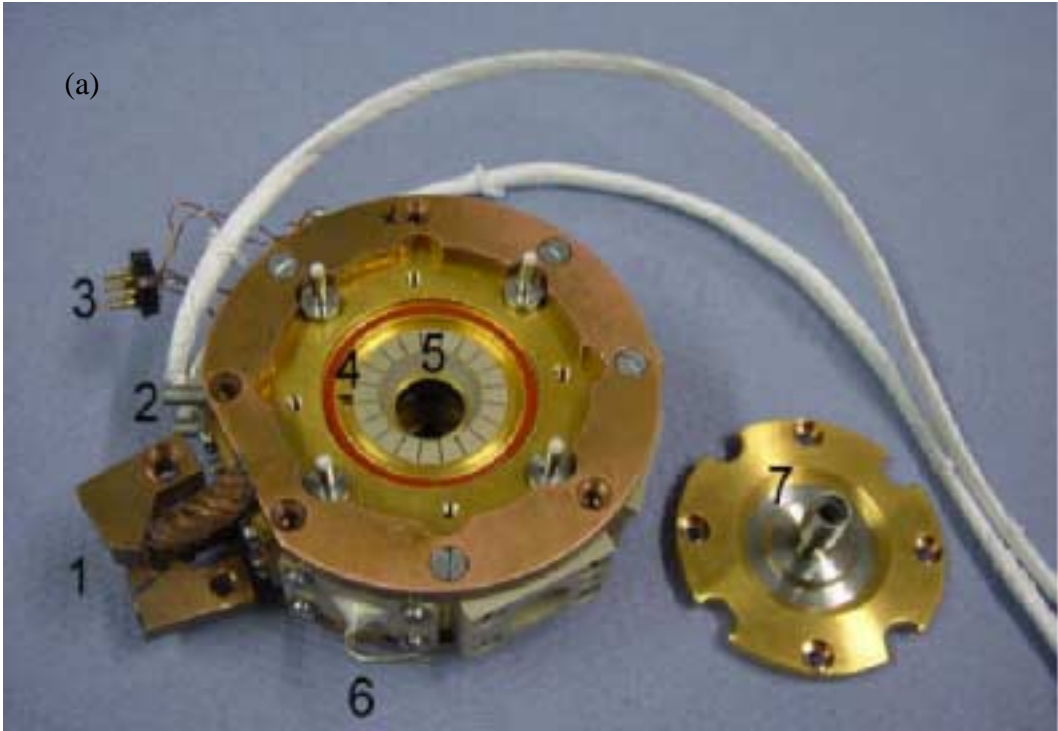


Abb.1: Fallenkammer (a) und Peripherie des elektrodynamischen Levitators (Erklärungen siehe Text)

Die Abbildung 1a zeigt einen Blick auf die geöffnete Fallenkammer. Auf der Ober- und der Unterseite der achteckigen vergoldeten Fallenkammer ist jeweils ein kupferner Kühlring aufgeschraubt, der beim Einbau der Fallenkammer in die Isoliervakuumkammer über die Anschlüsse (1) mit dem Kaltfingerkryostat verbunden wird. Auf den Seitenflächen sitzen Linsen- bzw. Fensterhalter aus Kunststoff sowie der isolierte elektrische Anschluß (6) für die Ringelektroden. Zwei einander gegenüberliegende Fenster sind leicht schräg gestellt. Den Fensterhalter des einen dieser für die Einstrahlung eines Lasers von der Seite vorgesehenen Fenster kann man auf der dem Kammerdeckel unten rechts zugewandten Seitenfläche erkennen. Im Hintergrund oben links ist ein mehrpoliger Stecker (3) für den Feuchtesensor zu sehen. Über das Gaseinlaßrohr (2) können Gase über den angeschlossenen weiß ummantelten Teflonschlauch in die Fallenkammer eingeleitet werden. Der Gaseinlaß endet oberhalb der oberen Ringelektrode in einer ringförmigen Nut (4), die im Betrieb durch den Kammerdeckel (7) nach oben verschlossen ist. Es strömt durch die radialen Nuten im Kunststoff- Isolator (5) in den Kammerinnenraum. Um den Wärmekontakt nach außen zu minimieren, steht die Fallenkammer auf vier schmalen Edelstahlssäulen auf welche Keramikugeln aufgeklebt sind, in der Isoliervakuumkammer.

Zur thermischen Isolierung ist die Fallenkammer in eine ebenfalls achteckige Vakuumkammer aus Aluminium eingebaut. Die Abbildung 1b zeigt die offene Fallenkammer in der Isoliervakuumkammer zusammen mit anderen wesentlichen Teilen des Aufbaus. An einer der acht Seitenflächen der Isoliervakuumkammer ist die Anschlußbox (1) zur Durchführung der elektrischen Leitungen angesetzt. An das rückwärtige Ende der Anschlußbox ist der Kaltfingerkryostat zur Kühlung der Fallenkammer angeflanscht. Die Isoliervakuumkammer wird über den Kryostat evakuiert, der Pumpenanschluß (7) ist hinten links zu sehen. Über den Stutzen (8) wird kalter Stickstoff durch den Kryostaten gesaugt. Links neben der Anschlußbox ist die Durchführung der Gasanschlüsse angebracht. Die sechs übrigen Seitenflächen der Isoliervakuumkammer sind mit großen Fenstern aus Quarzglas (Heraeus Suprasil 3) versehen und dienen als optische Zugänge. Die Einkopplung für den Raman-Laser (Ar^+ Ionenlaser, 1 W @514nm) erfolgt dabei durch Boden und Deckelfenster während die Auskopplung der Streustrahlung sowie die Beobachtung des Tröpfchens durch die horizontalen Ports geschieht.

Zur Aufnahme von Raman-Spektren wurde ein Doppelmonochromator SPEX Modell 1402 mit zwei holographischen Gitter mit 1200 Linien pro Millimeter, Blaze-Wellenlänge 500 nm verwendet. Als Detektor diente ein mit Flüssigstickstoff gekühlter OMA (optical multichannel analyzer). auf CCD Basis (OMA-Vision CCD Cryogenic der Firma EG&G).

Das Messprogramm:

Im Antragszeitraum wurden erfolgreich Untersuchungen zu Phasenübergängen und zur Gasaufnahme in Modellaerosole durchgeführt. Der Schwerpunkt lag auf der Untersuchung stratosphärisch relevanter Schwefelsäureaerosole. Dieses System weist eine Vielzahl von festen Hydraten auf. Durch die bekannte Eigenschaft der Schwefelsäure, die Gleichgewichtszusammensetzung und Phase nur sehr langsam bzw. gar nicht anzunehmen ist die Zusammensetzung und Phase des polaren stratosphärischen Aerosols ein wichtiger aktueller Forschungsgegenstand.

Die Ramanspektroskopie an levitierten Schwefelsäureaerosol erlaubt hier eine berührungsfreie chemische Analyse der Aerosolzusammensetzung in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration, während die gleichzeitig beobachtete elastische Lichtstreuung den Aggregatzustand bestimmt. Aus der Vielzahl der durchgeführten Experimente sei hier beispielhaft ein Temperaturverlaufsexperiment dargestellt welches die Möglichkeiten des Experiments demonstriert.

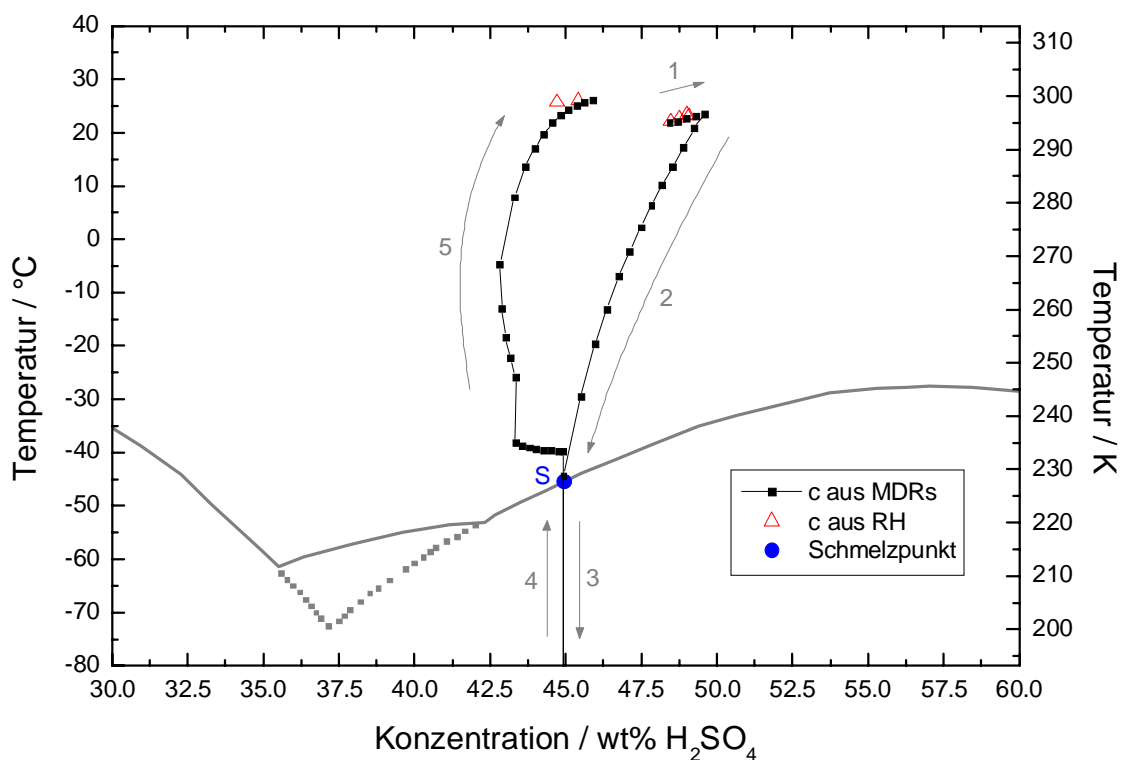


Abb. 2: Beispielhafte Trajektorie eines Schwefelsäuretröpfchens im Phasendiagramm für ein Temperaturverlaufsexperiment.

Wie aus Abb. 2 ersichtlich wurde ein Schwefelsäuretröpfchen bei Raumtemperatur eingefangen und im Verlauf von einigen Stunden auf unter -110°C abgekühlt. Es erstarrt dabei glasartig ohne ein Zeichen für einen flüssig- fest Phasenübergang. Beim folgenden Aufwärmen des Tröpfchens findet dieser nun jedoch statt (freezing upon warming).

Abb. 3 zeigt Tröpfchen- Ramanspektren während dieses Prozesses:

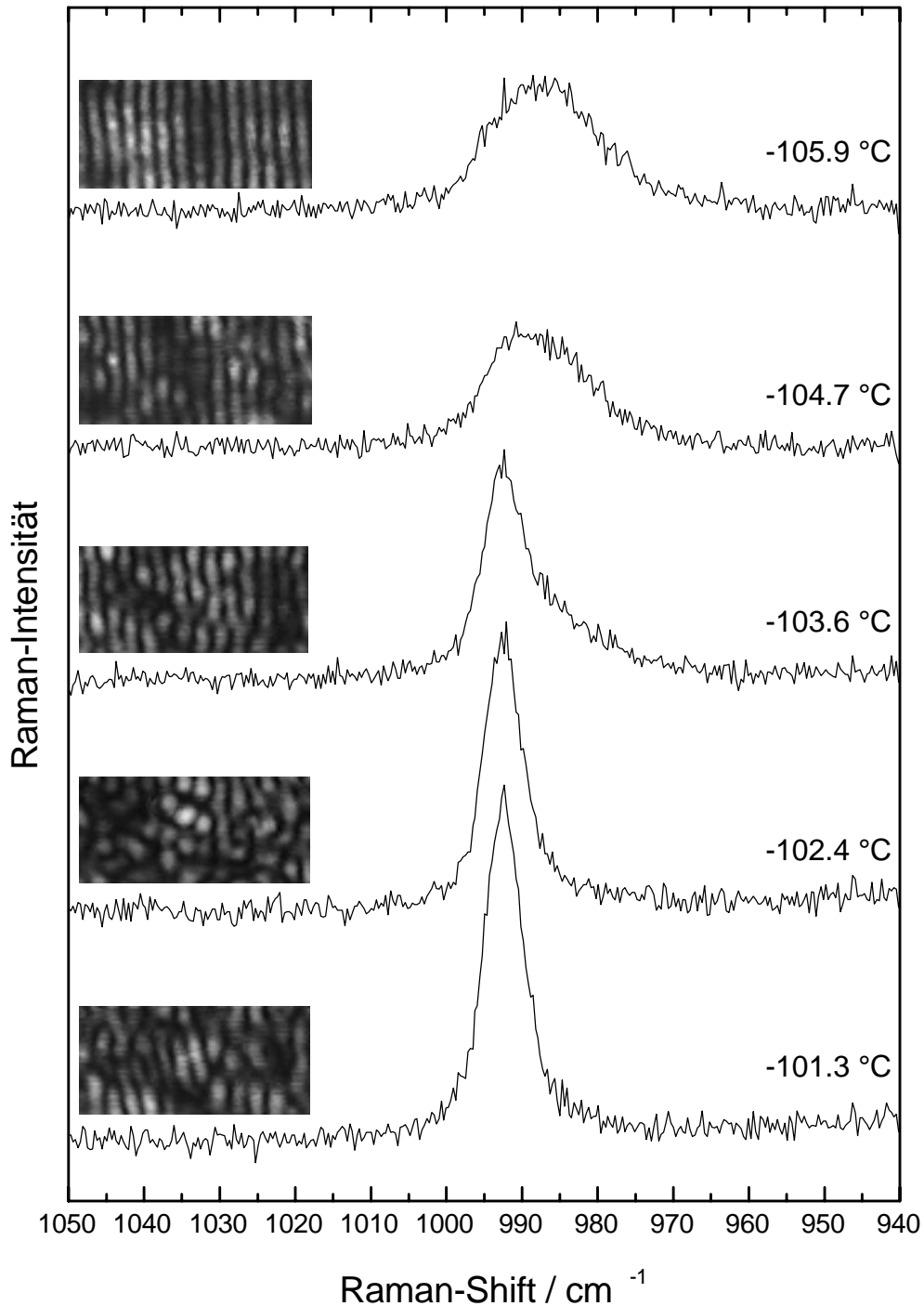


Abb. 3. Ramanspektren und winkelaufgelöste Lichtstreuung (Insert rechts) während des Aufwärmens (von oben nach unten) eines Tröpfchens aus Schwefelsäurelösung (45wt%). Man erkennt den in der Stratosphäre wichtigen Vorgang des Gefrierens beim Aufwärmen

Bei diesem Phasenübergang entsteht nun jedoch nicht kristallines Schwefelsäuretetrahydrat (SAT) wie thermodynamisch zu erwarten wäre sondern offensichtlich ein stark gestörtes und ungeordnetes kristallines Gemenge welches sich erst beim weiteren Anwärmen zu kristallinem SAT umbildet. Dieser Prozess konnte im Ramanspektrum quantitativ verfolgt werden (Abb. 4), da man anhand von Peaklagen und Breiten eindeutig kristallines Sat von stark gestörten polykristallinen Festkörpern und flüssiger Schwefelsäurelösung unterscheiden kann.

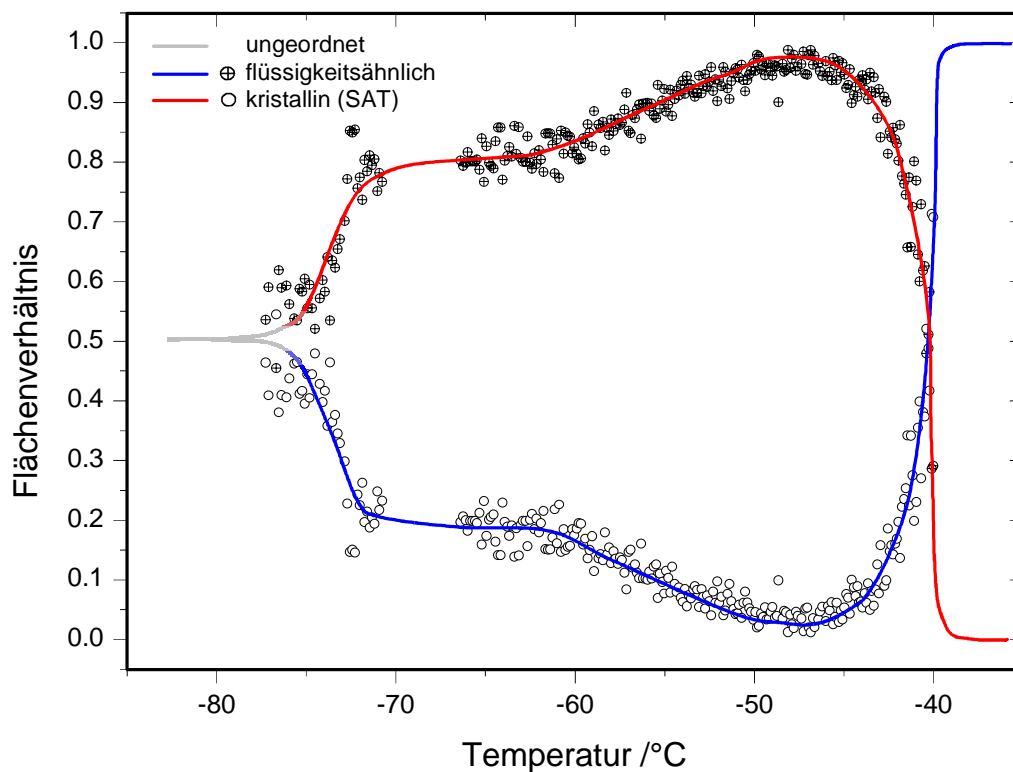


Abb. 4: Anteil kristallinen Schwefelsäuretetrahydrates beim Aufwärmen einer 45wt% Schwefelsäurelösung

Die während der Aufwärmphase des oben vorgestellten Experiments mit Hilfe der elastischen und inelastischen Lichtstreuung beobachteten Phasenübergänge und Umwandlungen des levitierten Schwefelsäurepartikels konnten weitgehend interpretiert werden. Der Verlauf der Zusammensetzung des festen Partikels gemäß dieser Interpretation wird im folgenden zusammengefaßt.

Es wird davon ausgegangen, daß das unterkühlte und bereits einen festen Mikropartikel enthaltende Tröpfchen beim Phasenübergang flüssig => fest ($-107\text{ }^{\circ}\text{C}$) als polykristallines Gemisch erstarrte. Dieses Gemisch 1 bestand aus Mikrokristalliten aus Eis sowie den Hydraten SAT und SAH und wird als eine Mischung der Eutektika SAT + Eis und SAH + Eis angesehen.

Bei Erreichen der Temperatur des metastabilen Eutektikums SAT + Eis ($-73\text{ }^{\circ}\text{C}$) schmolzen diejenigen Volumenbereiche des Partikels, deren Struktur diesem Eutektikum ähnelten. Dabei entstand eine Schwefelsäurelösung, aus der reines SAT kristallisierte. Neben SAT und Lösung lag in dieser Phase des Experiments noch ein polykristallines Gemisch 2 vor, daß strukturell dem eutektischen Feststoff aus SAH und Eis glich. Diese feste Komponente schmolz bei Überschreitung der Temperatur des stabilen Eutektikums SAH + Eis ($-62\text{ }^{\circ}\text{C}$). Dabei wurde wiederum eine sulfathaltige Lösung frei, aus der weiter reines SAT kristallisierte.

Bei einer Temperatur von $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ begann das SAT zu schmelzen. Das dabei entstehende Lösungströpfchen mit einer Konzentration von 45 wt% H_2SO_4 paßte nach der vollständigen Auflösung von SAT seine Konzentration durch rasche Aufnahme von Wasserdampf den Dampfdruckverhältnissen in der Kammer wieder an.

Die Existenz des Gemisches 2 ("Eutektikum SAH + Eis") konnte spektroskopisch nicht bewiesen werden. Eine solche feste Substanz wurde allein aufgrund der Tatsache postuliert, daß in mehreren Experimenten eine Umwandlung des Partikels bei der Temperatur des stabilen Eutektikums SAH + Eis beobachtet wurde. In diesem einen Punkt ist die Informationslage nach der Auswertung der Daten nicht ganz befriedigend. Vorschläge zur Verbesserung dieser Situation werden im nächsten Kapitel unterbreitet.

Die aufgezählten Zusammensetzungen des (teilweise) festen Partikels stehen jeweils mehr oder weniger deutlich im Widerspruch zu einem thermodynamischen Gleichgewicht aller Komponenten. Es wurde dennoch bei der Interpretation der experimentellen Ergebnisse angenommen, daß einmal gebildete feste Phasen nicht über die aus thermodynamischer Sicht maximale Existenztemperatur hinaus überwärmt werden können.

Die Tatsache, daß alle beobachteten Phasenübergänge und Umwandlungen bei den nach dem Phasendiagramm zu erwartenden Temperaturen auftraten, bestätigt die Richtigkeit dieser Annahme. So lösten sich diejenigen Volumenanteile des nanokristallinen Gemisches, die strukturell den Eutektika aus SAT und Eis bzw. aus SAH und Eis glichen, bei den entsprechenden Temperaturen auf. Das vollständige Schmelzen von SAT erfolgte bei der Temperatur, die die SAT-Schmelzkurve für die Gesamtkonzentration des Partikels vorgibt.

Die vollständige Reproduzierbarkeit der Befunde des diskutierten Experiments durch mehrere Vergleichsexperimente stützt die vorgeschlagene Interpretation.

Das im Zuge der ersten Umwandlung gebildete SAT schmolz nicht wie erwartet langsam und kontinuierlich bis zu seiner endgültigen Auflösung, sondern blieb bis zum Erreichen der thermodynamisch erwarteten Verflüssigungstemperatur (meta-)stabil. Diese Beobachtung kann möglicherweise einer kinetischen Hinderung zugeschrieben werden, wie sie bei der Lösung von Salzen auftritt.

Zusammensetzungen fester Proben, die nicht im Einklang mit den Erwartungen nach dem Phasendiagramm stehen, werden öfter experimentell beobachtet. So wurde beispielsweise über die Bildung von SAT in Lösungen berichtet, die geringere ([Martin et al., 1997]) oder höhere Konzentrationen ([Middlebrook et al., 1993]) als das Konzentrationsintervall der SAT-Schmelzkurve hatten (siehe auch [Hornung et al., 1956]). Eine dauerhafte Überwärmung von Hydraten der Schwefelsäure bzw. von Eis über die jeweilige Schmelztemperatur hinaus wurde jedoch bisher niemals beobachtet. Die zur Interpretation der Meßergebnisse gemachten Annahmen bewegen sich also im Rahmen des aktuellen Kenntnisstandes in diesem Forschungsgebiet.

Im folgenden und abschließenden Kapitel dieser Arbeit werden Vorschläge diskutiert, wie die Aussagekraft der experimentellen Methoden noch weiter verbessert werden kann.

7.2 Mögliche Implikationen für die Atmosphäre

Ein wesentliches Ergebnis der Experimente dieser Arbeit besteht darin, daß die stark unterkühlten Schwefelsäuretröpfchen offenbar nicht zu reinen kristallinen Hydraten, sondern vielmehr zu polykristallinen Gemischen erstarrten. Die der Interpretation der experimentellen Beobachtungen zugrunde gelegte Annahme, daß trotz der massiven Unterkühlbarkeit flüssiger Tröpfchen die Schmelzvorgänge bei den Temperaturen vonstatten gehen, die nach den Phasendiagrammen zu erwarten sind, entspricht auch den Verhältnissen in der Atmosphäre ([Martin, 2000]).

Im Experiment trat dieser Phasenübergang zwar bei einer Temperatur auf, die deutlich unter den typischen tiefsten Wintertemperaturen der polaren Stratosphäre (ca. -90°C) lag, andere von uns durchgeführte Experimente belegen jedoch, daß die gleiche innere Struktur fester Partikel auch bei stratosphärischen Temperaturen auftreten kann. Eine heterogene Induktion des Kristallisationsvorganges, wie sie im Experiment durch Eispartikel hervorgerufen werden konnte, ist auch in der Atmosphäre ein häufiger Prozeß.

Die beim Aufwärmen experimentell beobachteten Umwandlungen der Zusammensetzung des festen Partikels waren im wesentlichen durch die Anfangsstruktur geprägt. Daraus kann gefolgert werden, daß auch in der weiteren Entwicklung einmal kristallisierter atmosphärischer Aerosolpartikel in ähnlicher Weise andere Zusammensetzungen als die nach dem Phasendiagramm erwarteten auftreten können. Insbesondere muß die Möglichkeit berücksichtigt werden, daß in den festen Partikeln metastabile Zustände wie die hier vorgeschlagenen nanokristallinen Gemische, aber auch reine Phasen wie SAT, durch kinetische Effekte stabilisiert werden. Daraus können sich neue Entwicklungspfade für das atmosphärische Aerosol ergeben. Zur genaueren Auslotung dieser Möglichkeit sind sicher weitere, systematische Untersuchungen notwendig.

In der Einleitung wurde bereits erwähnt, daß die Raten heterogener chemischer Reaktionen, an denen atmosphärische Aerosole beteiligt sind, vom Aggregatzustand der Aerosolpartikel abhängen ([Ravishankara und Hanson, 1996], [Borrmann et al., 1997]). Es ist denkbar, daß darüber hinaus auch Abhängigkeiten von der Kristallstruktur und von der Morphologie der Oberfläche fester Partikel bestehen. Die in den Experimenten dieser Arbeit beobachteten strukturellen Umwandlungen könnten sich daher zusätzlich auf die chemischen Eigenschaften atmosphärischer Aerosole auswirken.

Auch die optischen Eigenschaften, die das Lichtstreuverhalten bestimmen, hingen in den Experimenten deutlich von der wechselnden Struktur der Partikel ab. Wenn solche

Strukturwechsel ebenso in der Atmosphäre auftraten, ergäben sich hieraus weitere Implikationen für den Einfluß der Aerosole auf die atmosphärische Strahlungsbilanz sowie für ihre Detektion durch Fernerkundungsmethoden. So werden zum Beispiel stratosphärische Wolken anhand ihrer optischen Rückstreuecharakteristik klassifiziert. Eine Quantifizierung dieser Effekte erfordert weitere experimentelle und theoretische Arbeit.

8 Zusammenfassung

Während der Laufzeit des Projektes wurde eine Apparatur aufgebaut und erfolgreich experimentell genutzt, die detaillierte Beobachtungen physikochemischer Prozesse an einzelnen, frei schwebenden flüssigen und festen Partikeln im Mikrometermaßstab ermöglicht. Alle zur Durchführung und zum Verständnis der Experimente nötigen theoretischen Grundlagen und Zusammenhänge sowie eigene Vorarbeiten und solche anderer Gruppen wurden umfassend recherchiert. Es wurden auch umfangreiche eigene Arbeit auf dem Gebiet der angewandten Mie-Theorie durchgeführt. Die ausführliche Analyse von Daten zu den physikalischen und chemischen Eigenschaften der untersuchten Schwefelsäurelösungen, die als Modellsystem für ein atmosphärisches Aerosol zur Untersuchung gewählt wurden, trug zum Verständnis der Meßdaten bei.

Zur berührungsfreien Levitation der Mikropartikel wurde eine elektrodynamische Falle eingesetzt. Die in der Arbeitsgruppe vorhandene langjährige Erfahrung mit der Methode der elektrodynamischen Levitation kam dieser Arbeit vielfach zugute. Gleiches gilt für die Nutzung der elastischen Lichtstreuung zur Charakterisierung von Größe und Morphologie der Partikel. Die Verbindung der beiden genannten Techniken mit der Raman-Spektroskopie durch dieses Projekt stellt innerhalb der Arbeitsgruppe eine wesentliche Neuerung dar.

Aus den zahlreichen Experimenten, die zu Phasenübergängen in einzeln levitierten Partikeln aus wässrigen Schwefelsäurelösungen durchgeführt wurden, wurden eines für die Darstellung in dem vorliegenden Bericht ausgewählt. Alle während dieses Experiments gemachten Beobachtungen wurden in Vergleichsexperimenten reproduziert.

Die Kombination von Raman-Spektroskopie und elastischer Lichtstreuung lieferte interessante Einblicke in molekulare und morphologische Veränderungen der levitierten Schwefelsäurepartikel bei Phasenübergängen und internen Umwandlungen. So ließen sich anhand der Raman-Spektren die temperaturabhängige Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts im flüssigen Tröpfchen sowie das Auftreten verschiedener

Spezies von Sulfationen im festen Partikel beobachten. Die elastische Lichtstreuung lieferte Informationen zu Größe, Gestalt und Oberflächenbeschaffenheit der Partikel. Aus den Resonanzen des elastisch gestreuten Lichtes konnte außerdem in Verbindung mit Meßwerten der Luftfeuchte in der Fallenkammer die Konzentration an Schwefelsäure im flüssigen Tröpfchen als Funktion der Zeit bzw. der Temperatur bestimmt werden.

Die Aufnahme von Raman-Spektren der levitierten Mikropartikel mit gleichbleibend hoher Qualität stellte angesichts des geringen Probenvolumens eine technische Herausforderung dar. Sie wurde durch eine hohe Stabilität der Apparatur in einem großen Temperaturbereich und über lange Zeiträume sowie durch eine optimale Justage des Anregungslasers bewältigt. Die Trennung der Beiträge verschiedener Sulfatspezies wurde durch eine hohe Auflösung der Raman-Spektren erreicht.

Die während der Experimente gemachten Beobachtungen führten zu dem Ergebnis, daß die innere Zusammensetzung der festen Schwefelsäurepartikel nicht den Erwartungen auf der Basis des Phasendiagramms entsprach. Die beobachteten Umwandlungstemperaturen standen jedoch mit den thermodynamischen Erwartungen im Einklang. Diese Ergebnisse können bei der Prognose von Zusammensetzungen atmosphärischer Aerosolpartikel aus Schwefelsäurelösungen zu neuen Entwicklungspfaden führen. Sie haben mit einiger Wahrscheinlichkeit auch Auswirkungen auf die chemischen und optischen Eigenschaften der Partikel.

Die Interpretation der Meßergebnisse und experimentellen Beobachtung war unter Zuhilfenahme der oben genannten Informationen weitgehend erfolgreich. Einige offengebliebene Fragen sowie die beim Aufbau der Apparatur und der Durchführung der Experimente gesammelten Erfahrungen geben Anlaß zu Vorschlägen für eine weitere Verbesserung der genutzten Techniken. Die Verbesserungsvorschläge gehen über das hier dargestellte Projekt hinaus und betreffen im wesentlichen zwei Themenkreise: die Raman-Spektroskopie und die Atmosphäre in der Experimentierkammer.

Ein spektral breiteres Fenster der Raman-Detektion hätte die Identifikation der in den untersuchten Partikeln vorhandenen festen Phasen möglicherweise vereinfacht, wäre aber auf Kosten der Auflösung gegangen. Dieser Sachverhalt wurde bereits während der beschriebenen Experimente erkannt. Es wurden deshalb bereits Vorversuche zum parallelen Betrieb eines zweiten Spektrometers unternommen. Die Idee war dabei, das vorhandene Spektrometer in der dargestellten Weise für Spektren mit hoher Auflösung zu nutzen und gleichzeitig mit einem zweiten Spektrometer Übersichtsspektren aufzunehmen. Interessant

wäre hierfür der Bereich von etwa 300 bis 3800 cm^{-1} , der nützliche Raman-Linien der Sulfationen bzw. von Wasser und Eis enthält.

Besonders im Hinblick auf die physikalische Chemie der Troposphäre sind Experimente zur Aufnahme von reaktiven Gasen durch Tröpfchen aus Elektrolytlösungen von hohem Interesse. Erste Vorversuche in diese Richtung wurden während der Bearbeitungszeit dieser Dissertation bereits unternommen. Dabei wurde offenkundig, daß der genau quantifizierbaren Steuerung der vorgelegten Partialdrücke eine besondere Bedeutung zukommt. Dies gilt auch für den Wasserdampfgehalt im Kammervolumen. Der dazu in der vorliegenden Arbeit genutzte Halbleitersensor zur Bestimmung der relativen Luftfeuchtigkeit arbeitete nur nahe der Raumtemperatur zufriedenstellend. Um den Mangel an einer zuverlässigen Meßmethode für die Luftfeuchte zu beheben, wurden einige Vorüberlegungen zur Konstruktion eines miniaturisierten Taupunkthygrometers angestellt.

Das beschriebene Projekt zeigt, daß die Verbindung der elektrodynamischen Levitation mit den Methoden der elastischen und inelastischen Lichtstreuung ein sehr wirkungsvolles Instrumentarium für Experimente an atmosphärischen Modellsystemen bietet. Unter Berücksichtigung der beschriebenen Verbesserungsvorschläge eröffnet diese Kombination der Methoden den experimentellen Zugang zur ganzen Bandbreite der physikalischen Chemie der Troposphäre. Ein Beispielsystem dafür ist die Oxidation von Schwefel aus SO_2 nach der Aufnahme durch Elektrolyttröpfchen. Die Raten der Oxidationsschritte werden durch die Anwesenheit von OH-Radikalen und Katalysatoren wie Eisen- und Manganionen wesentlich erhöht. Die beschriebenen Techniken könnten hier wertvolle neue Einblicke liefern.

9 Liste der Publikationen, die während der Projektlaufzeit veröffentlicht wurden

Krämer, B., Hübner, O., Vortisch, H., Leisner, T., Wöste, L., Schwell, M., Rühl, E. und Baumgärtel, H. Homogeneous ice nucleation rates in supercooled water measured in single levitated microdroplets. *J. Chem. Phys.*, 1999, 111 (14): 6521–6527.

Vortisch, H., Krämer, B., Weidinger, I., Wöste, L., Leisner, T., Schwell, M., Baumgärtel, H. und Rühl, E. Homogeneous freezing nucleation rates and crystallization dynamics of single levitated sulfuric acid solution droplets. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, 2: 1407–1413

Schwell, M., Baumgärtel, H., Weidinger, I., Krämer, B., Vortisch, H., Wöste, L., Leisner, T. und Rühl, E. Uptake Dynamics and Diffusion of HCl in Sulfuric Acid Solution Measured in Single Levitated Microdroplets. *J. Phys. Chem. A*, 2000, 104 (29): 6726–6732

Vortisch, H., Anhalt, K., Hübner, O., Krämer, B. und Leisner, T. The freezing of stratospheric clouds studied in single levitated microparticles. *J. Aerosol Sci.*, 2001, 32 (Supplement 1): S207–S208.

Stöckel, P., Vortisch, H., Leisner, T. und Baumgärtel, H. Homogeneous nucleation of supercooled liquid water in levitated microdroplets. *J. Mol. Liquids*, 2002, 96-97: 153–175

Die genannten Veröffentlichungen enthalten Ergebnisse früherer Projekte der beteiligten Mitarbeiter. Die Veröffentlichung der Ergebnisse dieses Projektes ist geplant. Eine umfassende Darstellung der Durchführung und der Ergebnisse des Projektes findet sich in der Dissertationsschrift von Hermann Vortisch (“Beobachtung von Phasenübergängen in einzeln levitierten Schwefelsäuretröpfchen mittels Raman-Spektroskopie und elastischer Lichtstreuung“, eingereicht am 04.10.02 am Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin), die in Kürze veröffentlicht wird.

10 Verwendete Fachliteratur

[Aardahl et al., 1996] Aardahl, C. L., Foss, W. R., und Davis, E. J. (1996). The effects of optical resonances on Raman analysis of liquid aerosols. *J. Aerosol Sci.*, 27(7): 1015–1033.

[Aardahl et al., 1997a] Aardahl, C. L., Vehring, R., Davis, E. J., Schweiger, G., und Swanson, B. D. (1997a). Trapping two-particle arrays in a double-ring electrodynamic balance. *J. Aerosol Sci.*, 28(8): 1491–1505.

[Aardahl et al., 1997b] Aardahl, C. L., Vehring, R., Weber, R., Schweiger, G., Davis, E. J., und Wiedensohler, A. (1997b). Electrodynamic trapping of aerocolloidal particles:

- Experimental and theoretical trapping limits. *Journal of Colloid and Interface Science*, 192: 228–237.
- [Anhalt, 2001] Anhalt, K. (2001). *Laboruntersuchungen zum Gefrierverhalten unterkühlter und einzeln levitierter Wassertröpfchen*. Diplomarbeit, Freie Universität Berlin.
- [Anthony et al., 1995] Anthony, S. E., Tisdale, R. T., Disselkamp, R. S., Tolbert, M. A., und Wilson, J. C. (1995). FTIR studies of low temperature sulfuric acid aerosols. *Geophysical Research Letters*, 22(9): 1105–1108.
- [Arnold et al., 1999] Arnold, S., Goddard, N. L., und Wotherspoon, N. (1999). Convertible electrodynamic levitator trap to quasiolelectrostatic levitator for microparticle nucleation studies. *Nature*, 70(2): 1473–1477.
- [Ashkin und Dziedzic, 1971] Ashkin, A. und Dziedzic, J. M. (1971). Optical levitation by radiation pressure. *Applied Physics Letters*, 19(8): 283–285.
- [Ashkin und Dziedzic, 1981] Ashkin, A. und Dziedzic, J. M. (1981). Observation of optical resonances of dielectric spheres by light scattering. *Applied Optics*, 20(10): 1803–1814.
- [Atkins, 2001] Atkins, P. W. (2001). *Physikalische Chemie. Dritte, korrigierte Auflage*. Wiley-VCH, Weinheim.
- [Barber und Hill, 1990] Barber, P. W. und Hill, S. C. (1990). In *Light Scattering by Small Particles: Computational Methods*, number 2 in Advanced Series in Applied Physics. World Scientific, Singapore.
- [Berge et al., 1999] Berge, B., Sudholz, K., Steiner, B., Rohmann, J., und Rühl, E. (1999). In situ size determination of single levitated solid aerosols. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1: 5485–5489.
- [Bertram et al., 1996] Bertram, A. K., Patterson, D. D., und Sloan, J. (1996). Mechanisms and temperatures of the freezing of sulfuric acid aerosols measured by FTIR extinction spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry*, 100: 2376–2383.
- [Beyer et al., 1996] Beyer, K. D., Ravishankara, A. R., und Lovejoy, E. R. (1996). Measurements of UV refractive indices and densities of H₂SO₄/H₂O and H₂SO₄/HNO₃/H₂O solutions. *Journal of Geophysical Research D*, 101(9): 14519–14524.
- [Beyer et al., 1994] Beyer, K. D., Seago, S. W., Chang, H. Y., und Molina, M. J. (1994). Composition and freezing of aqueous H₂SO₄/HNO₃ solutions under polar stratospheric conditions. *Geophysical Research Letters*, 21(10): 871–874.
- [Bohren und Huffman, 1983] Bohren, C. F. und Huffman, D. R. (1983). *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley and Sons, New York.

- [Borrmann et al., 1997] Borrmann, S., Solomon, S., Dye, J. E., Baumgardner, D., Kelly, K. K., and Chan, K. R. (1997). Heterogeneous reactions on stratospheric background aerosols, volcanic sulfuric acid droplets, and type I polar stratospheric clouds: Effects of temperature fluctuations and differences in particle phase. *Journal of Geophysical Research D*, 102(3): 3639–3648.
- [Braun und Krieger, 2001] Braun, C. und Krieger, U. (2001). Two-dimensional angular light scattering in aqueous NaCl single aerosol particles during deliquescence and efflorescence. *Optics Express*, 8(6): 314–321.
- [Bronk et al., 1993] Bronk, B. V., Smith, M. J., und Arnold, S. (1993). Photon-correlation spectroscopy for small spherical inclusions in a micrometer-sized electrostatically levitated droplet. *Optics Letters*, 18(2): 93–95.
- [Bulkin, 1991] Bulkin, B. J. (1991). The Raman effect: An introduction. In Grasselli, J. G. und Bulkin, B. J., editors, *Analytical Raman Spectroscopy*, number 114 in Chemical Analysis, chapter 1, pages 1–19. John Wiley and Sons, Inc., New York.
- [Busolt, 1995] Busolt, U. (1995). *Winkelaufgelöste Beobachtung der Mie-Streuung an einzelnen Mikropartikeln*. Diplomarbeit, Freie Universität Berlin.
- [Campillo und Lin, 1988] Campillo, A. J. und Lin, H. B. (1988). Absorption and fluorescence spectroscopy of aerosols. In Barber, P. W. und Chang, R. K., editors, *Optical Effects Associated With Small Particles*, number 1 in Advanced Series in Applied Physics, chapter 3, pages 141–199. World Scientific, Singapore.
- [Carleton et al., 1997] Carleton, K. L., Sonnenfroh, D. M., Rowlands, W. T., Wyslouzil, B. E., und Arnold, S. (1997). Freezing behavior of single sulfuric acid aerosols suspended in a quadrupole trap. *Journal of Geophysical Research D*, 102(5): 6025–6033.
- [Carls et al., 1990][Carls et al., 1990] Carls, J. C., Moncivais, G., und Brock, J. R. (1990). Time-resolved Raman spectroscopy from reacting optically levitated microdroplets. *Applied Optics*, 29(19): 2913–2918.
- [Carslaw et al., 1995] Carslaw, K. S., Clegg, S. L., und Brimblecombe, P. (1995). A thermodynamic model of the system HCl - HNO₃ - H₂SO₄ - H₂O, including solubilities of HBr, from <200 K to 328 K. *J. Phys. Chem.*, 99: 11557–11574.
- [Chen et al., 1996] Chen, G., Mazumder, M. M., Chang, R. K., Swindal, J. C., und Acker, W. P. (1996). Laser diagnostics for droplet characterization: Application of morphology dependent resonances. *Proc. Energy Combust. Sci.*, 22: 163–188.

- [Chen und Irish, 1971] Chen, H. und Irish, D. E. (1971). A Raman spectral study of bisulfate-sulfate systems. II. Constitution, equilibria, and ultrafast proton transfer in sulfuric acid. *Journal of Physical Chemistry*, 75(17): 2672–2681.
- [Chew et al., 1976] Chew, H., McNulty, P. J., und Kerker, M. (1976). Model for Raman and fluorescent scattering by molecules embedded in small particles. *Physical Review A*, 13(1): 396–404.
- [Chowdhury et al., 1992] Chowdhury, D. Q., Barber, P. W., und Hill, S. C. (1992). Energy-density distribution inside large nonabsorbing spheres by using Mie theorie and geometrical optics. *Applied Optics*, 31(18): 3518–3523.
- [Chylek, 1990] Chylek, P. (1990). Resonance structure of Mie scattering: Distance between resonances. *J. Opt. Soc. Am. A*, 7(9): 1609–1613.
- [Chylek et al., 1978] Chylek, P., Kiehl, J. T., und Ko, M. K. W. (1978). Optical levitation and partial-wave resonances. *Physical Review A*, 18(5): 2229–2233.
- [Clapp et al., 1997] Clapp, M. L., Niedziela, R. F., Richwine, L. J., Dransfield, T., Miller, R. E., und Worsnop, D. R. (1997). Infrared spectroscopy of sulfuric acid/water aerosols: Freezing characteristics. *Journal of Geophysical Research D*, 102(7): 8899–8907.
- [Clegg und Brimblecombe, 1995] Clegg, S. L. und Brimblecombe, P. (1995). Application of a multicomponent thermodynamic model to activities and thermal properties of 0-40 mol/kg aqueous sulfuric acid from <200 to 328 K. *J. Chem. Eng. Data*, 40(1): 43–64.
- [Colberg, 1997] Colberg, C. A. (1997). *Ramanspektroskopie an individuellen H₂SO₄/H₂O-Aerosoltröpfchen in einer elektrodynamischen Teilchenfalle*. Diplomarbeit, Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen.
- [Colberg, 2001] Colberg, C. A. (2001). *Experimente an levitierten H₂SO₄/NH₃/H₂O-Aerosolteilchen: Atmosphärische Relevanz von Letovizit*. Dissertation (ETH Nr. 14331), Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.
- [Das et al., 1997] Das, A., Dev, S., Shangpliang, H., Nonglait, K. L., und Ismail, K. (1997). Electrical conductance and viscosity of concentrated H₂SO₄/H₂O binary systems at low temperatures: Correlations with phase transitions. *J. Phys. Chem. B*, 101(20): 4167–4170.
- [Davis, 1997a] Davis, E. J. (1997a). Erratum to “A history of single aerosol particle levitation“. *Aerosol Science and Technology*, 26(5): 471–481.
- [Davis, 1997b] Davis, E. J. (1997b). A history of single aerosol particle levitation. *Aerosol Science and Technology*, 26(3): 212–254.

- [Davis et al., 1998] Davis, E. J., Aardahl, C. L., und Widmann, J. F. (1998). Raman studies of aerosol chemical reactions. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 19(2/3): 293–309.
- [Davis et al., 1990] Davis, E. J., Buehler, M. F., und Ward, T. L. (1990). The double-ring electrodynamic balance for microparticle characterization. *Rev. Sci. Instrum.*, 61(4): 1281–1288.
- [Dawson et al., 1986] Dawson, B. S. W., Irish, D. E., und Toogood, G. E. (1986). Vibrational spectral studies of solutions at elevated temperatures and pressures. 8. A Raman spectral study of ammonium hydrogen sulfate solutions and the HSO_4^- - SO_4^{2-} equilibrium. *Journal of Physical Chemistry*, 90(2): 334–341.
- [Deno und Taft jr., 1954] Deno, N. C. und Taft jr., R. W. (1954). Concentrated sulfuric acid-water. *J. Am. Chem. Soc.*, 76: 244–248.
- [Deshler et al., 1992] Deshler, T., Adriani, A., Gobbi, G. P., Hofmann, D. J., Donfrancesco, G. D., und Johnson, B. J. (1992). Volcanic aerosol and ozone depletion within the Antarctic polar vortex during the austral spring of 1991. *Geophysical Research Letters*, 19(18): 1819–1822.
- [Duft, 1999] Duft, D. (1999). *Coulomb-Instabilität levitierter Mikrotröpfchen*. Diplomarbeit, Freie Universität Berlin.
- [Eigen und DeMaeyer, 1959] Eigen, M. und DeMaeyer, L. (1959). Hydrogen bond structure, proton hydration, and proton transfer in aqueous solutions. In Hamer, W. J., editor, *The Structure of Electrolytic Solutions*, chapter 5, pages 64–85. John Wiley and Sons, Inc., New York.
- [Farman et al., 1985] Farman, J. C., Gardiner, B. G., und Shanklin, J. D. (1985). Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction. *Nature*, 315: 207–210.
- [Fung et al., 1994] Fung, K. H., Imre, D. G., und Tang, I. N. (1994). Detection limits for sulfates and nitrates in aerosol particles by Raman spectroscopy. *J. Aerosol Sci.*, 25(3): 479–485.
- [Fung und Tang, 1988a] Fung, K. H. und Tang, I. N. (1988a). Raman scattering from single solution droplets. *Applied Optics*, 27(2): 206–208.
- [Fung und Tang, 1988b] Fung, K. H. und Tang, I. N. (1988b). Raman spectra of singly suspended supersaturated ammonium bisulfate droplets. *Chemical Physics Letters*, 147(5): 509–513.

- [Fung und Tang, 1989] Fung, K. H. und Tang, I. N. (1989). Raman spectral studies of supersaturated bisulfate solution droplets. *Chemical Physics Letters*, 163(6): 560–564.
- [Gable et al., 1950] Gable, C. M., Betz, H. F., und Maron, S. H. (1950). Phase equilibria of the system sulfur trioxide-water. *J. Amer. Chem. Soc.*, 72: 1445–1448.
- [Giauque et al., 1960] Giauque, W. F., Hornung, E. W., Kunzler, J. E., und Rubin, T. R. (1960). The thermodynamic properties of aqueous sulfuric acid solutions and hydrates from 15 to 300 K. *J. Am. Chem. Soc.*, 82: 62–70.
- [Hartmann et al., 1997] Hartmann, I., Lankers, M., Popp, J., Trunk, M., Urlaub, E., und Kiefer, W. (1997). Simulation of morphology-dependent resonances in the Raman spectra of optically levitated microspheres. *Journal of Raman Spectroscopy*, 28: 547–550.
- [Hartmann et al., 1995] Hartmann, I., Popp, J., Lankers, M., Trunk, M., und Kiefer, W. (1995). Theory of morphology dependent resonances in the Raman spectra of optically levitated dielectric microspheres. *Journal of Molecular Structure*, 349: 203–206.
- [Herzberg, 1991] Herzberg, G. (1991). In *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, volume 2 of *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida. Reprint mit Korrekturen, Erstausgabe: 1945.
- [Hill und Benner, 1988] Hill, S. C. und Benner, R. E. (1988). Morphology-dependent resonances. In Barber, P. W. und Chang, R. K., editors, *Optical Effects Associated With Small Particles*, number 1 in Advanced Series in Applied Physics, chapter 1, pages 3–61. World Scientific, Singapore.
- [Hofmann et al., 1992] Hofmann, D. J., Oltmans, S. J., Harris, J. M., Solomon, S., Deshler, T., und Johnson, B. J. (1992). Observation and possible causes of new ozone depletion in Antarctica in 1991. *Nature*, 359: 283–287.
- [Holleman und Wiberg, 1985] Hollemann, A. F. und Wiberg, E. (1985). *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage. Walter de Gruyter, Berlin.
- [Holler et al., 1995] Holler, S., Arnold, S., Wotherspoon, N., und Korn, A. (1995). Phased injection of microparticles in a paul trap near atmospheric pressure. *Rev. Sci. Instrum.*, 66(8): 4389–4390.
- [Hornung et al., 1956] Hornung, E. W., Brackett, T. E., und Giauque, W. F. (1956). The low temperature heat capacity of sulfuric acid hemihexahydrate. Some observations on sulfuric acid “octahydrate“. *J. Am. Chem. Soc.*, 78: 5747–5751.

- [Imre et al., 1997] Imre, D., Xu, J., und Tridico, A. C. (1997). Phase transformations in sulfuric acid aerosol: Implications for stratospheric ozone depletion. *Geophysical Research Letters*, 24(1): 69–72.
- [IPCC, 2001] IPCC (2001). Third assessment report of working group I of the Intergovernmental Panel on Climate Change: Summary for policymakers. <http://www.ipcc.ch/>.
- [Irish und Chen, 1970] Irish, D. E. und Chen, H. (1970). Equilibria and proton transfer in the bisulfate-sulfate system. *Journal of Physical Chemistry*, 74(21): 3796–3801.
- [Irish und Meatherall, 1971] Irish, D. E. und Meatherall, R. C. (1971). Viscosity independence of the half-width of the $\nu_1(a_1)$ Raman line of sulfate ion. *Journal of Physical Chemistry*, 75(17): 2684–2685.
- [Irish und Ozeki, 1991] Irish, D. E. und Ozeki, T. (1991). Raman spectroscopy of inorganic species in solution. In Grasselli, J. G. und Bulkin, B. J., editors, *Analytical Raman Spectroscopy*, number 114 in Chemical Analysis, chapter 4, pages 59–105. John Wiley and Sons, Inc., New York.
- [Jancso et al., 1970] Jancso, G., Pupezni, J., und Van Hook, W. A. (1970). The vapor pressure of ice between $+10^{-2}$ and -10^{+2} °. *Journal of Physical Chemistry*, 74(15): 2984–2989.
- [Kaiser et al., 1996] Kaiser, T., Roll, G., und Schweiger, G. (1996). Investigation of coated droplets in an optical trap: Raman-scattering, elastic-light-scattering, and evaporation characteristics. *Applied Optics*, 35(30): 5918–5924.
- [Kanno, 1990] Kanno, H. (1990). Complete ionization of concentrated sulfuric acid at low temperatures. *Chemical Physics Letters*, 170(4): 382–384.
- [Kerker, 1969] Kerker, M. (1969). *The Scattering of Light*. Academic Press, Oxford.
- [Kiefer et al., 1997] Kiefer, W., Popp, J., Lankers, M., Trunk, M., Hartmann, I., Urlaub, E., und Musick, J. (1997). Raman-Mie scattering from single laser trapped microdroplets. *Journal of Molecular Structure*, 408/409: 113–120.
- [Kjällman und Olovsson, 1972] Kjällman, T. und Olovsson, I. (1972). Hydrogen-bond studies. LVIII. The crystal structures of normal and deuterated sulphuric acid tetrahydrate, $(\text{H}_5\text{O}_2^+)_2\text{SO}_4^{2-}$ and $(\text{D}_5\text{O}_2^+)_2\text{SO}_4^{2-}$. *Acta Cryst. B*, 28: 1692–1697.
- [Klein, 2002] Klein, J. (voraussichtlich 2002). Dissertation, in Vorbereitung, Freie Universität Berlin.

- [Koop et al., 1997a] Koop, T., Carslaw, K. S., und Peter, T. (1997a). Thermodynamic stability and phase transitions of PSC particles. *Geophysical Research Letters*, 24(17): 2199–2202.
- [Koop et al., 2000] Koop, T., Luo, B., Tsias, A., und Koop, T. (2000). Water activity as the determinant for homogeneous ice nucleation in aqueous solutions. *Nature*, 406: 611–614.
- [Koop et al., 1997b] Koop, T., Luo, B. P., Biermann, U. M., Crutzen, P. J., und Peter, T. (1997b). Freezing of $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ solutions at stratospheric temperatures: Nucleation statistics and experiments. *Journal of Physical Chemistry A*, 101: 1117–1133.
- [Koop et al., 1998] Koop, T., Ng, H. P., Molina, L. T., und Molina, M. J. (1998). A new optical technique to study aerosol phase transitions: The nucleation of ice from H_2SO_4 aerosols. *Journal of Physical Chemistry A*, 102(45): 8924–8931.
- [Krämer, 1998] Krämer, B. (1998). *Laboruntersuchungen zum Gefrierprozess in polaren stratosphärischen Wolken*. Dissertation, Freie Universität Berlin.
- [Krämer et al., 1999] Krämer, B., Hübner, O., Vortisch, H., Wöste, L., Leisner, T., Schwell, M., Rühl, E., und Baumgärtel, H. (1999). Homogeneous nucleation rates of supercooled water measured in single levitated microdroplets. *J. Chem. Phys.*, 111(14): 6521–6527.
- [Krämer et al., 1996] Krämer, B., Schwell, M., Hübner, O., Vortisch, H., Leisner, T., Rühl, E., Baumgärtel, H., und Wöste, L. (1996). Homogeneous ice nucleation observed in single micro droplets. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 100(11): 1911–1914.
- [Krieger et al., 2000a] Krieger, U. K., Colberg, C. A., Weers, U., Koop, T., und Peter, T. (2000a). Supercooling of single $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ aerosols to 158 K: No evidence for the occurrence of the octahydrate. *Geophysical Research Letters*, 27(14): 2097–2100.
- [Krieger et al., 2000b] Krieger, U. K., Mossinger, J. C., Luo, B., Weers, U., und Peter, T. (2000b). Measurement of the refractive indices of $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ solutions to stratospheric temperatures. *Applied Optics*, 39(21): 3691–3703.
- [Larsen, 1994] Larsen, N. (1994). The impact of freezing of sulfate aerosols on the formation of polar stratospheric clouds. *Geophysical Research Letters*, 21(6): 425–428.
- [Lettieri und Preston, 1985] Lettieri, T. R. und Preston, R. E. (1985). Observation of sharp resonances in the spontaneous Raman spectrum of a single optically levitated microdroplet. *Optics Communications*, 54(6): 349–352.

- [Lin und Campillo, 1995] Lin, H. B. und Campillo, A. J. (1995). Radial profiling of microdroplets using cavity-enhanced Raman spectroscopy. *Optics Letters*, 20(15): 1589–1591.
- [Lübben et al., 1999] Lübben, J., Mund, C., Schrader, B., und Zellner, R. (1999). Uncertainties in temperature measurements of optically levitated single aerosol particles by Raman spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*, 480-481: 311–316.
- [Lübben und Schrader, 1997] Lübben, J. F. und Schrader, B. (1997). Chemical composition analysis and temperature determination of optically levitated single aerosol particles by means of a compact Raman spectrometer. *Journal of Molecular Structure*, 410-411: 543–546.
- [Luo et al., 1995] Luo, B. P., Carslaw, K. S., Peter, T., und Clegg, S. L. (1995). Vapour pressures of H₂SO₄/HNO₃/HCl/HBr/H₂O solutions to low stratospheric temperatures. *Geophysical Research Letters*, 22(3): 247–250.
- [Luo et al., 1994] Luo, B. P., Peter, T., und Crutzen, P. (1994). Freezing of stratospheric aerosol droplets. *Geophysical Research Letters*, 21(13): 1147–1450.
- [Martin, 2000] Martin, S. T. (2000). Phase transitions of aqueous atmospheric particles. *Chem. Rev.*, 100(9): 3403–3453.
- [Martin et al., 1997] Martin, S. T., Salcedo, D., Molina, L. T., und Molina, M. J. (1997). Phase transformations of micron-sized H₂SO₄/H₂O particles studied by infrared spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry B*, 101(27): 5307–5313.
- [Marziano et al., 1998] Marziano, N. C., Tomasin, A., Tortato, C., und Isandelli, P. (1998). The problem of acidity in concentrated aqueous solutions of sulfuric acid. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, pages 2535–2540.
- [Massucci et al., 1999] Massucci, M., Clegg, S. L., P., und Brimblecombe (1999). Equilibrium partial pressures, thermodynamic properties of aqueous and solid phases, and Cl₂ production from aqueous HCl and HNO₃ and their mixtures. *J. Phys. Chem. A*, 103: 4209–4226.
- [Middlebrook et al., 1993] Middlebrook, A. M., Iraci, L. T., McNeill, L. S., Koehler, B. G., Wilson, M. A., Saastad, O. W., Tolbert, M. A., und Hanson, D. R. (1993). Fourier transform-infrared studies of thin H₂SO₄/H₂O films: Formation, water uptake, and solid-liquid phase changes. *Journal of Geophysical Research D*, 98(11): 20473–20481.
- [Mie, 1908] Mie, G. (1908). Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik*, 25: 377–455.

- [Mootz und Merschenz-Quack, 1987][Mootz und Merschenz-Quack, 1987] Mootz, D. und Merschenz-Quack, A. (1987). Zur Kenntnis der höchsten Hydrate der Schwefelsäure: Bildung und Struktur von $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6.5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. *Zeitschrift für Naturforschung*, 42b: 1231–1236.
- [Müller et al., 2000] Müller, T., Grünefeld, G., und Beushausen, V. (2000). High-precision measurement of the temperature of methanol and ethanol droplets using spontaneous Raman scattering. *Appl. Phys. B*, 70: 155–158.
- [Musick et al., 2000a] Musick, J., Kiefer, W., und Popp, J. (2000a). Chemical reactions of single levitated inorganic salt particles with ammonia gas. *Applied Spectroscopy*, 54(8): 1136–1141.
- [Musick und Popp, 1999] Musick, J. und Popp, J. (1999). Investigations of chemical reactions between single levitated magnesium chloride microdroplets with SO_2 and NO_x by means of Raman spectroscopy and elastic light scattering. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1: 5497–5502.
- [Musick et al., 2000b] Musick, J., Popp, J., und Kiefer, W. (2000b). Observation of a phase transition in an electrodynamically levitated NH_4NO_3 microparticle by Mie and Raman scattering. *Journal of Raman Spectroscopy*, 31: 217–219.
- [Myhre et al., 1998] Myhre, C. E. L., Nielsen, C. J., und Saastad, O. W. (1998). Density and surface tension of aqueous H_2SO_4 at low temperature. *J. Chem. Eng. Data*, 43(4): 617–622.
- [Nash et al., 2000] Nash, K. L., Sully, K. J., und Horn, A. B. (2000). Infrared spectroscopic studies of the low temperature interconversion of sulfuric acid hydrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2: 4933–4940.
- [Nash et al., 2001] Nash, K. L., Sully, K. J., und Horn, A. B. (2001). Observations on the interpretation and analysis of sulfuric acid hydrate infrared spectra. *Journal of Physical Chemistry A*, 105(41): 9422–9426.
- [Palmer und Williams, 1975] Palmer, K. F. und Williams, D. (1975). Optical constants of sulfuric acid: Application to the clouds of Venus? *Applied Optics*, 14(1): 208–219.
- [Paul und Raether, 1955] Paul, W. und Raether, M. (1955). Das elektrische Massenfiter. *Zeitschrift für Physik*, 40: 262–273.
- [Peter, 1997] Peter, T. (1997). Microphysics and heterogeneous chemistry of polar stratospheric clouds. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 48: 785–822.

- [Popp et al., 1995] Popp, J., Lankers, M., Schascheck, K., Kiefer, W., und Hodges, J. T. (1995). Observation of sudden temperature jumps in optically levitated microdroplets due to morphology-dependent resonances. *Applied Optics*, 34(13): 2380–2386.
- [Popp et al., 1998] Popp, J., Lankers, M., Trunk, M., Hartmann, I., Urlaub, E., und Kiefer, W. (1998). High-precision determination of size, refractive index, and dispersion of single microparticles from morphology-dependent resonances in optical processes. *Applied Spectroscopy*, 52(2): 284–291.
- [Preston et al., 1985] Preston, R. E., Lettieri, T. R., und Semrjian, H. G. (1985). Characterization of single levitated droplets by Raman spectroscopy. *Langmuir*, 1: 365–367.
- [Prospero et al., 1983] Prospero, J. M., Charlson, R. J., Mohnen, V., Jaenicke, R., Delany, A. C., Moyers, J., Zoller, W., und Rahn, K. (1983). The atmospheric aerosol system: An overview. *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 21(7): 1607–1629.
- [Pruppacher und Klett, 1978] Pruppacher, H. R. und Klett, J. D. (1978). *Microphysics of clouds and precipitation*. D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, Holland.
- [Pye und Rudolph, 2001] Pye, C. C. und Rudolph, W. W. (2001). An ab initio and Raman investigation of sulfate ion hydration. *Journal of Physical Chemistry A*, 105(5): 905–912.
- [Ravishankara und Hanson, 1996] Ravishankara, A. R. und Hanson, D. R. (1996). Differences in the reactivity of Type I polar stratospheric clouds depending on their phase. *Journal of Geophysical Research D*, 101(2): 3885–3890.
- [Reischl et al., 1977] Reischl, G., John, W., und Devor, W. (1977). Uniform electrical charging of monodisperse aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 8: 55–65.
- [Roedel, 1994] Roedel, W. (1994). *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg.
- [Roman und Popp, 1999] Roman, V. E. und Popp, J. (1999). In situ microparticle diagnostics by stimulated Raman scattering. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1: 5491–5495.
- [Roman et al., 1999a] Roman, V. E., Popp, J., Fields, M. H., und Kiefer, W. (1999a). Minority species detection in aerosols by stimulated anti-Stokes-Raman scattering and external seeding. *Applied Optics*, 38(9): 1418–1422.
- [Roman et al., 1999b] Roman, V. E., Popp, J., Fields, M. H., und Kiefer, W. (1999b). Species identification of multicomponent microdroplets by seeding stimulated Raman scattering. *J. Opt. Soc. Am. B*, 16(3): 370–375.

- [Schaschek, 1992] Schaschek, K. (1992). *Untersuchung gestaltabhängiger Resonanzen in zeitaufgelösten Raman-Spektren optisch levitierter Mikro-Flüssigkeitströpfchen*. Dissertation, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg.
- [Schweiger, 1991] Schweiger, G. (1991). Raman scattering on microparticles: Size dependence. *J. Opt. Soc. Am. B*, 8(8): 1770–1778.
- [Seinfeld und Pandis, 1998] Seinfeld, J. H. und Pandis, S. N. (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics - From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley and Sons, Inc., New York.
- [Stöckel, 2001] Stöckel, P. (2001). *Homogene Nukleation in levitierten Tröpfchen aus stark unterkühltem H₂O und D₂O*. Dissertation, Freie Universität Berlin.
- [Tabazadeh et al., 1997a] Tabazadeh, A., Jensen, E. J., und Toon, O. B. (1997a). A model description for cirrus cloud nucleation from homogeneous freezing of sulfate aerosol. *Journal of Geophysical Research D*, 102(20): 23845–23850.
- [Tabazadeh et al., 1997b] Tabazadeh, A., Toon, O. B., Clegg, S. L., und Hamill, P. (1997b). A new parameterization of H₂SO₄/H₂O aerosol composition: Atmospheric implications. *Geophysical Research Letters*, 24(15): 1931–1934.
- [Teets, jr., 1997] Teets, jr., E. H. (1997). A laboratory study on the phase transition for polar stratospheric cloud particles. *NASA Contractor Report 198056*.
- [Thurn und Kiefer, 1984] Thurn, R. und Kiefer, W. (1984). Observation of structural resonances in the Raman spectra of optically levitated dielectric microspheres. *Journal of Raman Spectroscopy*, 15(6): 411–413.
- [Thurn und Kiefer, 1985] Thurn, R. und Kiefer, W. (1985). Structural resonances observed in the Raman spectra of optically levitated liquid droplets. *Applied Optics*, 24(10): 1515–1519.
- [Tomikawa und Kanno, 1998] Tomikawa, K. und Kanno, H. (1998). Raman study of sulfuric acid at low temperatures. *Journal of Physical Chemistry A*, 102(30): 6082–6088.
- [Trunk et al., 1998] Trunk, M., Popp, J., und Kiefer, W. (1998). Investigations of the composition changes of an evaporating, single binary-mixture microdroplet by inelastic and elastic light scattering. *Chemical Physics Letters*, 284: 377–381.
- [Vehring, 1998] Vehring, R. (1998). Linear Raman spectroscopy on aqueous aerosols: Influence of nonlinear effects on detection limits. *J. Aerosol Sci.*, 29(1/2): 65–79.

- [Vehring et al., 1997] Vehring, R., Aardahl, C. L., Davis, E. J., Schweiger, G., und Covert, D. S. (1997). Electrodynamic trapping and manipulation of particle clouds. *Rev. Sci. Instrum.*, 68(1): 70–78.
- [Vehring und Schweiger, 1995] Vehring, R. und Schweiger, G. (1995). Threshold of stimulated Raman scattering in microdroplets. *J. Aerosol Sci.*, 26(Suppl. 1): S235–S236.
- [Velesco und Schweiger, 1999] Velesco, N. und Schweiger, G. (1999). Geometrical optics calculation of inelastic scattering on large particles. *Applied Optics*, 38(6): 1046–1052.
- [Videen et al., 1997] Videen, G., Pellegrino, P., Ngo, D., Videen, J. S., und Pinnick, R. G. (1997). Light-scattering intensity fluctuations in microdroplets containing inclusions. *Applied Optics*, 36(24): 6115–6118.
- [Vortisch, 1998] Vortisch, H. (1998). *Laboruntersuchungen zum Gefrierverhalten des stratosphärischen Schwefelsäure-Aerosols*. Diplomarbeit, Freie Universität Berlin.
- [Vortisch et al., 2000] Vortisch, H., Krämer, B., Weidinger, I., Wöste, L., Leisner, T., Schwell, M., Baumgärtel, H., und Rühl, E. (2000). Homogeneous freezing nucleation rates and crystallization dynamics of single levitated sulfuric acid solution droplets. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2: 1407–1413.
- [Vuillard, 1954] Vuillard, G. (1954). Le système binaire eau-anhydride sulfurique. *Soc. Chim.-Mem.*, 5: 802–807.
- [Weast et al., 1988] Weast, R. C., Astle, M. J., und Beyer, W. H. (1988). *Handbook of Chemistry and Physics 1988-1989*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 69th edition.
- [Weritz, 2001] Weritz, F. (2001). *Absorptionsspektroskopie an einzeln levitierten Mikropartikeln*. Dissertation, Freie Universität Berlin.
- [Widmann et al., 1998a] Widmann, J. F., Aardahl, C. L., und Davis, E. J. (1998a). Microparticle Raman spectroscopy. *trends in analytical chemistry*, 17(6): 339–345.
- [Widmann et al., 1998b] Widmann, J. F., Aardahl, C. L., Johnson, T. J., und Davis, E. J. (1998b). Encapsulation of levitated microparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 199: 197–205.
- [Williams und Long, 1995] Williams, L. R. und Long, F. S. (1995). Viscosity of supercooled sulfuric acid solutions. *Journal of Physical Chemistry*, 99: 3748–3751.
- [Wilson, jr. et al., 1955] Wilson, jr., E. B., Decius, J. C., und Cross, P. C. (1955). *Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*. McGraw-Hill, New York.

- [Wyatt, 1960] Wyatt, P. A. H. (1960). The constitution of 80-100 percent aqueous sulphuric acid: A case of overlapping equilibria. *Trans. Faraday Soc.*, 56: 490–497.
- [Young et al., 1959] Young, T. F., Maranville, L. F., and Smith, H. M. (1959). Raman spectral investigations of ionic equilibria in solutions of strong electrolytes. In Hamer, W. J., editor, *The Sctructur of Electrolytic Solutions*, chapter 4, pages 35–63. John Wiley and Sons, Inc., New York.
- [Young und Walrafen, 1961] Young, T. F. und Walrafen, G. E. (1961). Raman spectra of concentrated aqueous solutions of sulphuric acid. *Trans. Faraday Soc.*, 57: 34–39.
- [Zhang et al., 1993] Zhang, R., Wooldridge, P. J., Abbatt, J. P. D., und Molina, M. J. (1993). Physical chemistry of the H₂SO₄/H₂O binary system at low temperatures: Stratospheric implications. *Journal of Physical Chemistry*, 97: 7351–7358.
- [Zhang et al., 2000] Zhang, Y., Seigneur, C., Seinfeld, J. H., Jacobson, M., Clegg, S. L., und Binkowski, F. S. (2000). A comparative review of inorganic aerosol equilibrium modules: Similarities, differences, and their likely causes. *Atmospheric Environment*, 34: 117–137.
- [Zhang und Chan, 2000] Zhang, Y. H. und Chan, C. K. (2000). Study of contact ion pairs of supersaturated magnesium sulfate solutions using Raman scattering of levitated single droplets. *Journal of Physical Chemistry A*, 104(40): 9191–9196.