Lichtinduzierte Kondensation und optische Absorption übersättigter Cäsiumdämpfe

Dissertation
Zur
Erlangung des Doktorsgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Svetlana Kazitsyna

aus St. Petersburg

Marburg / Lahn 2001

Vom Fachbereich Chemie
der Philipps- Üniversität Marburg als

Dissertation angenommen am

Tag der mündlichen Prüfung 16.08.2001

Erstgutachter: Prof. Dr. F. Hensel
Zweitgutachter: Prof. Dr. J. Wendorff

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	3
Einleitung	4
1. Klassische Theorie der Kondensation	5
1.1. Thermodynamische Betrachtung	5
1.2. Kapillaritätsnäherung	8
1.3. Kinetische Betrachtung	8
1.4. Vergleich der klassischen Theorie mit Experimenten	9
1.5. Lichtinduzierte Kondensation	10
1.5.1. Ioneninduzierte Kondensation	10
1.5.2. Photoinduzierte Kondensation	13
1.6. Zielsetzung der Arbeit	15
2. Apparatur	16
2.1. Funktionsweise der Diffusionsnebelkammer	16
2.2. Apparatur zur Untersuchung von Metalldämpfen	19
2.3. Vakuumsystem	21
2.4. Kammerheizung	22
2.5. Registrierung der Tropfenrate	24
2.6. Experimenteller Aufbau zur lichtinduzierten Kondensation	24
2.6.1. Bestrahlung des Kammerinnenraums	24
2.6.2. Prinzip der Messung	25
2.6.3. Zuordnung der Wellenlänge	27
2.6.4. Reproduzierbarkeit der Wellenlänge	28
2.6.5. Bestimmung der relativen Intensität	29
3. Berechnung der Kammerbedingungen	32
3.1. Berechnung des Dimerenanteils im übersättigten Cäsiumdampf	32
3.2. Berechnung von Temperatur- und Partialdruckverlauf mit Berücksichtigung des Dimerenanteils	37
4. Experimenteller Teil	45
4.1. Zusammenbau der Kammer	45
4.2.Vorbereitung und Herstellung des Cäsiums	46
4.3. Füllen der Nebelkammer	49
4.4. Durchführung der Kondensationsexperimente	50

4.4.1. Messungen der Isothermen 51
4.4.2. Messungen der kritischen Übersättigung in Abhängigkeit von der Temperatur 53

5. Messergebnisse und Auswertung 54
5.1. Homogene Kondensation 54
5.1.1. Messungen der Isothermen 54
5.1.2. Messungen der kritischen Übersättigung 55
5.2. Lichtinduzierte Kondensation 56
5.2.1. Temperaturabhängigkeit der lichtinduzierten Kondensation bei konstanter Rate 57
5.2.2. Bestimmung der Wellenlängenabhängigkeit der Rate 58
5.2.3. Messung einiger Isothermen bei verschiedenen Temperaturen und Lichtintensitäten 62

6. Diskussion 66
6.1. Vergleich der Experimente zur homogenen Kondensation mit der klassischen Theorie 66
6.2. Mechanismus der lichtinduzierten Kondensation des Cäsiums 69
6.2.1. Absorptionsspektren des Cäsiums 70
6.2.2. Vergleich zwischen Absorption und Ratenspektrum für $\lambda < 330$ nm 73
6.2.3. Vergleich zwischen Absorption und Ratenspektrum für $\lambda > 330$ nm 75
6.3. Modell der ioneninduzierten Kondensation 78
6.4. Vergleich der experimentellen Raten mit dem Modell ioneninduzierten Kondensation 81
6.4.1. Verlauf der kritischen Übersättigung mit Licht 81
6.4.2. Experimentelle Abhängigkeit der Tropfenrate von der Intensität des Lichts bei konstanter Übersättigung 82
6.4.3. Abhängigkeit der Tropfenrate von der Intensität des Lichts (klassische Theorie) 85

7. Literaturverzeichnis 87

Zusammenfassung

Mit Hilfe einer Diffusionsnebelkammer wurden erste systematische experimentelle Untersuchungen zur spektralen Abhängigkeit des Kondensationsverhaltens von übersättigtem Cäsiumdampf unter dem Einfluss von Licht durchgeführt. Die Abhängigkeit der Kondensationsrate von der Energie des Lichts (Ratenspektrum) wird mit Absorptions- und Ionisationsspektren des Dampfes verglichen. Die Ergebnisse zeigen, dass die beobachtete Struktur im Ratenspektrum bei Lichtenergien oberhalb der Ionisierungsenergie des Cäsiums (> 3,9 eV) mit der Bildung von Dimerionen des Cäsiums (Cs_2^+) verknüpft ist, die durch Lichtabsorption gebildet werden. Unterhalb dieser Energie kann die Struktur des Ratenspektrums durch direkte Ionisation größerer Cäsiumcluster, durch Zweiphotonen-Ionisation oder auch durch elektronische Anregung von Cäsiumatomen hervorgerufen werden.
Wegen der extremen Nachweisempfindlichkeit bietet sich die Diffusionsnebelkammer als eine neue, unabhängige Methode zur Untersuchung von Ionisationsspektren von Metalldämpfen unter Gleichgewichtsbedingungen an und ermöglicht so die Erfassung kleinster Konzentrationen ionisierbarer Spezies (z. B. höhere Cäsiumcluster), die mit anderen Methoden nicht gemessen werden können.
Für ausgewählte Spektralgebiete konnte auch die Abhängigkeit der Rate von der Lichtintensität bestimmt werden. Damit war zum ersten Mal ein Vergleich mit der klassischen Theorie der ioneninduzierten Kondensation möglich. Die Ergebnisse konnten qualitativ im Rahmen dieser Theorie gedeutet werden, wenn man die bisher in der Literatur nur ansatzweise geführte Diskussion der ioneninduzierten Kondensation konsequent weiterführt.

Einleitung

Das in den letzten Jahrzehnten ständig gewachsene Umweltbewusstsein hat dazu geführt, dass insbesondere Atmosphärenphysik und -chemie als wesentliche Faktoren unserer Umweltbedingungen erkannt wurden. Die sich in der Atmosphäre abspielenden Vorgänge sind ganz wesentlich bestimmt durch homogene und heterogene Kondensationsvorgänge, z.T. induziert durch Licht oder Ionen. Diese Verknüpfung war eine Ursache, dass die Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Kondensation in den letzten Jahren intensiviert wurde.
Trotz erheblicher Fortschritte sowohl in experimenteller als auch in theoretischer Hinsicht ist der Wissensstand noch immer sehr unbefriedigend.
Als ein Phasenübergang erster Ordnung erfordert die homogene Kondensation aus der übersättigten Gasphase die Überwindung einer Energiebarriere durch eine Fluktuation. Die Höhe dieser Energiebarriere - oder auch Aktivierungsenergie - ist eine Funktion von Druck und Temperatur des Dampfes und, im Fall heterogener Kondensation, außerdem stark abhängig von Verunreinigungen wie z. B. Staubpartikeln sowie dem Vorhandensein von Ionen oder Strahlung.

Seit Beginn des 19. Jahrhunderts erregt das Phänomen der Kondensation die Aufmerksamkeit von Wissenschaftlern[1,2,3]. Erste experimentelle Untersuchungen wurden von Kiessling[4], Helmholtz[5] und Wilson[6] durchgeführt. Die erste zusammenfassende Darstellung einer Kondensationstheorie (klassische Kondensationstheorie) findet sich im Buch vom Volmer „Kinetik der Phasenbildung“ aus dem Jahr 1939[7]. Der dort beschriebene Ansatz, der später als Kapillaritätsnäherung bezeichnet wurde, geht von den makroskopischen Eigenschaften des kondensierenden Stoffes aus. Diese Theorie wurde von Becker[8], Döring[8] und Zeldovitch[9] weiterentwickelt. Die Grundlagen sollen im Folgenden kurz beschrieben werden, da sie die Basis für die Diskussion der in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse bilden. Neuere theoretische Modelle gehen nicht entscheidend über den klassischen Ansatz hinaus und bieten keine näheren Einblicke in die mikroskopischen Mechanismen der Kondensation.
Die klassische Kondensationstheorie besteht aus zwei Schritten. Der erste Schritt ist eine thermodynamische Betrachtung, aus der sich die Änderung der freien Enthalpie während des Übergangs ergibt. Der zweite Schritt besteht in einer kinetischen Betrachtung, die die Kondensationsrate ergibt.

1. Klassische Theorie der Kondensation

1.1. Thermodynamische Betrachtung

Die Bildung eines kugelförmigen Kondensationskeims mit dem Radius *r* aus einem Dampf führt zu einer Änderung der freien Gibbsschen Energie des Systems:

$$\Delta G = 4 \pi r^2 \sigma - (4/3)(\pi r^3 \rho RT \ln S)/M \qquad (1)$$

Dabei ist ΔG die Änderung der freien Gibbsschen Energie beim Übergang des Systems vom reinen idealen Gas zu dem System Gas + Embryo (mit dem Radius r) bei konstanter Temperatur und konstantem Druck. Der Anteil der Entropie durch die Mischung von Embryo und Gas wird dabei vernachlässigt.

In dieser Gleichung stehen:
ρ für die Dichte, *M* für das Molekulargewicht des Stoffes, σ für die Oberflächenspannung, *T* für die Temperatur, *S* für die Übersättigung des Systems und *R* für die Gaskonstante, N_A für die Avogadrosche Konstante.
Man definiert die Übersättigung des Dampfes als Verhältnis zwischen dem Partialdruck P_d des Dampfes und seinem Gleichgewichtsdruck P_e bei derselben Temperatur:

$$S = P_d / P_e \qquad (2)$$

Die Gleichung (1) beinhaltet zwei Terme:

$$4 \pi r^2 \sigma \qquad (3a)$$

$$(4/3)(\pi r^3 \rho RT \ln S)/M \qquad (3b)$$

Der erste Term (3a) steht für die zu leistende Arbeit für die Bildung einer neuen Oberfläche bei der Bildung des Tropfens mit *σ* der Oberflächenspannung. Der zweite Term (3b) beschreibt die Druck-Volumenarbeit, die frei wird, wenn das Gas zum kugelförmigen Keim mit dem Volumen $4/3\ p\ r^3$ kondensiert.

Die Abbildung 1 zeigt den Verlauf der mit der Gleichung (2) beschriebenen freien Enthalpie für *S>1*.

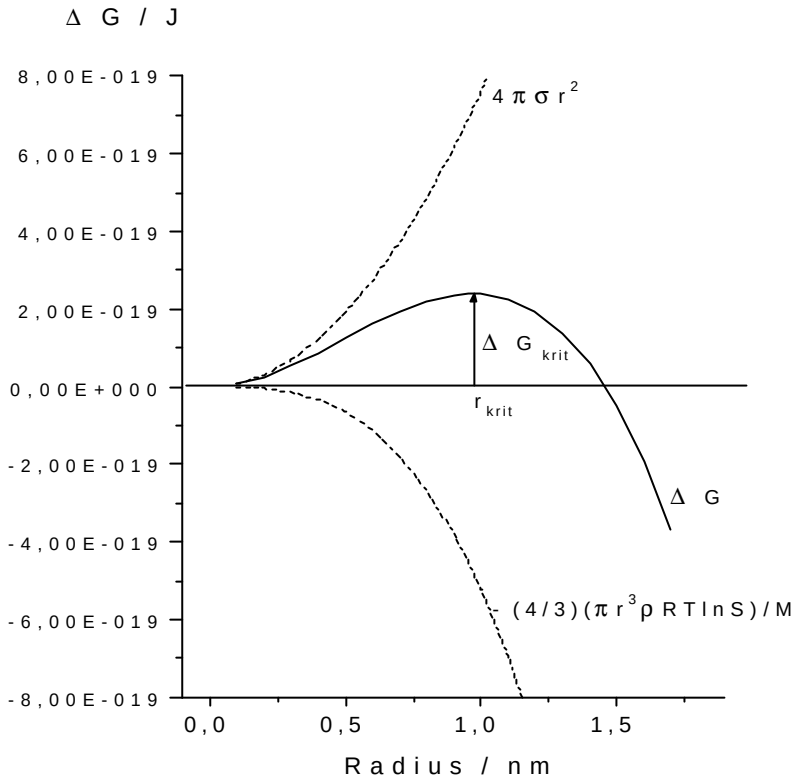


Abbildung 1. Der Verlauf der freien Enthalpie ÄG (für S >1) in Abhängigkeit vom Radius des Keimes ist mit einer durchgehenden Linie dargestellt. Die zwei gestrichelten Linien stehen für die Bildungsarbeit der Oberfläche und für die frei werdende Druckvolumenarbeit. Das Beispiel wurde für Cäsium bei folgenden Bedingungen berechnet: T =480K, p =30 kPa, S =13.

Die Gibbssche Energie für die Bildung eines Keims durchläuft ein Maximum (Abbildung 1). Der zu diesem Maximum gehörende Keimradius wird als kritischer Radius bezeichnet. Die Keime mit einem kleineren Radius haben eine größere Wahrscheinlichkeit wieder zu verdampfen, diejenigen mit einem größeren Radius wachsen mit höherer Wahrscheinlichkeit zu makroskopischen Tropfen.

Den kritischen Radius erhält man, indem man die erste Ableitung der Gleichung (1) nach dem Radius bildet, diese gleich Null setzt und nach dem Radius auflöst:

$$r_{krit} = 2\acute{o}M/(\tilde{n}RTlnS) \qquad (4)$$

Dieser Ausdruck ist als Kelvin - Gleichung bekannt. Die Krümmung der Oberfläche des Keimes erzeugt einen zusätzlichen inneren Druck im Tropfen, dem ein höherer Dampfdruck das Gleichgewicht halten muss.

Setzt man den Ausdruck (4) in die Gleichung (1) ein, resultiert die freie Enthalpie, die zum Aufbau eines kritischen Keims erforderlich ist. Diese Energie entspricht einer Energiebarriere oder Aktivierungsenergie für die Kondensation:

$$\ddot{A}G_{krit} = (16\eth\ \acute{o}^3M^2) / 3(\tilde{n}RTlnS) \qquad (5)$$

Bei größer werdender Übersättigung *S* nehmen sowohl der kritische Radius als auch die Energiebarriere ab. Die Entstehung von Tropfen kritischer Größe bei der homogenen Kondensation aus der übersättigten Gasphase erfordert die Überwindung dieser Energiebarriere durch eine Fluktuation. Die Häufigkeit solcher Vorgänge ist proportional zu $exp(-\ddot{A}G_{krit} / kT)$, wenn man mit $\ddot{A}G_{krit}$ eine zur reversiblen Erzeugung eines solchen Tropfens erforderliche Enthalpie bezeichnet.
Die Zahl der gebildeten Tropfen, d.h. die Kondensationsrate, ist dann:

$$J = J_0 \exp(-\ddot{A}G_{krit}/kT) \qquad (6)$$

mit *J* für die Kondensationsrate, angegeben als Tropfen (Keime) pro cm³ und s, und J_0 ist die Proportionalitätskonstante.
Der Faktor J_0 bleibt in der thermodynamischen Betrachtung noch unbestimmt und kann erst durch eine kinetische Überlegung gefunden werden.
Die erste zusammenfassende thermodynamische Betrachtung der homogenen Kondensation wurde von Volmer[10,11] im Jahre 1929 durchgeführt.
Die erste schlüssige kinetische Betrachtung geht auf von Becker und Döring[8] zurück.

1.2. Kapillaritätsnäherung

Unter diesem Begriff versteht man die Tatsache, dass zur thermodynamischen Beschreibung des Kondensationskeims die makroskopischen thermophysikalischen Eigenschaften der Substanzen - nämlich Dichte und Oberflächenspannung - herangezogen werden. Diese Größen müssen ihre Bedeutung verlieren, wenn die Kondensationskeime sehr klein werden und nur noch aus wenigen Atomen bzw. Molekülen bestehen, was bei hohen Übersättigungen, d.h. tiefen Temperaturen, der Fall ist. Trotz verschiedener Ansätze, größenabhängige Korrekturfaktoren einzuführen, wird die Verwendung dieser Größen nach wie vor als der Schwachpunkt der klassischen Theorie angesehen.

1.3. Kinetische Betrachtung.

Neben der thermodynamischen ist noch, wie oben erwähnt, eine kinetische Betrachtung zur Ermittlung der Kondensationsrate J / $s^{-1}cm^{-3}$ nötig, die u.a. von Becker und Döring[8] im Jahre 1935 durchgeführt und später von Zeldovitch[9] ergänzt wurde.

$$J = (2N_A^3/\pi)^{1/2}(P_e/RT)^2\, S^2\, (\sigma M/\rho^2)^{1/2}\times$$
$$\times\exp\left[(-16\, N_A/3R^3)\,(M/\rho)^2(\sigma/T)^3\,(\ln S)^{-2}\right] \qquad (7)$$

Die Konstanten haben die weiter oben gegebene Bedeutung.

Der kinetischen Betrachtung liegt die Annahme zugrunde, dass sich der kritische Keim in einer Folgereaktion aufbaut:

$$M + M \Leftrightarrow M_2 + M \Leftrightarrow M_3 + M \Leftrightarrow \cdots\cdots \Leftrightarrow M_{n,crit} \qquad (8)$$

Dieser Ansatz ist noch immer die Grundlage fast aller Kondensationstheorien.

1.4. Vergleich der klassischen Theorie mit Experimenten

In Abbildung (2) sind für einige Substanzen die mit der klassischen Theorie berechneten Kondensationsraten in Abhängigkeit von der Übersättigung aufgetragen. Die Werte werden bei Temperaturen verglichen, bei denen der Gleichgewichtsdampfdruck der Substanz P_e = 0,13 Pa beträgt. Die Werte von Dichte und Oberflächenspannung bei diesen Temperaturen wurden der Literatur entnommen. Die Kondensationsraten sind entsprechend Gl. (7) berechnet.

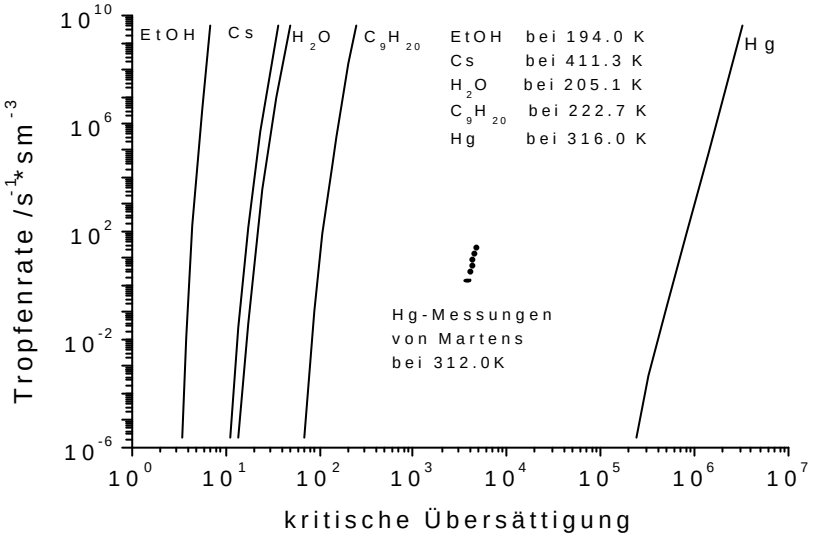


Abbildung 2. Darstellung der Kondensationsrate verschiedener Substanzen , als Funktion der Übersättigung. Für die angegebenen Temperaturen entspricht der Dampfdruck jeweils 0,13 Pa.

Die Abbildung (2) [12] macht deutlich, wie steil die Kondensationsraten mit der Übersättigung ansteigen. Experimentell beobachtet man ein scharfes Einsetzen der Kondensation bei einer bestimmten Übersättigung und eine anschließende starke Zunahme der Tröpfchenbildung. Deshalb wird in der Literatur die Übersättigung, bei der die Kondensation einsetzt, oft auch als kritische Übersättigung bezeichnet und die entsprechende Rate üblicherweise auf 1 Tropfen/cm³ s bezogen.
Obwohl von Beginn an die Kapillaritätsnäherung als Schwachpunkt der Theorie angesehen wurde, besteht ihr Erfolg darin, dass sie kritische Übersättigungen mit einer Genauigkeit von 10 % bis 30 % für alle bisher gemessenen Substanzen vorhersagt. Die einzige Ausnahme bildet das

Quecksilber, wo Theorie und Experiment um 3 Größenordnungen auseinander liegen. Das wird auch in Abbildung(2) deutlich.
Würde man in diese Abbildung die experimentellen Werte der einzelnen Substanzen eintragen, würde man den Unterschied zu den theoretischen - Ausnahme ist das Quecksilber - nicht sehen.

1.5. Lichtinduzierte Kondensation

Zahlreiche Experimente [12,13,14] zeigen, dass von Licht bestrahlter Dampf bereits bei geringerer Übersättigung kondensiert, d.h. dass die kritische Übersättigung sehr viel niedriger liegt. Die Ursachen für diesen Effekt können vielfältig sein. Licht kann photochemische Reaktionen auslösen[15] oder Atome bzw. Moleküle elektronisch anregen oder ionisieren. Im Falle photochemischer Reaktionsprodukte können diese Kondensationskeime bilden und die Energieschwelle deutlich herab setzen. Ein Beispiel ist mit UV - Licht bestrahlter, übersättigter Dampf von Vinylacetat, der durch die photochemische Reaktion polymerisiert, so dass die Makromoleküle als Kondensationskeime den Kondensationsprozess beschleunigen [15]. Man spricht in diesen Fällen von heterogener Kondensation. Im Falle der Ionisierung von Molekülen oder der elektronischen Anregung durch Licht und dadurch ausgelöster Kondensation liegen anderere Mechanismen vor, die im Folgenden beschrieben werden sollen.

1.5.1. Ioneninduzierte Kondensation

Die ioneninduzierte Kondensation kann mit einer Erweiterung der klassischen Theorie erklärt werden. Die freie Enthalpie der homogenen Kondensation wird durch die Gleichung (2) beschrieben. Diese wird durch einen Zusatzterm, der die elektrostatische Energie berücksichtigt, erweitert, so dass die neue Gesamtgleichung die freie Enthalpie des Systems mit den geladenen kugelförmigen Kondensationskeimen wiedergibt:

$$\Delta G = 4 \pi r^2 \sigma - (4/3)(\pi r^3 \rho RT \ln S)/M + \Delta G_e \qquad (9)$$

$ÄG_e$ ist die elektrostatische Energie einer geladenen Kugel.

$$ÄG_e = e^2 / 2r \qquad (10)$$

Gleichung (10) [16] ist in der Form geschrieben, die für ein elektrisch leitendes Material gültig ist. Im Falle von dielektrischen Tröpfchen, muss als zusätzlicher Faktor die Dielektrizitätskonstante der Substanz in Betracht gezogen werden. Für die zunächst qualitative Diskussion verwenden wir Gl. (10) in der gegebenen Form.

Die Beiträge der drei Terme auf der rechten Seite von Gl. (9) zur freien Enthalpie werden in Abbildung (3) gezeigt, die für Cäsium mit S = 8.5 und T = 470 K errechnet wurde.

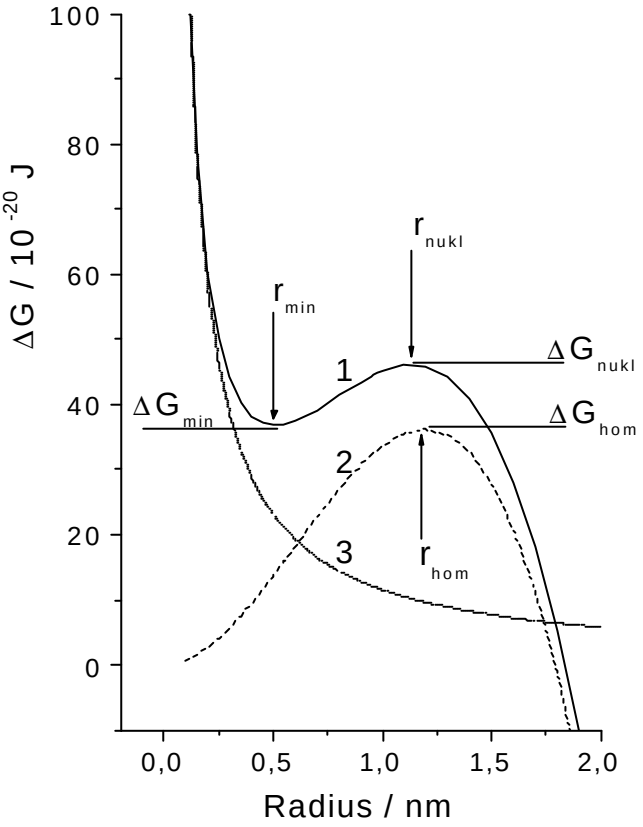


Abbildung 3. Die Abhängigkeit der Änderung der freien Enthalpie vom Radius für homogene Kondensation (2) und ioneninduzierte Kondensation (1). Die Linie (3) zeigt den Verlauf für den elektrostatischen Term $ÄG_e$, $ÄG_{hom}$ und $ÄG_{ind} = ÄG_{nukl} - ÄG_{min}$ sind die Aktivierungsenergien für homogene und ionen-induzierte Kondensation.

Kurve (2) gibt *DG* des Keims als Funktion seines Radius für homogene Keimbildung ohne Ionen. Die elektrostatische Energie eines geladenen Tröpfchens als Funktion seiner Größe *r* wird durch Kurve (3) gegeben, und Kurve (1) ist die Summe der Kurven (2) und (3). Ein Minimum bei kleinem r entspricht der freien Energie DG_{min} eines stabilen Clusters um das geladene Ion. Dieses Minimum bildet das Reservoir für die Keimbildung.
Der Einfluss des Coulombterms (10) in Gl. (9) verringert sich bei Abnahme der Übersättigung, denn dann wird $ÄG_{hom}$ sehr groß und der Anteil von $ÄG_{min}$ kann praktisch vernachlässigt werden. Entsprechend der klassischen Keimbildungstheorie ist es notwendig für ein Tröpfchen, die Energieschwelle des Maximums der freien Energie DG_{nukl} zu überwinden, um sich zu einem makroskopischen Tropfen zu entwickeln.

Die Höhe dieser Barriere (Aktivierungsenergie) zwischen DG_{min} und DG_{nukl} ist:

$$\Delta G_{ind} = \Delta G_{nukl} - \Delta G_{min} \qquad (11)$$

Die Kondensationsrate *J* hängt exponentiell von DG_{ind} ab:

$$J \sim \exp\{-\Delta G_{ind}/kT\} \qquad (12)$$

Abbildung (3) zeigt, dass die Höhe der Barriere DG_{ind} für den Fall der ioneninduzierten Kondensation für Cäsium unter den gewählten Bedingungen relativ klein wird $(DG_{ind} = 8{,}6*10^{-20}\ J)$ im Vergleich mit der Aktivierungsenergie für die homogene Kondensation $ÄG_{hom}$ $(= 36{,}6*10^{-20}\ J)$. Folglich ist die Keimbildung auf Ionen, für Cäsiumdampf sehr effektiv, weil ein großer Teil der geladenen Keime die kleine Energieschwelle DG_{ind} überwinden und zu makroskopischen Tröpfchen wachsen kann.

Der Einfluss des elektrostatischen Terms auf den Wert der energetischen Barriere wird mit steigender Übersättigung, d.h. mit kleiner werdendem kritischen Radius und abnehmendem $ÄG_{ind}$ größer.
Die zur homogenen Kondensation analoge kinetische Betrachtung führt zur Kondensationsrate für den Fall ioneninduzierter Kondensation[17] :

$$J = (1/R\pi)\,(N_A/2)^{1/2}(P_e/T\rho)SM^{1/2}N\{4\pi\sigma - e^2/r_k^{\,3}\}^{1/2} \times \exp\{-2N_A/3R(2\pi(\sigma/T)\,(r_{nukl}^{\,2} - r_{min}^{\,2}) + e^2\,(r_{nukl}^{\,-1} - r_{min}^{\,-1})\,/T\} \quad (13)$$

mit *N* für die Konzentration der Ionen, *e* für die Elementarladung. Die Gleichung gilt für elektrisch leitende Materialien. Die anderen Konstanten haben die oben gegebene Bedeutung.

1.5.2. Photoinduzierte Kondensation

Im obigen Absatz wurde gezeigt, warum die Anwesenheit von Ionen in der Kammer die Kondensationsrate erheblich erhöht. Es gibt allerdings Experimente mit übersättigtem Quecksilberdampf, bei denen ebenfalls eine drastisch verstärkte Kondensation bei Lichteinstrahlung beobachtet wird, bei denen auf Grund der energetischen Verhältnisse eine ioneninduzierte Kondensation ausgeschlossen werden kann[18]. Die Ionisierungsenergie des Quecksilberatoms liegt bei 10,4 eV, das entspricht einer Wellenlänge von 120 nm. Da bei diesen Wellenlängen die Intensität der verwendeten Lichtquelle Null ist, kann eine direkte Ionisierung durch das eingestrahlte Licht nicht erfolgen. Eine Zweiphotonenionisation kann wegen der gemessenen Intensitätsabhängigkeit ebenfalls ausgeschlossen werden. Daher bleibt als einzige Möglichkeit, dass die verstärkte Kondensation durch angeregte Quecksilberatome mit einer relativ langen Lebensdauer (17 µs) verursacht wird[18]. Dieser Effekt wird photoinduzierte Kondensation genannt und der Lichteffekt ist ausschließlich auf den Wellenlängenbereich um die Resonanzlinie des Quecksilbers bei 253,6 nm beschränkt.

Eine Erklärung kann in Analogie zur ioneninduzierten Kondensation erfolgen. Man wird immer dann eine verstärkte Kondensation beobachten, wenn zusätzlich zu den Termen der homogenen Kondensation ein weiterer energetischer Term auftritt, dessen Betrag mit der Clustergröße abnimmt, also der in ähnlicher Weise verläuft, wie die elektrostatische Energie (Abbildung 3). Im Falle des Quecksilbers ist es die elektronische Anregungsenergie. Das haben u.a. Berechnungen zur Abhängigkeit dieser Energie von der Größe eines wachsenden Quecksilberclusters von Bennemann[19] und Singh[20] gezeigt. Ihre Ergebnisse sind in Abbildung 4 dargestellt.

Die relative Anregungsenergie von Quecksilberclustern $E = e_i^* / e^+$ ist gegen den Radius aufgetragen mit e_i^* für die Energie eines angeregten Clusters und mit e^+ für die Energie eines angeregten, isolierten Quecksilberatoms. Mit zunehmender Clustergröße fällt die Anregungsenergie stark ab. Setzt man sie anstelle der Ionisierungsenergie in Gleichung 9 ein, so muss dies zu einem der ioneninduzierten Kondensation entsprechendem Verhalten führen[18].

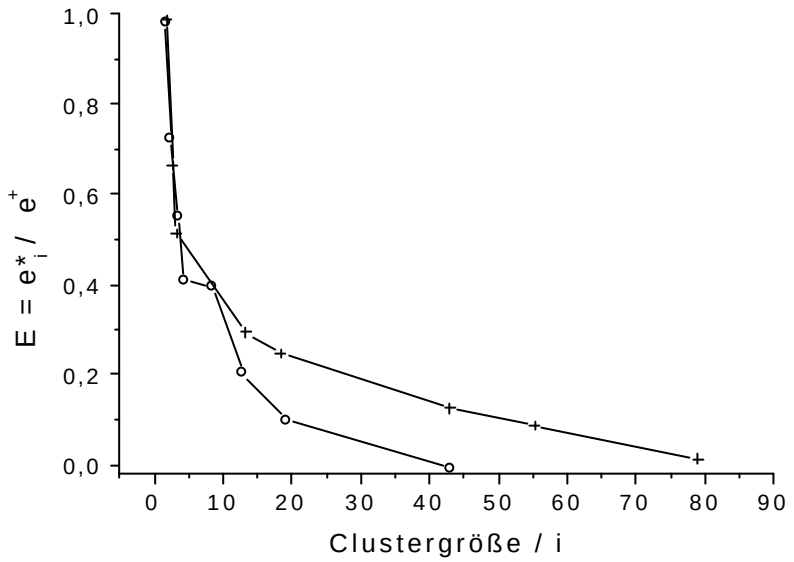


Abbildung 4. Die Anregungsenergie von Quecksilberclustern als Funktion der Clustergröße i. Die Kreise sind berechnete Werte von Bennemann[19] und die Kreuze sind die Werte von Singh[20].

Bei dieser Betrachtung ist noch zu berücksichtigen, dass die meisten elektronisch angeregten Zustände von Atomen oder Molekülen im Allgemeinen nur eine Lebensdauer im Bereich von Nanosekunden haben. Diese Zeit wäre zu kurz für die Bildung eines kritischen Keims. Man weiß aber von angeregten Quecksilberatomen, dass sie stoßinduziert und unter Austrahlung von Licht in einen niedrigeren angeregten Zustand mit einer Lebensdauer von etwa 17 µs übergehen. Diese Zeit ist für die Bildung eines kritischen Keims ausreichend.
Dieses Beispiel zeigt einen weiteren möglichen Mechanismus der lichtinduzierten Kondensation, der auch für das Cäsium nicht ausgeschlossen werden kann. Allerdings sind für das Cäsium bisher keine langlebigen elektronisch angeregten Zustände bekannt, die eine Voraussetzung für diesen Mechanismus sind

1.6. Zielsetzung der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit soll die Wirkung von Licht auf das Kondensationsverhalten des übersättigten Cäsiumdampfes mit Hilfe einer Diffusionsnebelkammer untersucht werden. Dazu muss die Wellenlängenabhängigkeit der Kondensationsrate (Ratenspektren) sowie die Abhängigkeit der Rate von der Lichtintensität gemessen werden. Die Ergebnisse sollen im Rahmen der oben kurz beschriebenen klassischen Kondensationstheorie gedeutet und ein Mechanismus der lichtinduzierten Kondensation für das Cäsium entwickelt werden.

2. Apparatur

Die experimentelle Untersuchung des Kondensationsverhaltens erfordert die Herstellung des übersättigten Zustandes des zu untersuchenden Dampfes.
Zwei Methoden sind besonders geeignet, quantitative Untersuchungen an übersättigtem Dampf durchzuführen:
Die Übersättigung kann durch eine adiabatische Expansion (Expansionsnebelkammer) oder durch einen nicht isothermen Diffusionsstrom erzeugt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde die sogenannte Diffusionsnebelkammer verwendet, die auf der zweiten Methode basiert.

Die erste Diffusionsnebelkammer wurde von Langsdorf [21] 1923 entwickelt.
Im Jahre 1956 beschrieben Franck[22] und Hertz[22] erstmalig quantitativ die Stoff- und Wärmetransportvorgänge in dieser Kammer. Sie untersuchten als Beispiel die Kondensation von Methanol und Ethanol in der Diffusionsnebelkammer.
Beginnend in den siebziger Jahren entwickelten Katz und Mitarbeiter[23] die Diffusionsnebelkammer wesentlich weiter und führten mit ihr systematische Studien der homogenen und heterogenen Kondensation für eine Vielzahl von molekularen Flüssigkeiten durch.
Metalle (Alkalimetalle und Quecksilber) wurden in der Diffusionsnebelkammer erstmals von Uchtmann und Mitarbeitern[24,25] untersucht. Dazu war eine weitgehende Neukonstruktion des bisher verwendeten Kammeraufbaus nötig[25]. In dieser veränderten Version[26] wurde die Kammer für die Untersuchung von Cäsiumdämpfen auch für die vorliegende Arbeit verwendet.

2.1. Funktionsweise der Diffusionsnebelkammer

Die Kammer ist ein flaches, zylindrisches Gefäß, dessen Durchmesser um ein Vielfaches größer als seine Höhe sein muss. Das ist für die Herabsetzung des Einflusses der Wand auf den Stoff- und Wärmetransport in der Mitte der Kammer unerlässlich.
Eine elektrische Heizung für Boden und Fenster und ein Thermostat für den Deckel der Kammer gewährleisten die erforderlichen Temperaturen. An der unteren Platte herrscht die Temperatur T_u, an der oberen die Temperatur T_o, wobei $T_u > T_o$ ist.
In der Diffusionsnebelkammer wird die Übersättigung der Arbeitssubstanz durch den gleichzeitigen Wärme- und Stofftransport in einem stabilen Temperaturgradienten eines inerten, stationären Trägergases erreicht (Abbildung 5). Durch dieses diffundiert der zu untersuchende Dampf und kühlt sich dabei ab. Dabei fällt der Partialdruck des Dampfes P_d nicht in gleichem Maße ab wie der Gleichgewichtsdampfdruck P_e.
Dadurch wird die Übersättigung des Dampfes innerhalb der Kammer erreicht.

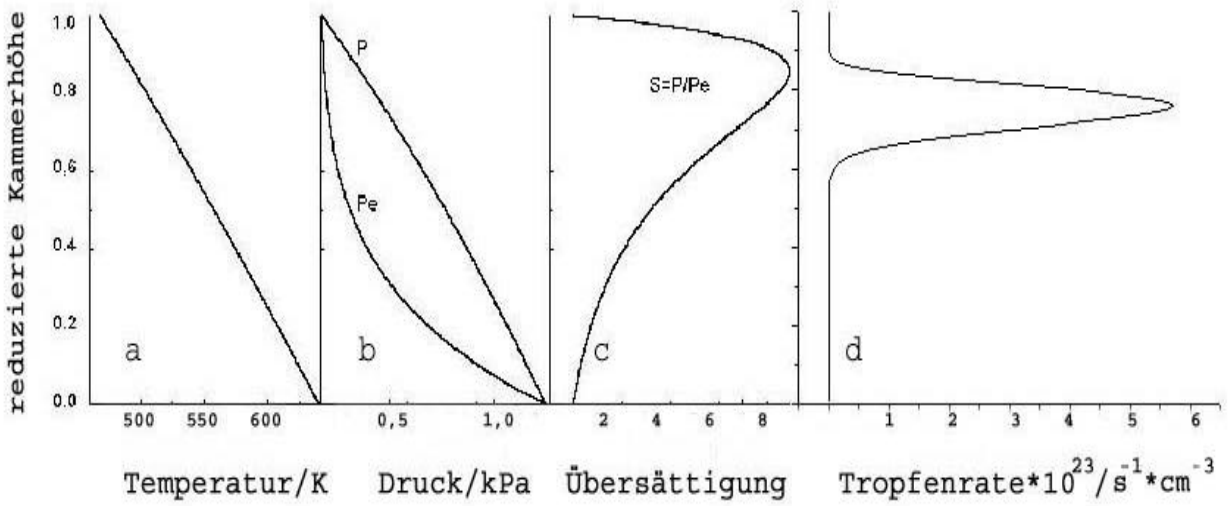


Abbildung 5. Wirkungsweise der Diffusionsnebelkammer.
Kammerbedingungen: T_u=581 K, T_o=424 K, P_{ges}= 3279,2 Pa
a - Verlauf der Temperatur T, b - des Partialdrucks P und des Gleichgewichtsdampfdrucks P_e, c - der Übersättigung S und d - der Tropfenrate in Abhängigkeit von der relativen Kammerhöhe.

Lediglich auf dem Boden und am Deckel der Kammer, wo sich eine flüssige Phase befindet, herrscht thermodynamisches Gleichgewicht zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase und damit der Gleichgewichtsdampfdruck an der Grenzschicht.

Der für die Untersuchungen wichtige Parameter des Zustandes der Arbeitssubstanz innerhalb der Kammer ist die Übersättigung, die als das Verhältnis zwischen dem Partialdruck *(P_d)* des Dampfes und seinem Gleichgewichtsdruck *(P_e)* bei derselben Temperatur definiert ist *($S=P_d / P_e$)*.

In Abbildung (5) ist die Temperatur, der Druck, die Übersättigung und die Tropfenrate als Funktion der Höhe der Kammer dargestellt. Die Verläufe von *P* und *T* wurden mit Hilfe der Transportgleichungen berechnet, die unter der Annahme eines eindimensionalen Stoff- und Wärmetransports in der Kammer hergeleitet wurden. (Die Beschreibung der Gleichungen erfolgt im Kapitel 3.) Aus den berechneten *P* und *T* Werten erhält man *S*.
Die Übersättigung besitzt ein Maximum in der Höhe des oberen Drittels der Kammer.
Die Messgrößen für das jeweilige Experiment sind : P_{gesamt}, T_0, T_u und Tropfenrate.

Der Verlauf der Tropfenrate als Funktion der Kammerhöhe wird aus der Übersättigung und der Temperatur berechnet, wobei eine Kondensationstheorie verwendet wird.
Die Tropfenrate ist nicht nur eine Funktion der Übersättigung sondern auch der Temperatur (Gl.7). Berechnet man die Rate als Funktion der Kammerhöhe für die jeweiligen Übersättigungen in der entsprechenden Höhe, resultiert die in Abbildung 5 d gezeigte Kurve. Es ist deutlich, dass die Maxima für die Übersättigung und die Rate nicht übereinstimmen. Da die Rate J nicht nur eine Funktion der Übersättigung sondern auch der Temperatur ist, verschiebt sich das Ratenmaximum zu kleinerer Kammerhöhe.

Die zu diesem Maximum der Rate gehörende Temperatur (T_{max}) und die Übersättigung (S) werden im Weiteren als Parameter der Kondensationsbedingungen angegeben.(Die Position des Maximums ist praktisch unabhängig von der verwendeten Kondensationstheorie.)

In Abbildung (5) ist die Tropfenrate in der Einheit „Tropfen pro Sekunde und cm^3 dargestellt, die sich aus der theoretischen Berechnung nach Gl.7. ergibt. In der Diffusionsnebelkammer werden jedoch die pro Sekunde durch die Flächeneinheit (cm^2) fallenden Tropfen gezählt. Eine mit dem Experiment exakt vergleichbare Zahl der theoretischen Berechnung erhält man, wenn die Kurve d aus Abbildung (5) integriert wird, den diese Zahl muss gleich der Summe aller über einer Fläche von $1cm^2$ in der Kammerhöhe gebildeten Tropfen sein, die dann durch den Laserstrahl fallen und gezählt werden würden. In dieser Abbildung wurde die Tropfenrate mit der Klassischen Theorie (Gl. 7) aus den experimentellen Werten der Übersättigung berechnet und die Integration ergibt dann den theoretischen Wert in Tr. / s cm^2, der sich direkt mit den experimentellen Werten der gemessenen Rate vergleichen lässt. Entsprechend lassen sich auch andere Theorien mit dem Experiment vergleichen. .

Der Partialdruck des Dampfes in der Kammer wird durch den Substanzverlust auf Grund der Kondensation herabgesetzt und muss durch Diffusion ausgeglichen werden. Wenn die Konzentration des Stoffes in der Kammer schneller verbraucht würde, als durch Diffusion in den Kondensationsraum ausgeglichen werden kann, erreicht man keine stationären Bedingungen in der Kammer und die endsprechenden Stoff- und Wärmetransportgleichungen können nicht angewendet werden[25]. Aus diesem Grund arbeitet man mit einer Tropfenrate von nicht größer als 10 bis 30 Tropfen pro Sekunde. Eine genaue Grenze kann nicht festgelegt werden, da sie von den Kammerbedingungen bzw. von dem Partialdruck des Dampfes in der Kondensationszone abhängt. Die Messungen werden über einen großen Temperaturbereich durchgeführt. Bei kleineren Temperaturen kann eine Tropfenrate von 10 Tr/s die Obergrenze sein, bei größeren Temperaturen kann wegen des größeren Partialdrucks die Obergrenze bis auf 30 Tr./s anwachsen.

2.2. Apparatur zur Untersuchung von Metalldämpfen

Eine Schnittzeichnung der für diese Arbeit verwendeten Nebelkammer ist in Abbildung 6 dargestellt.

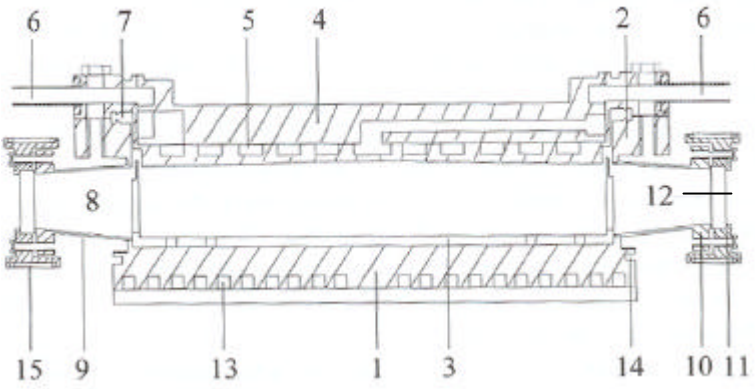


Abbildung 6. Schnittdarstellung der Kammer.

1. Boden
2. Kammerflansch (für Deckel)
3. Einsatz zur Variation der Kammerhöhe
4. Deckel
5. Strömungskanäle
6. Zu- und Ablauf für Wärmeträgeröl
7. Kupferschneidringdichtung
8. Fenstertubus
9. Fensterstutzen
10. Fensterflansch
11. Gegenflansch
12. Saphirfenster
13. Nuten für Bodenheizung
14. Zusatzheizung

Die Untersuchungen der Metalldämpfe stellen extreme Anforderungen an das Material der Nebelkammer sowohl bezüglich des Temperaturbereichs als auch der Korrosionsfestigkeit. Für das Gehäuse der Kammer (1) wurde rostfreier Stahl verwendet. Man dichtet den Kammerkörper gegen den Deckel (4) mit einem Schneidring aus Kupfer (7) ab, der zwischen scharfe Schneidkanten in den Flanschen (2) gepresst wird. (Dieses Prinzip wird auch in der Hochvakuumtechnik verwendet.) Die Beobachtungen und optischen Untersuchungen im Innern der Kammer erfolgen mittels Saphirfenstern (12). Weil der Saphir mit den Fensterflanschen (10,11) auf eine scharf geschliffene Dichtkante am Außenrand der Fenstertuben (8) gepresst wurde, konnte hier das Problem, resistentes Dichtungsmaterial zu finden, umgangen werden.
In einer solchen Kammer lassen sich Temperaturen von bis zu 700°C am Boden und 350°C am Deckel sowie ein Druck von bis zu 10 bar erzeugen.

Eine unter solchen Bedingungen arbeitende Apparatur erfordert eine gute thermische Isolation. Deshalb wurde die Kammer innerhalb einer Vakuumglocke mit einem inneren Druck von kleiner als 10^{-4} Torr aufgebaut. (Bei diesem Druck ist die Wärmeleitfähigkeit durch das Restgas praktisch Null, die Wärme wird nur noch durch Strahlung übertragen.)

Das vollständige Schema des Aufbaus der Kammer ist in der Abbildung 7 dargestellt.

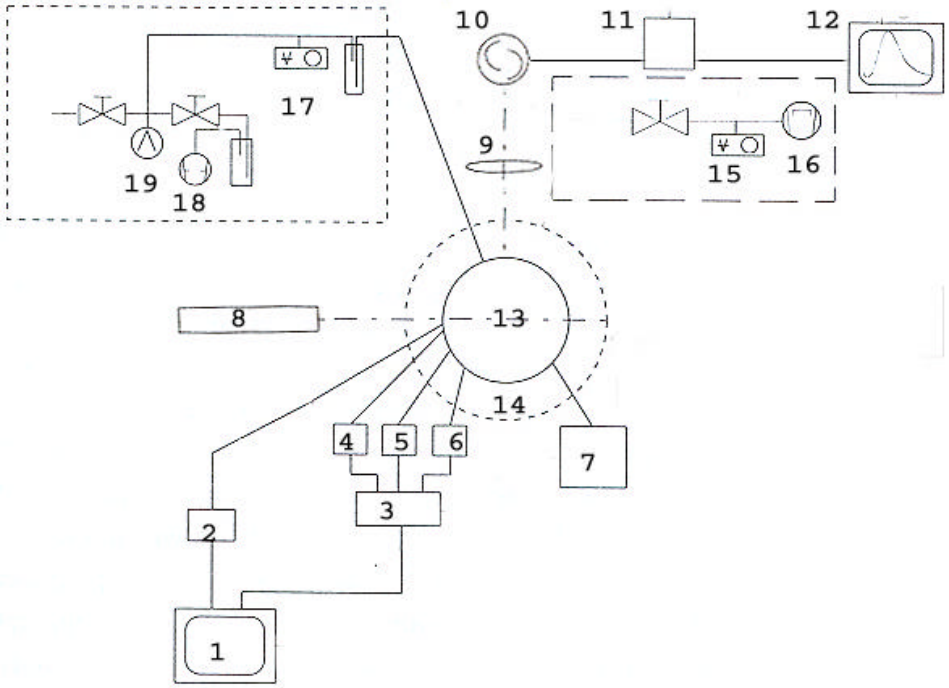


Abbildung 7. Versuchsaufbau für die Kondensationsexperimente.

1.Temperatursteuerrechner
2. Multimeter mit Scanner
3. 6-Kanal Thyristorsteller
4. Heiztransformator Bodenheizung
5. Heiztransformator Fensterheizung
6. Heiztransformator Fensterheizung
7. Hochtemperatur-Thermostat
8. He-Ne-Laser
9. Sammellinse
10. Photomultiplier
11. Zählelektronik
12. Steuerrechner für Zählelektronik
13. Nebelkammer
14. Vakuumglocke
15. Vakuummessgeräte
16. Pumpstand
17. elektrischer Druckaufnehmer
18. Drehschieberpumpe
19. Manometer

2.3. Vakuumsystem

Die im Abschnitt 2.2. beschriebene Diffusionsnebelkammer ist innerhalb eines Vakuumrezipienten justierbar aufgebaut, der aus einer Metallglocke (1) und der Grundplatte (2) besteht.

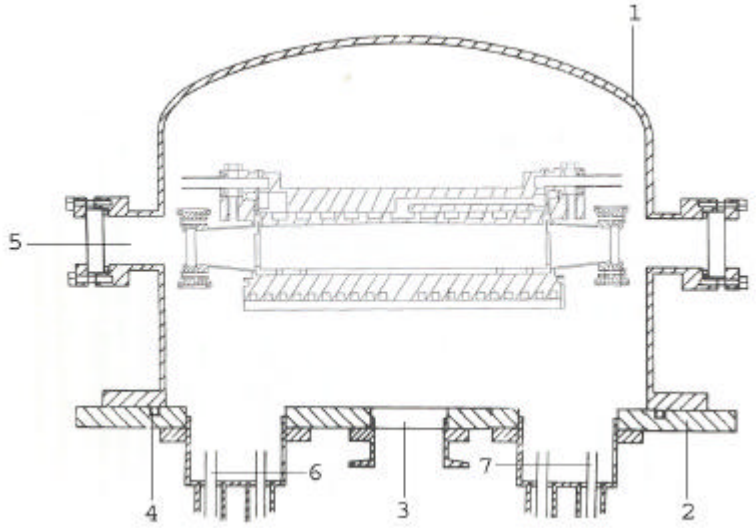


Abbildung 8. Schnittdarstellung des Vakuumrezipienten.

1. *Metallglocke*
2. *Grundplatte*
3. *Öffnungen für die Versorgungsleitungen*
4. *Dichtungsring*
5. *Fensteröffnung und Quarzfenster*
6. *Vakuumstutzen mit Durchführungen*
7. *Thermostatanschlüsse und Durchführungen*

Die Wandstärke der Glocke beträgt 3 mm. Die Grundplatte aus Aluminium ist 20 mm dick und hat sechs Öffnungen (3) für den Vakuumanschluss und die Durchführungen. Zwölf elektrische Zuleitungen für die Heizungen und zehn Thermoelemente sind vakuumdicht eingebaut. Die Dichtung zwischen Vakuumglocke und Grundplatte erfolgt über einen O-Ring (4) aus Viton (535 x 5 mm).
Zur Beobachtung der Kammer und für die Durchführung der optischen Messungen besitzt die Glocke vier Fenster (5) die entsprechend den Fenstern der Kammer angeordnet sind.

Der Vakuumrezipient wird mit einer Kombination Drehschieberpumpe / Diffusionspumpe evakuiert. Das Vakuum wird mit einer Messzelle der Firma „Balzer“ Typ PKR 251 kontrolliert.

2. 4. Die Kammerheizung

Die beschriebene Nebelkammer wird im Vakuum betrieben.
Diese Bedingung stellt besondere Anforderungen an das Heizungsmaterial und den Heizungsbau der Nebelkammer. Die Wärmeübertragung von der elektrischen Heizung auf die Kammer erfolgt nur über die Strahlung, nicht über Konvektion oder Wärmeleitung. Folglich muss der Heizdraht eine viel höhere Temperatur haben, als die Temperatur, die an der Kammer herrscht. Deshalb müssen Molybdänheizdrähte verwendet werden. (Molybdän hat selbst bei den hohen Temperaturen des Heizdrahts von bis zu 1100 K einen so niedrigen Dampfdruck, dass die Drähte im Vakuum nicht verdampfen.)

Für den Boden benutzt man 9 m eines 1 mm dicken Molybdändrahts mit keramischer Isolierung. Von unten sind in die Bodenplatte konzentrische Nuten für den Heizungsdraht eingestochen. Eine Kupferplatte fixiert den von unten in den Nuten liegenden Heizdraht und sorgt für eine gleichmäßige Temperaturverteilung in der Bodenplatte.

Um eine Kondensation des Dampfes auf den Fenstern der Kammer zu vermeiden, ist eine Fensterheizung unabdingbar. Zu diesem Zweck ist ein Molybdändraht (Durchmesser 0,6 mm) mit keramischer Isolierung auf den Fensterflanschen in passende Nuten gelegt.

Die elektrische Heizleistung ist durch drei Transformatoren gegeben (s. Abbildung 7). Ein Regeltransformator mit 0 – 220 V, und einer Leistung bis zu 6 kW für die Bodenheizung (4) und zwei Transformatoren mit 24 V, 10 A für jeweils zwei parallel geschaltete Fensterheizungen (5), (6).
Die Temperaturregelung erfolgt über einen Thyristtor, der von einem Rechner (1) angesteuert wird. Der Rechner erfasst die Temperaturen und regelt die Heizleistungen über programmierte Temperaturregler mit PID - Charakteristik. Das Programm ist für eine 6-kanalige Temperatursteuerung ausgelegt, die über die Thyristorsteller die Heizleistungen der Transformatoren regeln kann.

Die Bodentemperatur wird von drei im Boden der Kammer angeordneten Mantelthermoelementen gemessen, von denen eines der Leistungs- bzw. Temperatursteuerung durch den Computer (1) dient.
Das erste Thermoelement befindet sich in der Mitte der Kammer. Das zweite und dritte sind in verschiedenen Abständen von der Kammermitte angebracht.

Dadurch ist es möglich eventuell vorhandene Temperaturgradienten in der Bodenplatte festzustellen und sie über die Zusatzheizung (Abb. 6, Nr. 14) auszugleichen.

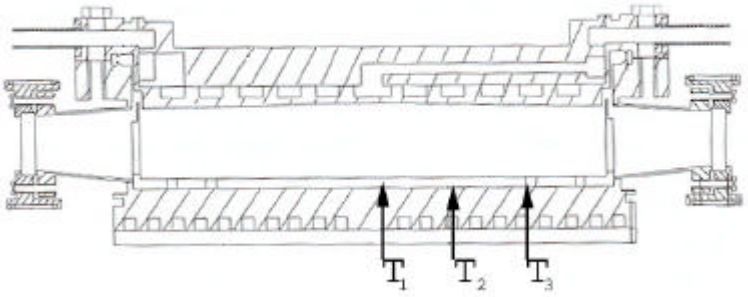


Abbildung 9. Platzierung der Thermoelemente (T_1, T_2, T_3) am Boden der Kammer.

Über den Kammerboden sollte als Folge des geometrischen Baus der Kammer eine konstante Temperatur herrschen. Die zwei Anzeigen (T_1 und T_2) bestätigen diese Annahme (T_1=T_2). Der dritte Wert unterscheidet sich jedoch geringfügig. Er liegt ca. 1 bis 3 Grad unter den beiden anderen Temperaturen. Der gemessene Temperaturunterschied kann durch Anwendung der zusätzlich eingebauten Wandheizung reduziert werden. Der Einfluss der temperaturausgleichenden Wandheizung auf die Kondensationsbedingungen in der Kammer wirkt sich nur unwesentlich aus, bei den Messungen der homogenen Kondensation kann sich die Rate um wenige Prozent ändern. Aber für diese Arbeit, deren Ziel die spektroskopischen Untersuchungen sind, spielt der beschriebene Temperaturunterschied keine Rolle. Die Temperaturdifferenz sollte aber während der Messungen die oben angegebenen Werte nicht übersteigen. Aus diesem Grund werden die Anzeigen T_1, T_2, T_3 zur Kontrolle ständig geprüft.

Der Deckel der Kammer wird durch einen Ölthermostaten (9) „Haake HT 400“ temperiert. Die im Deckel eingebauten 3 Thermoelemente zeigten unter allen Betriebsbedingungen Temperaturunterschiede von weniger als 1,5 K.

Jedes Fenster der Kammer ist mit einem eigenen Thermoelement versehen. Alle vier Temperaturen werden registriert, aber nur zwei der Thermoelemente werden für die Steuerung benutzt, da jeweils zwei Fensterpaare parallel geschaltet sind.

2.5. Registrierung der Tropfenrate

Das Registrierungssystem besteht aus einem He-Ne-Laser (10), einem Photomultiplier (RCA80-30, IP28A/V) (10), einem elektronischen Zähler(11) und einem Rechner für die Datenerfassung (12) (Abbildung 7).
Der Strahl des Lasers wird durch ein Linsen – Spaltsystem in die Mitte der Kammer fokussiert, so dass er eine Breite von 10 mm und eine Höhe von <1,5 mm besitzt. Der Photomultiplier befindet sich senkrecht zum Laserstrahl und registriert die Lichtblitze, die die durch den Laserstrahl fallenden Tropfen erzeugen. Für diesen Zweck wird ein He-Ne-Laser mit der Wellenlänge 543 nm verwendet, weil der Cäsiumdampf in diesem Bereich kaum absorbiert (siehe auch Abb. 30, Kapitel 6.2). Nach der Justierung des Lasers und der Linsen ist die von dem Photomultiplier erfasste Fläche 0,68 cm^2. Diese wurde in früheren Arbeiten bei geöffneter Kammer bereits mehrfach bestimmt[26,27].
Die von den Tropfen im Photomultiplier erzeugten elektrischen Impulse werden über einen Vorverstärker zu einem Invertierer und einem Einkanal – Diskriminator geleitet. Mit dem letzteren kann über eine variable Schwelle die Pulshöhe eingestellt werden, ab der ein Tropfen gezählt werden soll. Dadurch unterscheidet man die Impulse der Tropfen vom unvermeidlichen Rauschen. Die resultierenden elektronischen Signale werden auf einem Oszilloskop sichtbar gemacht**.** Die optimalen Impulse haben eine Größe zwischen 1,5 V und 6 V. Die bearbeiteten Impulse werden vom Zähler registriert und in den Computer übertragen. Das zu diesem Zweck entwickeltes Computerprogramm nimmt und speichert die Summe der Impulse als Funktion der Zeit. Diese Summe kann später mit dem Computer mathematisch ausgewertet werden. Die erste Ableitung dieser Summe ergibt die Zeitabhängigkeit der Tropfenrate.

2.6. Experimenteller Aufbau und Test zur lichtinduzierten Kondensation

2.6.1. Bestrahlung des Kammerinnenraums

Bei der vorliegenden Arbeit lag der Schwerpunkt bei optischen Messungen, d. h. der Einfluss von Licht variabler Wellenlänge auf das Kondensationsverhalten wurde untersucht.. Die zu diesem Zweck aufgebaute Optik ist in Abb. 10 schematisch dargestellt. Das von einer 150 W Xe-Hochdrucklampe (2) erzeugte Licht wird mittels eines Kondensors, der im Lampengehäuse integriert ist, auf den verstellbaren Eintrittsspalt eines Monochromators (1) abgebildet. Das verwendete Gerät ist ein Zeiss PMQII Monochromator, dessen Wellenlängenbereich von 180 nm bis 2500 nm variirt werden kann.

Der Wellenlängenvorschub wird durch einen Schrittmotor (4) gesteuert, der von dem Messcomputer (5) kontrolliert wird. Das aus dem Austrittsspalt des Monochromators austretende Licht wird mit Hilfe einer Sammellinse auf die Mitte der Kammer fokussiert.

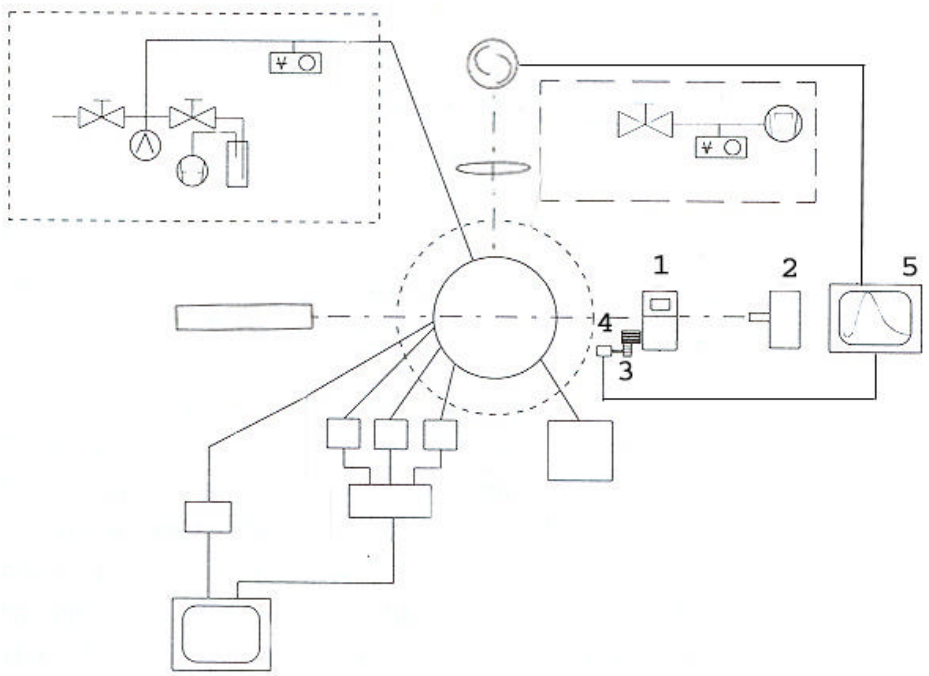


Abbildung 10. Optischer Aufbau zur Beleuchtung der Kammer

1. *Monochromator*
2. *Xenon-Hochdrucklampe*
3. *Wellenlängenspindel des Monochromators*
4. *Schrittmotor*
5. *Rechner*

2.6.2. Prinzip der Messung

Der für die Cäsiummessungen interessante Wellenlängenbereich liegt zwischen 200 nm und etwa 600 nm. Dieser Bereich kann mit Hilfe des Schrittmotors und der Computersteuerung schrittweise durchfahren werden, wobei nach jedem Schritt eine Pause gemacht wird, um die Tropfen zu zählen. Wegen der besseren Reproduzierbarkeit der Wellenlänge wurden die Wellenlängen immer in einer Richtung durchfahren.

Schrittweite und Pausen waren über den Computer in weiten Grenzen variabel und mussten in teilweise sehr aufwendigen Messungen „per Hand“ optimiert werden. Die Schrittweite des Motors wird dem Auflösungsvermögen des Monochromators und der Breite der Spektrallinien entsprechend ausgewählt.

Eine weitere wesentliche Variable war die Spaltbreite. Sie bestimmt nicht nur das Auflösungsvermögen des Monochromators, sondern auch die Intensität des durchgelassenen Lichts ist davon abhängig und damit die Zahl der im Cäsiumdampf erzeugten Tropfen. Eine weitere wichtige Einschränkung war die Tatsache, dass die maximale Zahl der Tropfen, bei der die Kammer noch zuverlässig arbeitet, nicht überschritten werden durfte**.** Jedoch sollte für eine hinreichende Statistik die für jeden Wellenlängenschritt gemessene Summe der Tropfen nicht kleiner als ca. 50 Tropfen sein. Aus diesem Grund wurde die dafür notwendige Dauer der Bewegungspause entsprechend ausgewählt. Der insgesamt gemessene Wellenlängenbereich wird in 5 Messbereiche geteilt. Für jeden gemessenen Abschnitt des Wellenlängenbereichs wurde eine eigene Schrittweite und die passende Dauer der Bewegungspause zunächst „per Hand“ gefunden. Erst nach Optimierung aller Parameter konnten die Messungen beginnen.
Die Programmentwicklung, die auch noch die Messungen der Raten einbeziehen musste, war eine der wesentlichen Voraussetzungen, um überhaupt die vorliegenden Messungen durchführen zu können. Eine reine Messung „per Hand“ wäre in dem durchgeführten Umfang nicht möglich gewesen. Hinzu kommt, dass die entwickelte Software sehr viele Möglichkeiten bietet, um die Messungen zukünftig noch differenzierter durchzuführen und noch mehr Einzelheiten der Spektren mit höherer Auflösung zu messen.
Der Verlauf der Messung soll an dem in Abbildung 11 gezeigten Beispiel beschrieben werden.
In Abbildung 11 ist ein typischer Einzeldurchlauf des Ratenspektrums gezeigt. Die Schwankungen sind so groß, dass feinere Strukturen nicht sichtbar werden. Nur eine Zunahme der Tropfenzahl, ein Maximum und eine anschließende Abnahme sind zu erkennen. Obwohl mit diesem Spektrum schon das prinzipielle Verhalten erkennbar ist, verdecken die normalen statistischen Schwankungen der Rate alle Einzelheiten. Erst wenn man das Spektrum vielfach durchfährt und die Raten summiert, ergibt die Mittelwertbildung anschließend erste Feinstrukturen (durchgezogene dicke Linie). Diese Linie resultiert aus 11 Einzelmessungen, die aber für eine genaue Struktur des Ratenspektrums immer noch nicht ausreichend ist. Je feiner die spektralen Strukturen sind, desto mehr Durchläufe sind erforderlich. Entsprechendes gilt für Spektren, die mit höherer Auflösung, d.h. mit kleinerer Spaltbreite, aufgenommen werden. Durch den kleineren Spalt ist die Intensität geringer und damit auch die durch Licht induzierte Kondensation. Auch in diesem Fall muss die Anzahl der Durchläufe erhöht werden, um statistisch aussagekräftige Strukturen zu erhalten.

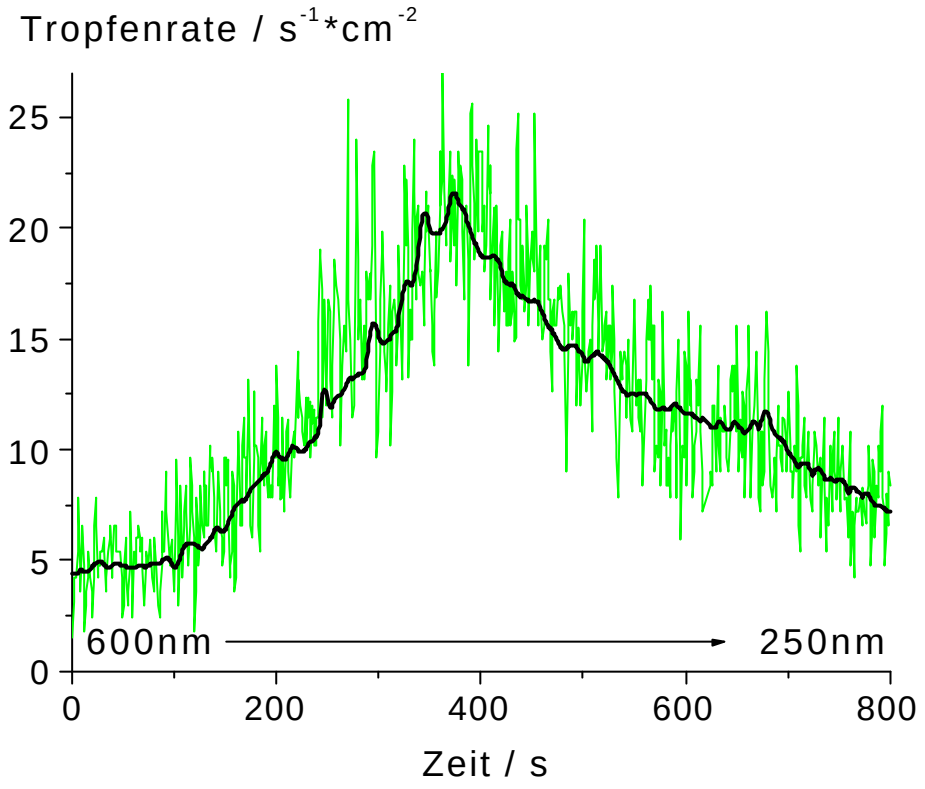


Abbildung 11. Wellenlängenabhängigkeit der Tropfenrate. Die stark schwankende Linie stellt die Einzelmessung dar. Die dicke durchgezogene Linie ist das Ergebnis der Mittelwertbildung einer Serie von elf Einzelmessungen.

2.6.3. Zuordnung der Wellenlänge

Die Tropfenraten werden vom Rechner zunächst in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen. Die Zeit lässt sich aber direkt mit der Wellenlänge korrelieren. Allerdings müssen für jede Einstellung der Parameter die Schrittweite, Schrittgeschwindigkeit und Pausen des Zählens ermittelt und eine Kalibrierkurve aufgenommen werden. Ein typisches Beispiel für eine solche Kalibrierkurve ist in Abb. 12 gezeigt.

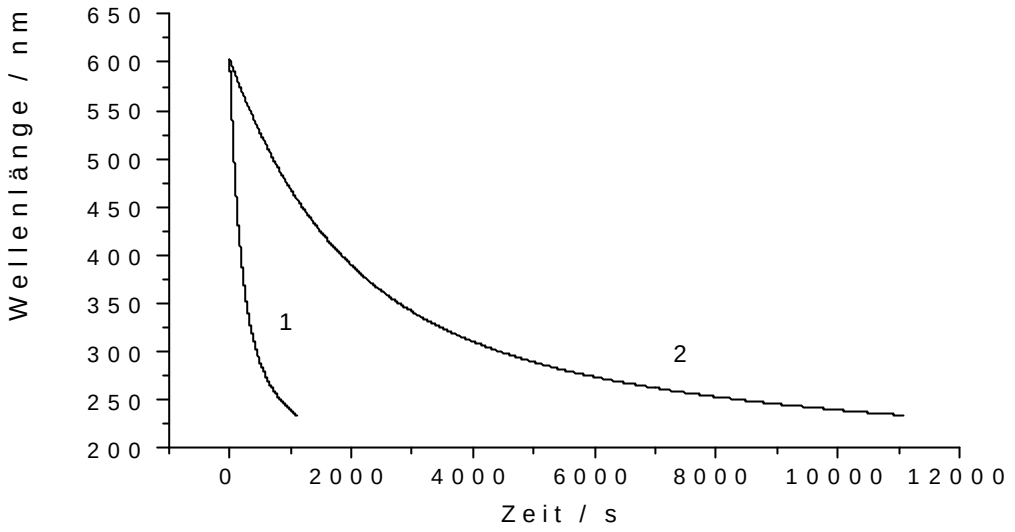


Abbildung 12. Wellenlänge als Funktion der Zeit für die Schrittweite 10 (Kurve 1) und die Schrittweite 1 (Kurve 2)

2.6.4. Reproduzierbarkeit der Wellenlänge

Die Anwendung dieser Methode ist nur dann sinnvoll, wenn die computergesteuerte Bewegung der Wellenlängenspindel sich bei mehrfacher Wiederholung sehr gut reproduzieren lässt. Die Präzision der Reproduktion kann man durch Messungen der Emission einer Niederdruck-Quecksilberspektrallampe bestimmen, für die die Lage der Spektrallinien sehr gut bekannt ist.
Dazu wurde die Lampe vor den Eintrittsspalt des Monochromators und ein Empfänger vor den Austrittsspalt gestellt und mit Hilfe eines Digitalvoltmeters die Lichtintensität punktweise gemessen.

In Abbildung 13 ist die vierfache Wiederholung der typischen Spektrallinien der Hg-Lampe überlagert aufgenommen. Selbst in den vergrößerten Ausschnitten des Bildes mit zwei ausgewählten Maxima kann man kaum die vier Linien der Einzelspektren unterscheiden. Das zeigt, dass selbst bei mehrfacher Wiederholung sich die Wellenlängen außerordentlich gut reproduzieren lassen. Die Breite der Linien ist durch das begrenzte Auflösungsvermögen des Monochromators gegeben. Die natürliche Breite der Linien ist sehr viel kleiner.

Die Spaltbreite des Monochromators beträgt 0,1 mm und das Auflösungsvermögen beträgt bei dieser Spaltbreite für die Wellenlänge 360 nm ~ 1,2 nm, für die Wellenlänge 400 nm ~ 1,6 nm.

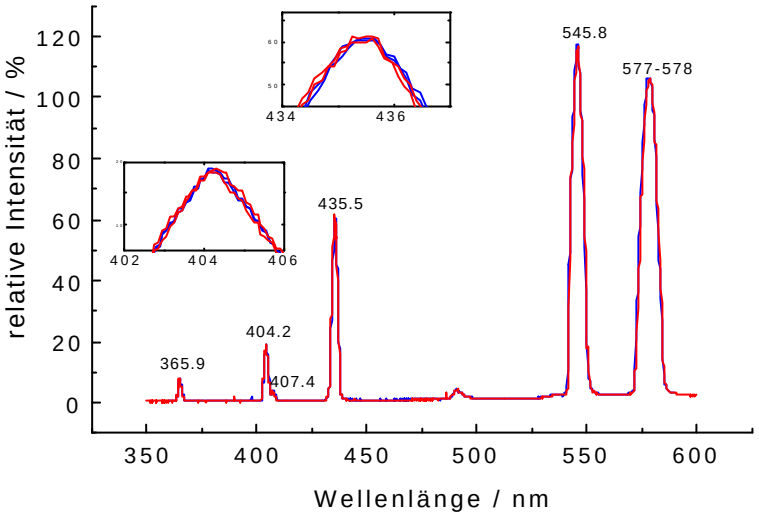


Abbildung 13. Reproduzierbarkeit des Wellenlängenvorschubs am Beispiel der Emissionsmessung einer Hg-Niederdrucklampe.

Diese Messungen zeigen, dass die Reproduzierbarkeit der Wellenlänge sehr viel besser ist als das Auflösungsvermögen des Monochromators, d.h. durch das vielfache Scannen der Spektren werden keine Artefakte erzeugt.

2.6.5. Bestimmung der relativen Intensität

Neben der Wellenlänge ist die Intensität die zweite charakteristische Größe des Lichts. Auch sie muss in Abhängigkeit von der Wellenlänge bestimmt werden, will man die lichtinduzierte Kondensation quantitativ untersuchen. Dabei ist zu beachten, dass sowohl die Lampe ein charakteristisches Spektrum emittiert als auch die Durchlässigkeit des Monochromators von der Wellenlänge abhängt.
Für die Kondensation ist entscheidend, mit welcher Wellenlänge und welcher Intensität das Kammerinnere bestrahlt wird. Während die Wellenlänge durch den Monochromator gegeben ist, muss die Intensität noch bestimmt werden.
Die einfachste Methode den relativen Verlauf der Intensität zu bestimmen ist die Verwendung eines Empfängers mit einer wellenlängenunabhängigen Empfindlichkeit. Solche Detektoren sind z.B. die sogenannten „Thermopile“ Detektoren, die mit Hilfe von Thermoelementen die von der Strahlung erzeugte

Wärme messen. Durch eine schwarze Schicht wird die Strahlung in einem weiten Wellenlängenbereich praktisch vollständig absorbiert und in Wärme umgewandelt. Ein solcher Empfänger wurde benutzt, um im Wellenlängenbereich von 200 nm bis 600 nm die relative Intensität der verwendeten Kombination von Xe-Hochdrucklampe und Monochromator zu messen. Die optische Anordnung ist analog zum Aufbau mit der Kammer, nur dass anstelle der Kammer der Empfänger (Thermosensor) steht.

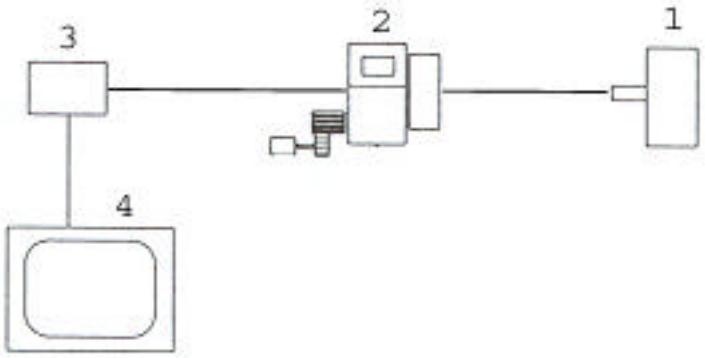


Abbildung 14. Messschema für die Aufnahme der Wellenlängenabhängigkeit der Intensität der Xe- Lampe.

1. Xe- Lampe
2. Monochromator
3. Thermosensor
4. Digitalvoltmeter

Für das Wellenlängengebiet von 250 bis 450 nm wurde punktweise die Wellenlängenabhängigkeit der Lichtintensität gemessen. Für diese Abhängigkeit konnte ein beschreibendes Polynom gefunden werden. Für die weiteren Messungen konnte die erhaltene Kurve bzw. das gefundene Polynom zur Intensitätskorrektur verwendet werden.

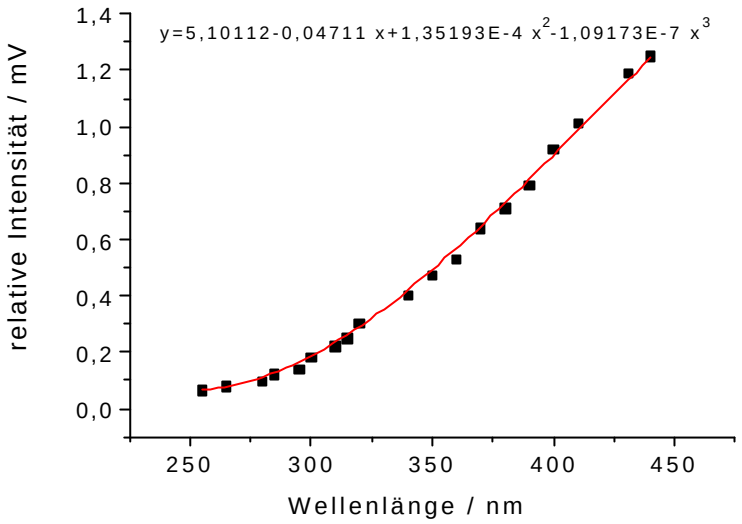


Abbildung 15. Wellenlängenabhängigkeit der Intensität der Kombination von Monochromator/Xe- Hochdrucklampe.

3. Berechnung der Kammerbedingungen

Die numerisch berechneten Verläufe der Temperatur, des Partialdrucks, des Gleichgewichtsdruckes, der Übersättigung und der Tropfenrate innerhalb der Kammer sind bereits in Abschnitt 2.1 abgebildet. Die Berechnung des Verlaufs der Tropfenrate erfolgt über die in Abschnitt 1.1.-1.2. beschriebene Klassische Theorie entsprechend der Übersättigung und der Temperatur in der jeweiligen Kammerhöhe.
Cäsiumdampf enthält schon unter Gleichgewichtsbedingungen einen nicht zu vernachlässigenden Anteil an Dimeren. Er beträgt praktisch 0 bei der Schmelztemperatur und etwa 5 % am Siedepunkt des Cäsiums.
Wird bei konstanter Temperatur die Übersättigung (d.h. der Partialdruck) verändert, resultiert eine starke Veränderung der Dimerenkonzentration aufgrund der quadratischen Abhängigkeit vom Partialdrück, die sich spektroskopisch gut verfolgen lässt.

3.1. Die Berechnung des Dimerenanteils im übersättigten Cäsiumdampf

Der Dimerenanteil im Cäsiumdampf kann mit Hilfe der statistischen Thermodynamik aus den Zustandssummen berechnet werden. Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K_p einer allgemeinen chemischen Reaktion ist:

$$K_p = \prod_j (a_j)^{\nu_j} \qquad (14)$$

mit a_j für die Aktivitäten des Stoffes j und
mit $\acute{\imath}_j$ für die stöchiometrischen Faktoren der Reaktion.

Die chemische Reaktion der Dimerisierung ist:

$$2Cs \leftrightarrow Cs_2 \qquad (15)$$

oder:

$$0 = 2Cs - Cs_2 \quad \text{mit} \quad \nu(Cs) = 2 \text{ und } \nu(Cs_2) = -1 \qquad (16)$$

Die Gleichgewichtskonstante ergibt sich daher:

$$K_p = \prod_j (P_j/P\varnothing)^{\nu_j} = (P_{Cs}/P\varnothing)^2 \times (P_{Cs2}/P\varnothing)^{-1} = P_{Cs}^{\,2} / (P_{Cs\,2} \times P\varnothing) \qquad (17)$$

mit $P_{Æ}$ für den Standarddruck (10^5 Pa oder 1 bar)
und mit P_{Cs} und $P_{Cs\ 2}$ für die Partialdrücke der Cäsiummonomeren bzw. Cäsiumdimeren.

Der Molenbruch X_{Cs2} an Cäsiumdimeren im Dampf lässt sich unter der Annahme berechnen, dass der Cäsiumdampf nur die Atome und Dimere enthält. Die Partialdrucke von Cäsium P_{Cs} und Cäsiumdimeren P_{Cs2} ergeben dann zusammen den Gesamtdruck P.
Mit $P_{Cs} = X_{Cs}\,P$ und $P_{Cs2} = X_{Cs2}\,P$ ergibt sich:

$$K_p = P_{Cs}^{\,2} / (P_{Cs\,2} \times P\varnothing) = (X_{Cs}\,P)^2/(X_{Cs2}\,P\,P\varnothing) =$$

$$= (X_{Cs}^{\,2}\,P)/(X_{Cs2}\,P\varnothing) \qquad (18)$$

Da die Summe der Molenbrüche gleich 1 ist, erhält man mit

$$X_{Cs2} = 1 - X_{Cs} \qquad (19)$$

die Lösung der quadratischen Gleichung (18) mit der Gleichung (19) ergibt für den Molenbruch des Cäsiumdimeren:

$$X_{Cs} = -1/(2\,K_p P/P\varnothing) + [\,1/(2\,K_p P/P\varnothing)^2 + 1/(2\,K_p P/P\varnothing)\,]^{1/2} \qquad (20a)$$

$$X_{Cs2} = 1 + 1/(2\,K_p P/P\varnothing) - [\,1/(2\,K_p P/P\varnothing)^2 + 1/(2\,K_p P/P\varnothing)\,]^{1/2} \qquad (20b)$$

Die Gleichgewichtskonstante lässt sich auch mit Hilfe der molaren Zustandssummen des Monomeren ($q_{Cs\,m}$) und Dimeren ($q_{Cs2\,m}$) berechnen:

$$K_p = (q_{Cs\,m}^{\varnothing}/N_A)^2 \times (q_{Cs2\,m}^{\varnothing}/N_A)^{-1} \times \exp(-\Delta E_0 / kT) =$$

$$q_{Cs\,m}{}^{2} / (q_{Cs2m}{}^{\varnothing} \; N_A) \times \exp(-\Delta E_0 / kT) \qquad (21)$$

$q_{Cs\ m}{}^{\varnothing}$ und $q_{Cs2\ m}$ – sind die molaren Standardzustandssummen für Cs-Monomere bzw. Cs –Dimere. N_A - ist die Avogadrosche Konstante.
In diesem Ausdruck nimmt man für die Reaktionsenergie DE_0 die Dissoziationsenergie des Moleküls D_0 an.
Die molaren Zustandssummen der Cs-Atome enthalten nur Beiträge der Translation und einer möglichen elektronischen Entartung:

$$q_{Cs\,m}{}^{\varnothing} = g_{Cs} \times (V_m{}^{\varnothing} / \Lambda_{Cs}{}^{3}) \quad \text{mit } V_m{}^{\varnothing} = RT/P^{\varnothing} \qquad (22)$$

mit

$$\Lambda_{Cs} = (h^2 / (2kT \times \pi \times M_{Cs}))^{1/2} \qquad (23)$$

mit h – für die Plancksche Konstante,

und mit g_{Cs} für den elektronischen Beitrag für die Zustandssumme.

Das zweiatomige Molekül Cs_2 besitzt noch Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade, so dass seine molare Standardzustandssumme ist:

$$q_{Cs2m}{}^{\varnothing} = g_{Cs2}\, q_{Cs2}{}^{R}\, q_{Cs2}{}^{S} \times (V_m{}^{\varnothing} / \Lambda_{Cs\,2}{}^{3}) \qquad (24)$$

mit $q_{Cs2}{}^{R}$ und $q_{Cs2}{}^{S}$ für die Rotations- und Schwingungsbeiträge der Zustandssumme.

Für die Gleichgewichtskonstante erhält man somit:

$$K_p = (g_{Cs}{}^{2} / g_{Cs2}) \times (\Lambda_{Cs2}{}^{3} \times {}_m{}^{\varnothing}) / (\Lambda_{Cs}{}^{6} \times N_A) \times (q_{Cs2}{}^{R}\, q_{Cs2}{}^{S})^{-1} \times \exp(-D_0/kT) \qquad (25)$$

Der Dimerenanteil im übersättigten Cäsiumdampf in Abhängigkeit von der Temperatur wurde über die Gleichung (20) berechnet, wobei die dazu benötige Gleichgewichtskonstante K_p mit Hilfe der Gleichung (25) erhalten wurde.

Die für die Berechnung benötigen Größen können der Literatur entnommen werden:

Dissoziationsenergie[28] $D_0 = 3649{,}5\ cm^{-1} = 43{,}59\ kJ/mol$

Rotationskonstante[29] $B = 0{,}0127\ cm^{-1} = 0{,}152\ J/mol$

Grundfrequenz[29] $\nu_0 = 42{,}02\ cm^{-1} = 0{,}51 kJ/mol$

Für die aus der Literatur[(24)] bekannten Bedingungen für die homogene Kondensation in der Diffusionsnebelkammer wurden die Gleichgewichtskonstanten des Dimerisierungsgleichgewichts und der Dimerenanteil berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1a dargestellt.

1a.

T_{max} K	Kritische Übersättigung (Experiment[30])	Gleichgewichts Konstante	Dimerenanteil %
288,8	434,4	40896,1	4,8
303,3	243,4	16715,5	4,5
319,1	149,7	6901,9	4,4
361,4	62,2	936,1	5,3
376,3	48,0	515,4	5,6
394,3	34,8	265,5	5,8
397,7	31,8	235,5	5,7
407,2	29,4	170,9	6,2
411,6	26,6	148,2	6,0
416,4	27,3	126,8	6,6
419,0	26,8	116,9	6,8
422,8	22,8	104,1	6,2
429,6	22,3	84,8	6,7
439,7	20,5	63,1	7,3
446,3	18,7	52,4	7,1
452,4	17,2	44,4	7,1
455,0	17	41,5	7,3
466,1	15,1	31,1	7,5
469,7	14,4	28,4	7,5
470,7	14,1	27,7	7,5
476,7	13,0	23,9	7,4
483,0	12,3	20,6	7,6
491,7	11,2	16,8	7,6
507,8	10,0	11,8	8,1
529,9	8,6	7,5	8,6
554,0	7,6	4,7	9,5

1b.

T_{max} K	Kritische Übersättigung (Theorie)	Gleichgewichts Konstante	Dimerenanteil %
300	420	65830,6	7,2
320	200	23653,2	5,9
340	90	8073,8	4,7
360	45	3100,4	3,8
370	36,8	1996,1	3,9
380	30,2	1314,8	4,0
390	25,1	884,5	4,0
400	21,2	606,7	4,1
410	18,1	423,8	4,1
420	15,6	301,0	4,2
430	13,6	217,1	4,3
440	12,1	159,0	4,4
450	10,7	118,0	4,5
460	9,6	88,6	4,7
470	8,6	67,4	4,8
480	7,8	51,8	4,9
490	7,2	40,3	5,1
500	6,6	31,6	5,2
510	6,1	25,0	5,4
520	5,6	20,0	5,5
530	5,2	16,1	5,7
540	4,9	13,1	5,8
550	4,6	10,7	6,0
560	4,3	8,8	6,2
570	4,1	7,3	6,3
580	3,8	6,1	6,5
590	3,7	5,1	6,7
600	3,5	4,3	6,9
610	3,3	3,6	7,1
620	3,2	3,1	7,3
630	3,0	2,7	7,4
640	2,9	2,3	7,6
650	2,8	2,0	7,8
660	2,7	1,7	8,0

Tabelle 1a,b. Temperatur[30] des Maximums der Übersättigung in der Kammer und die für diese Bedingungen berechneten Gleichgewichtskonstanten und Dimerenanteile.

Aus den Gleichgewichtskonstanten der Tabelle 1 lassen sich die prozentualen Anteile der Dimeren für die experimentell bestimmten Übersättigungen[30] berechnen. Das Ergebnis ist in Abbildung 16 zusammengefasst.

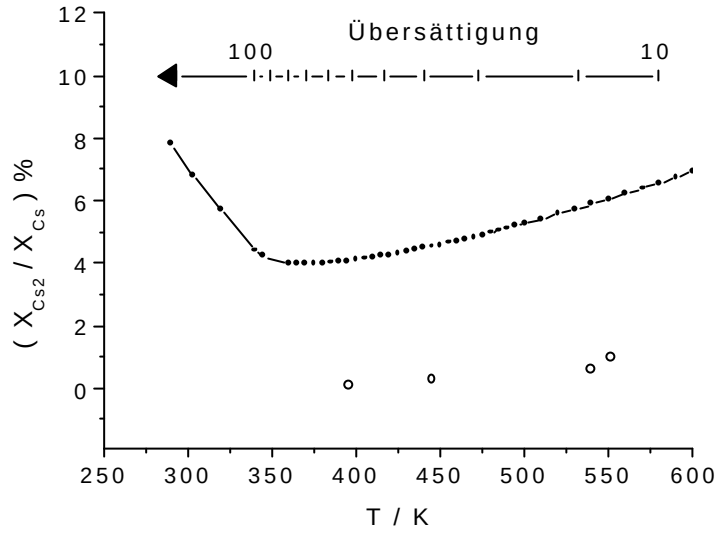


Abbildung 16. Die geschlossenen Symbole sind für Dimerenanteil (%) in übersättigtem Dampf.
Die geöffneten Symbole sind für Dimerenanteil (%) für den Gleichgewichtszustand des Dampfes.

3.2. Berechnung von Temperatur- und Dampfpartialdruckverlauf mit Berücksichtigung des Dimerenanteils

Aus dem obigen Absatz wird ersichtlich, dass sich ein deutlicher Dimerenanteil im übersättigten Cäsiumdampf befindet, der bei der Berechnung der Profile der Kammer berücksichtigt werden muss.

Eine Methode und ein Computerprogramm zur Berechnung der Kammerbedingungen wurden erstmals von Katz und Ostermier [31] entwickelt.

Danach wird angenommen, dass

- die untersuchte Substanz als ideales Gas angesehen werden kann,

• man in guter Näherung von einem eindimensionalen Stoff- und Wärmetransport durch ein stationäres Trägergas von einer heißen Zone zu einer kälteren ausgehen kann
• die im diffundierenden Dampf auftretende Tropfenbildungsrate so klein ist, dass der Konzentrationsverlauf des Dampfes und das Temperaturprofil nicht gestört werden, d.h. die in der Zeiteinheit homogen kondensierende Substanzmenge bleibt klein gegenüber dem Massenstrom und die dabei freiwerdende Kondensationswärme klein gegenüber dem Wärmestrom.

Im Folgenden stehen der Index *0* für das inerte Trägergas, die Indizes 1 und 2 stehen für Monomer bzw. Dimer als Bestandteile des untersuchten Dampfes.

Gleichungen zur Beschreibung des Systems.

Die Erhaltung des Massenflusses:

Der Massenfluss durch ein beliebiges sphärisches Volumenelement mit dem Radius *r* ist konstant, da man die entstehenden Tropfen als relativ zur Gasphase unbeweglich ansehen kann und somit ein sphärisch symmetrisches Problem vorliegt. Die molaren Flussdichten N_1 und N_2 des Monomeren und des Dimeren jedoch sind aufgrund der chemischen Reaktion $2Cs <=> Cs_2$ nicht konstant. Aber die gesamte molare Flussdichte ausgedrückt in Mol Monomere pro Volumen- und Zeiteinheit erfüllt die Gleichung

$$\boldsymbol{div}\mathrm{N} = 0 \qquad (26)$$

Weiterhin gilt für das ruhende Inertgas

$$\mathrm{N}_0 = 0 \qquad (27)$$

Für die gesamte molare Flussdichte *L* ergibt sich also ein Ausdruck der folgenden Form

$$\mathrm{N}_1 + 2\mathrm{N}_2 = \mathrm{L} \qquad (28)$$

Lokales chemisches Gleichgewicht:

Wenn die chemische Reaktion der Dimerenbildung sehr schnell ist, gilt für das Verhältnis der Konzentrationen c_1 und c_2 von Monomer und Dimer an allen Punkten gemäß der chemischen Gleichgewichtsbedingung

$$c_2 = K(T)c_1^{\,2} \qquad (29)$$

wobei K(T) die temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante ist. Damit ist jedoch nicht gesagt, dass Unterschiede in den molaren Flussdichten N_1 und N_2, die proportional der Abweichung vom Gleichgewicht sind, verschwinden. Diese Gleichung drückt vielmehr aus, dass selbst kleinste Abweichungen von den Gleichgewichtskonzentrationen genügen, um die chemische Reaktion in Gang zu setzen und dass sich entsprechend beim Diffusionsprozess Abweichungen zwischen den molaren Flussdichten N_1 und N_2 ergeben. Ein ideales Gas vorausgesetzt, kann man die lokale Gleichgewichtsbedingung in folgender Form schreiben, wobei der Druck *P* als konstant angenommen wird.

$$x_2 = K(T)(P / RT)\, x_1^{\,2} = \hat{O}(T)\, x_1^{\,2} \qquad (30)$$

$x_{1,2}$ ist der Molenbruch des Cs bzw. Cs_2
P ist der Gesamtdruck
T ist die Temperatur
R ist die Gaskonstante

Maxwell-Stefan- und Wärmestromgleichungen.

Bei Abwesenheit externer Kräfte und Druckgradienten sind die Profile für Temperatur- und Konzentrationsverlauf durch die Maxwell-Stefan Gleichungen und die Wärmegleichung in der Form von Taylor[32] verbunden mit dem Massen- und Wärmetransport, so dass man schreiben kann:

$$dx_1/dr = \sum_{k=0}^{2} (x_1 N_k - x_k N_1)/cD_{1k} - \sum_{k=0}^{2} x_1 x_k \acute{a}_{1k}(d(\ln T)/dr) \qquad (31)$$

mit k 1

$$dx_2/dr = \sum_{k=0}^{1} (x_2 N_k - x_k N_2)/cD_{2k} - \sum_{k=0}^{1} x_2 x_k \acute{a}_{2k} (d(\ln T)/dr) \qquad (32)$$

mit k 2

$$dT/dr = 1/\ddot{e} \left[-E + \sum_{k=0}^{2} N_k H_k - RT/2 \sum_{k=0}^{2} \sum_{j=0}^{2} \acute{a}_{kj} (x_k N_j - x_j N_k) \right. \qquad (33)$$

D_{ij} binärer Diffusionskoeffizient
$\acute{a}_{ij}$ thermischer Diffusionsfaktor
$\ddot{e}$ thermische Leitfähigkeit der Gasmischung
H_k partielle molare Enthalpie der k-ten Komponente
E Wärmeflussdichte
R reduzierte Höhe

In diesen Gleichungen treten als unbekannte Größen, $x_1(r)$, $x_2(r)$, $T(r)$, N_1 und N_2 auf. Unter Verwendung des Ausdrucks für die lokale Gleichgewichtsbedingung Gleichung (30) kann man diesen Satz von Gleichungen auf zwei Gleichungen reduzieren, die ähnlich denen für nicht assoziierende Dämpfe sind.

Gleichung (30) kann differenziert werden und dx_2/dr wird in Gleichung (32) eingesetzt. Die daraus erhältliche Relation kann in folgender Form geschrieben werden:

$$N_2 = VN_1 + W \qquad (34)$$

Dabei stehen *V* und *W* für folgende Ausdrücke:

$$V = [\, x_2(1+2x_2 / x_1) / D_{12} + 2\, x_2 x_o / x_1 D_{01} \,] /$$

$$[x_1(1+2x_2 / x_1) / D_{12} + x_o / x_1 D_{02}] \qquad (35)$$

$$W = \frac{(d\ lnT/dr)x_2[\ x_o(2\ á_{10} - á_{20}) + á_{12}(x_1 + 2x_2)] - x_1^{\,2}\ (dÔ/dr)}{[x_1(\ 1+2x_2/x_1)]\ /\ D_{12} + x_o\ /\ D_{02}} \qquad (36)$$

Aus den Gleichungen (28) und (34) erhält man:

$$N_1 = (L\text{-}2W)\ /\ (1+2V) \qquad (37)$$

$$N_2 = (VL + W)\ /\ (1+\ 2V) \qquad (38)$$

Weiterhin wird mit der Relation $x_i = 1$ und der Gleichgewichtsbedingung Gleichung (30) der Molenbruch des Inertgases ausgedrückt durch:

$$x_0 = 1 - x_1 - Ôx_1^{\,2} \qquad (39)$$

Unter Verwendung von Gleichungen (37) – (39), können die Gleichungen (31) und (32) als Terme der Variablen x_1 und T geschrieben werden, wobei L der einzig unbekannte Parameter bleibt, der während des Lösungsvorgangs gefunden werden muss.

$$dx_1/dr = -\frac{x_0\ (L - 2W)}{cD_{10}(1+2V)} - \frac{x_1(VL + W) - x_2(L - 2W)}{cD_{12}(1+2V)} - (x_1x_0\ á_{10} + x_1x_2\ á_{12})\frac{dlnT}{dr} \qquad (40)$$

$$dT/dr = 1/á\ (-E + \frac{(L - 2W)}{(1 + 2V)}H_1 + \frac{(VL + W)}{(1+\ 2V)}H_2 - \frac{RT}{(1+2V)}\ x\ [á_{01}x_0(L\text{-}2W) + á_{02}x_0(VL+W) +$$

$$+á_{12}x_1(VL+W) - á_{12}x_2(L\text{-}2W)\ ] \qquad (41)$$

Zur Berechnung wird die Kammerhöhe rechnerisch in N gleiche Abschnitte unterteilt (Abbildung 17).

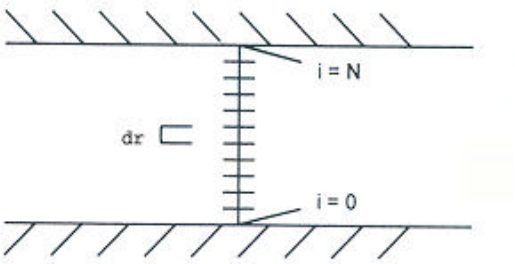


Abbildung 17. Darstellung der Einteilung der Kammerhöhe für die Berechnung der Profile.

Diese werden mit der Laufzahl i gezählt, so dass man schreiben kann

$$x_1^{\,i} = x_1\,(r = i\,dr) \qquad (42)$$

Für dx_1/dr ergibt sich somit folgender Ausdruck:

$$dx_1/dr = (x_1^{\,i+1} - x_1^{\,i}) / dr \qquad (43)$$

Diese Gleichung wird nach $(x_1^{\,i+1} - x_1^{\,i})$ aufgelöst und für dx_1/dr wird der in Gleichung (40) gebrauchte Ausdruck eingesetzt. Somit erhält man

$$x_1^{\,i+1} - x_1^{\,i} = dr\left[-\frac{x_0(L-2W)}{cD_{10}\,(1+2V)} + \frac{x_1(VL+W) - x2(L-2W)}{cD_{12}(1+2V)} - (x_1x_0\acute{a}_{10} + x_1x_2\acute{a}_{12})\frac{dlnT}{dr}\right] \qquad (44)$$

Die beschriebene Berechnung erfolgt auf iterative Weise nach dem Muster:

$$
\begin{aligned}
x_1^{\,1} - x_1^{\,0} &= A^0 L - B^0 \\
x_1^{\,2} - x_1^{\,1} &= A^1 L - B^1 \\
x_1^{\,3} - x_1^{\,2} &= A^2 L - B^2 \\
&\cdot \\
&\cdot \\
x_1^{\,i} - x_1^{\,i-1} &= A^{i-1} L - B^{i-1}
\end{aligned}
\qquad (45)
$$

Die Berechnung wird dabei durch eine Reihe von Iterationen durchgeführt.
Die erste Berechnung des Profils erfolgt durch die Annahme eines linearen Temperaturverlaufs in der Kammer. Die Ergebnisse der ersten Berechnung werden in die zweite Berechnung eingesetzt, und die neue Berechnung wird durchgeführt. Dieses Prozedur wird so lange wiederholt, bis die Ergebnisse von zwei nacheinander durchgeführten Iterationen sich nicht mehr, als um einem bestimmten, am Anfang der Berechnung gegebenen Faktor (z.B. 10^{-4}), unterscheiden.
Dabei stehen für A^i und B^i entsprechend Gleichung (45) die folgenden Ausdrücke:

$$
A^i = \left[- \frac{x_0^{\,i}}{cD_{10}(1+2V)} + \frac{x_1^{\,i}W + 2x_2^{\,i}W}{cD_{12}(1+2V)} \right] dr \qquad (46)
$$

$$
B^i = \left[- \frac{x_0^{\,i} 2W}{cD_{10}(1+2V)} + \frac{x_1^{\,i}W + 2x_2^{\,i}W}{cD_{12}(1+2V)} \right] dr - d\ln T(x_1 x_0 \acute{a}_{10} + x_1 x_2 \acute{a}_{12}) \qquad (47)
$$

Die schrittweise Lösung von Gleichungen (45) geht so vor sich, dass das Gleichungssystem zunächst so aufgelöst wird, dass die Berechnung der molaren Flussdichte *L* möglich wird:

$$
\begin{aligned}
- A^0 L + x_1^{\,1} &= -B^0 + x_1^{\,0} \\
- A^1 L + x_1^{\,1} + + x_1^{\,2} &= -B^1 \\
- A^2 L + x_1^{\,1} + + x_1^{\,2} + x_1^{\,3} &= -B^2 \\
&\cdot \\
&\cdot \\
&\cdot \\
- A^{\,i-2} L + x_1^{\,i-2} + + x_1^{\,i-1} &= -B^{i-2} \\
- A^{\,i-1} L + x_1^{\,i-1} &= -B^{i-2} + x_1^{\,i}
\end{aligned}
\qquad (48)
$$

Dabei kürzen sich - über die reduzierte Höhe betrachtet - die Ausdrücke für x_1^i aus dem Satz von Gleichungen heraus, die Ausdrücke A^i und B^i sind dann berechenbar. Man erhält dann einen Wert für L. In einem weiteren Schritt wird das Gleichungssystem umgeschrieben, um die Berechnung von x_1 auszuführen.

$$
\begin{aligned}
&- A^{0*}L && = B^{0*} + x_1^0 \\
&- A^{1*}L + x_1^1 && = B^{1*} \\
&- A^{2*}L + x_1^2 && = B^{2*} \qquad (49) \\
&\cdot \\
&\cdot \\
&\cdot \\
&- A^{i-1*}L + x_1^{i-1} && = B^{i-1*} + x_1^i
\end{aligned}
$$

Der Ausdruck (49) benutzt dabei, dass über die reduzierte Höhe betrachtet aus jeder Zeile ein Ausdruck für x_1^i wegfällt, außer in der ersten und letzten Zeile für die x_1^0 und x_1^N jedoch bekannt sind. Die gefundenen Ausdrücke werden zur Lösung von Gleichung (40) und (41) verwendet. Die Lösung von Gleichung (32) ergibt sich wie bereits erwähnt durch Verwendung der chemischen Gleichgewichtsbedingung (Gleichung (30)).

4. Experimenteller Teil

4.1. Zusammenbau der Kammer

In der vorliegenden Arbeit wurde eine sehr reaktive Substanz, das Alkalimetall Cäsium, in der Diffusionsnebelkammer untersucht. Daher ist ein besonders sorgfältiger Zusammenbau der Kammer erforderlich. In erster Linie ist ein absoluter Ausschluss von Luft und damit eine extrem gute Dichtigkeit aller Kammeröffnungen notwendig. Außerdem ist vor dem Zusammenbau eine sehr sorgfältige Reinigung aller Kammerteile erforderlich.

Der Zusammenbau wird nach folgendem Schema durchgeführt:

- Montage der Bodenheizung

Die elektrische Bodenheizung besteht aus Molybdändraht von 1 mm Durchmesser, der mit Keramikperlen isoliert ist, die Gesamtlänge beträgt 9 m. Der isolierte Draht wird in die konzentrischen Nuten eingelegt, die in die Bodenplatte eingestochen sind. Die Anschlüsse für die Heizung werden seitlich zur Kammer herausgeführt. (s. Abschnitt 2.4.)

- Montage der Fenster

Die Fensteröffnungen werden mit Saphirscheiben (Durchmesser 30 mm und Dicke 10 mm) verschlossen. Dazu werden sie gleichmäßig von entsprechend dimensionierten Flanschen mit Schrauben auf in den Stutzen eingearbeitete scharfe Metallkanten gedrückt. Graphitscheiben unter den Flanschen vermeiden die Zerstörung der Saphirscheiben. Sie haben außerdem die Eigenschaft auch bei höheren Temperaturen eine gewisse Elastizität zu bewahren und damit zum Teil die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Stahlhalterung und des Saphirs auszugleichen, wenn die Fenster geheizt werden. Auf den eingebauten Fensterflanschen werden die Fensterheizungen (s. Abschnitt 2.4) angebracht.
Die bei Betrieb der Kammer hellrot glühenden Drähte der Fensterheizung müssen zum Fotomultiplier hin sorgfältig abgeschirmt werden, da durch das Licht sonst die Zählung der Tropfen gestört wird. Dazu sind Blenden vorgesehen, die direkt auf den Fensterflanschen sitzen. Nach der Montage werden die Fenster mit Hilfe eines Helium-Lecktesters auf Vakuumdichtigkeit geprüft.

- Montage der Kammer auf der Grundplatte

Anschließend wird die Kammer auf die dafür vorgesehene Halterung, einem Edelstahlring, befestigt, der mit drei in der Höhe verstellbaren Füßen auf der Grundplatte steht.
Auf dem Edelstahlring sind die elektrischen Zuführungen mit Keramikklemmen fixiert, an denen die Kammer- und Fensterheizungen angeschlossen werden. Auch die Thermoelemente werden jetzt in die vorgesehenen Bohrungen geschoben.
In die Kammer wird ein Einsatz eingebaut und durch in den Boden eingepasste Zapfen fixiert. Dieser Einsatz wird verwendet, um das Kondensieren von Substanz auf der Wand zu minimieren. Der Einsatz hat eine Topfform mit vier eigenen Öffnungen entsprechend den Fensteröffnungen der Kammer. Mit Hilfe einer Wasserwaage wird die Kammer horizontal ausgerichtet.
In diesem Stadium des Zusammenbaus der Kammer werden die Vorbereitungen für die optischen Messungen durchgeführt (s. Abschnitt 4.4).

Anschließend wird der Deckel der Kammer unter Verwendung der Kupferringdichtung verschlossen. Die Dichtigkeit zwischen Kammer und Deckel wird durch gleichmäßiges Anziehen der Schrauben erreicht.

Drehschieberpumpe und Heliumflasche werden über ein Kapillar- und Ventilsystem an die Kammer angeschlossen.

Als nächster Schritt werden die Anschlüsse des Öl-Thermostaten angeschraubt und die Vakuumglocke auf die Grundplatte gesetzt. Der Innenraum unter der Glocke wird von dem Diffusionspumpstand bis auf besser als 10^{-4} bar evakuiert. Dann können die Heizungen in Betrieb genommen und die Apparatur auf die gewünschte Temperatur gebracht werden.
Die noch leere Kammer wird evakuiert und über 2-3 Tage auf etwa 200° thermostatisiert. Dadurch werden letzte Reste von Feuchtigkeit und möglichen anderen Verunreinigungen aus dem Kammerinnenraum entfernt.

In diesem Stadium wird auch getestet, ob die Kammer wirklich dicht ist und es auch beim Aufheizen bleibt.

4.2. Vorbereitung und Herstellung des Cäsiums

Das Alkalimetall Cäsium ist sehr viel reaktionsfähiger als seine leichteren Homologen. Herstellung und Handhabung erfordern deshalb außerordentliche Sorgfalt. Hinzu kommt, dass Kondensationsexperimente besonders empfindlich auf geringste Verunreinigungen reagieren. Sie erfordern deshalb eine möglichst

saubere Herstellung der zu untersuchenden Substanzen. Daher musste für die Herstellung des Cäsiums sowie dessen Einfüllung in die Kammer eine spezielle Apparatur entwickelt werden.

Für die in dieser Arbeit beschriebenen Messungen in der Nebelkammer wurde das benötigte Cäsium durch Reduktion von Cäsiumchlorid mit Kalzium bei gleichzeitiger Vakuumdestillation hergestellt[33].
Folgende Gleichung beschreibt diese Reaktion:

$$CsCl + 1/2\ Ca = Cs + 1/2\ CaCl_2 \qquad (50)$$

168,4 g 20 g 132,9 g 55,5 g

Bei Verwendung hochreinen Cäsiumchlorids für die Herstellung des Cäsiums durch Vakuumdestillationstechnik erhält man nach der Literaturangabe[33] ein Produkt hoher Reinheit, so dass Verunreinigungen nur als Spuren auftreten (40 ppm Rb, 20 ppm Na, 4 ppm K und kaum messbare Anteile von Si, Ca, Mg, Fe, Al**).** Laut Literatur beträgt die Ausbeute ca. 80 - 90 %.

Das so erhaltene Cäsium kann ohne weitere Reinigung für den hier vorgesehenen Zweck verwendet werden.

Für die Herstellung des benötigten Cäsiums wurde praktisch folgendermaßen verfahren:

Die beiden Substanzen werden vor dem Einbringen in das Reaktionsgefäß etwa einen Tag bei 100 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Nach der Aufarbeitung und Vermischung werden die beiden Substanzen in das Reaktionsgefäß eingefüllt.

Um ein Herausspritzen der Ausgangssubstanzen zu vermeiden und zur Rektifikation des erzeugten Cäsiums wird noch eine dünne Schicht Stahlwolle in das Reaktionsgefäß über die Ausgangsmaterialien eingelegt.

Abbildung 18 stellt die Reaktionsapparatur dar.

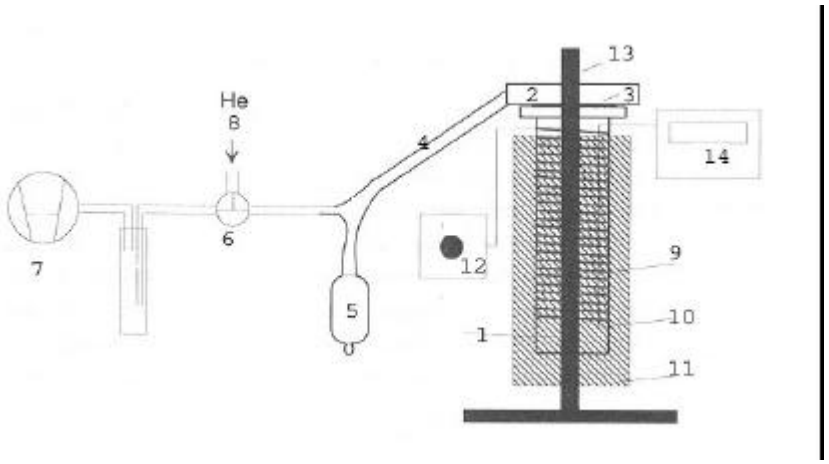


Abbildung 18. Destillationsapparatur

1. Reaktionsgefäß
2. Deckel des Reaktionsgefäßes
3. Kupferdichtung
4. Ablaufstutzen
5. Sammelampulle
6. Dreiwege-Glas-Hahn
7. Drehschieberpumpe
8. Heliumanschluss
9. Heizungswicklungen
10. Thermoelement
11. Quarzsand Behälter
12. Transformator
13. Stahlgestell
14. Digitalmultimeter
15. Kühlfalle

Als Reaktionsgefäß (1) dient ein Stahlzylinder von 265 mm Höhe und 65 mm Innendurchmesser. Der Stahlzylinder hat einem Flansch mit Nut und Dichtkante auf seiner Oberseite.
Der mit dem passenden Gegenflansch gearbeitete Deckel (2) wird durch einen Kupferdichtungsring (3) dicht mit dem Reaktionsgefäß verschraubt. Während der Durchführung der Reaktion fließt das kondensierende Cäsium auf der innen konisch ausgeformten Deckeloberseite nach außen zu einer Sammelrinne und dann weiter durch einen an den Deckel angeschweißten Ablaufstutzen (4) aus dem Reaktionsgefäß. Die Sammelampulle (5) ist auf dem Ablaufstutzen mit Hilfe eines Vitonrings dicht befestigt.
Die Apparatur wird durch einen Dreiwege-Glas-Hahn (6) und einen Vakuumschlauch mit der Drehschieberpumpe (7) und der Heliumflasche (8) verbunden.
Wegen der Gefährlichkeit der Reaktion (Explosionsgefahr) muss man die Apparatur vor der Destillation stets mit Helium mehrmals durchspülen, um den im Innenraum enthaltenen Sauerstoff zu entfernen.

Die Temperierung des Reaktionsgefäßes erfolgt durch eine aus Molybdändraht (l mm Durchmesser) mit keramischer Isolierung bestehende Heizung (9). Zur Temperaturkontrolle wurde ein Thermoelement (10) benutzt, das zwischen Heizwicklung und Reaktionsgefäß eingebaut war. Zur thermischen Isolierung wurde ein mit Quarzsand gefüllter Behälter (11) verwendet.
Mit Hilfe eines Transformators (12) wird die Apparatur schrittweise auf ca. 400°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur beginnt die Reaktion des Calciums mit dem Cäsiumchlorid. Das entstehende reine, leicht goldglänzende Cäsium wird durch weiteres Erhitzen auf bis zu 700 °C abdestilliert.
Innerhalb von vier Stunden läuft die Reaktion vollständig ab und die gewonnene Menge an Cäsium wird noch unter Vakuum in der Glasampulle abgeschmolzen.

4.3. Füllen der Nebelkammer

Wegen der starken Reaktionsfähigkeit des Cäsiums müssen alle Kontakte mit atmosphärischem Sauerstoff vermieden werden, weswegen das Cäsium über eine speziell konstruierte Einfüllapparatur (Abbildung 19) direkt in die Nebelkammer eingefüllt wird.

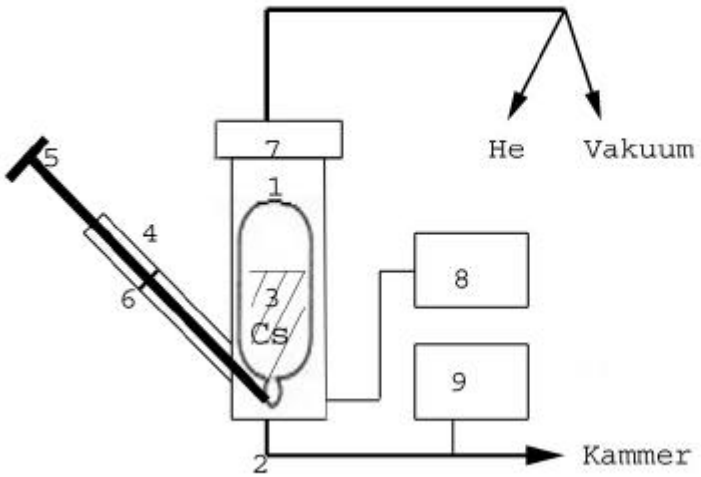


Abbildung 19.

1. Stahlzylinder
2. Stahlkapillare
3. Glasampulle
4. Stahlrohr
5. Stahlstab
6. Vitonring
7. Deckel
8. Heiztransformator
9. Heiztransformator

Die Einfüllapparatur besteht aus einem Stahlzylinder (1), dessen Boden durch eine Stahlkapillare (2) mit der Kammer dicht verbunden ist.

Im Inneren des Stahlzylinders befindet sich die Glasampulle (3) mit Cäsium.

Ein Stahlrohr (4) ist unten seitlich an die entsprechende Öffnung des Zylinders angeschweißt. In dem Rohr von 180 mm Länge und 12,5 mm Durchmesser kann sich ein Stahlstab (5) von 6 mm Durchmesser bewegen und den Boden der Glasampulle zertrümmern. Der Stahlstab ist mit Hilfe eines Viton-O-Rings (6) abgedichtet.

Der Stahlzylinder kann oben mit einem Deckel (7) dicht verschlossen werden. Als Deckeldichtung wird eine Vitonringdichtung verwendet.
Der Stahlzylinder ist durch Vakuumschläuche mit der Drehschieberpumpe und der Heliumflasche verbunden. Der Innenraum des Stahlzylinders wird mit einer Drehschieberpumpe evakuiert und mit Helium mehrmals durchgespült.

Das Gefäß und die Verbindungskapillare werden mit Hilfe von elektrischen Heizungen auf ca. 70°C gebracht und das Cäsium dadurch geschmolzen. Die Einfüllapparatur und die mit ihr verbundene Kammer werden evakuiert.
Die Ampulle wird zertrümmert, und das Cäsium fließt durch die Kapillare in die Kammer. Anschließend wird über den Anschluss der Einfüllapparatur ein Heliumdruck von etwa 1 bar eingestellt, wodurch noch restliches Cäsium in die Kammer gedrückt wird.

Wenn das Cäsium sich in der Kammer befindet, stellt man einen geringen Helium- Überdruck in der Kammer ein. Dann kann die Verbindungskapillare von der Kammer getrennt und die Öffnung sofort mit einem Blindstopfen verschlossen werden.

4.4. Durchführung der Kondensationsexperimente

Die Kammer wird wie oben beschrieben (Abschnitt 2.4) temperiert. Durch die Einstellungen der Boden- und Deckeltemperaturen und des Druckes in der Kammer wird ein übersättigter Dampf in der Kammer erzeugt, bis sich aus dem übersättigten Dampf die ersten Tropfen bilden.

Es gibt prinzipiell zwei Möglichkeiten Messungen in der Kammer durchzuführen.
Entweder können die sogenannten Isothermen gemessen werden. Dabei misst man die Tropfenrate als Funktion der Übersättigung in der Kammer bei

konstant gehaltener Temperatur *(T_{max})* in der Höhe der Kammer, wo die Tropfensbildungsrate maximal ist.
Oder man misst die Übersättigung als Funktion der Temperatur bei konstanter Tropfenrate. Dabei werden die Kammerbedingungen variiert und die Übersättigungen durch Anpassung von Boden- oder Deckeltemperatur so eingestellt, dass die Rate konstant bleibt.

4.4.1. Messungen der Isothermen

Es wird eine Übersättigung des Cäsiumdampfes in der Kammer eingestellt, so dass sich erste Tropfen bilden. Die dazu gehörigen Kammerbedingungen werden gemessen: Tropfenrate *(J)*, die beiden Plattentemperaturen *(T_u, T_o)* und der Gesamtdruck in der Kammer*(P_t)*.

Die Auswertung wird mit dem für diesen Zweck entwickelten Computerprogramm[26,27] durchgeführt.
Dadurch ergeben sich die Temperatur *(T)*, Übersättigung *(S)*, und Tropfenrate *(J(h))* jeweils als Funktionen der Höhe *(h)* der Kammer, wie bereits in Abbildung 5 dargestellt wurde. Es wurde bereits oben erwähnt, dass die Tropfenrate eine ein Maximum durchlaufende Funktion ist. Die zu diesem Maximum gehörende Temperatur wird T_{max} genannt. Um die nächste Tropfenrate bei konstant gehaltener T_{max} zu bestimmen, geht man folgendermaßen vor:

Man nimmt zunächst an, dass die Temperatur in der Kammer linear von der Höhe der Kammer abhängt.
Man ändert beide Plattentemperaturen (T_{u1} T_{u2}, T_{o1} T_{o2}, Abbildung 20), so dass die berechnete T_{max}, unter der Annahme der Linearität, konstant bleibt.

Dabei ändern sich die Übersättigung und die Tropfenrate. Man bestimmt wieder J, T_u, T_o, P_g. Die exakte Auswertung ergibt eine neue T_{max} (T_{max}´). Weil der Temperaturverlauf in der Kammer nicht linear ist, ergibt die Berechnung, dass T_{max}´ nicht genau mit T_{max} übereinstimmt. Die Abweichung kann durch die Änderung der Plattentemperaturen weiter korrigiert werden, bis
T_{max}´ = T_{max} erreicht ist.

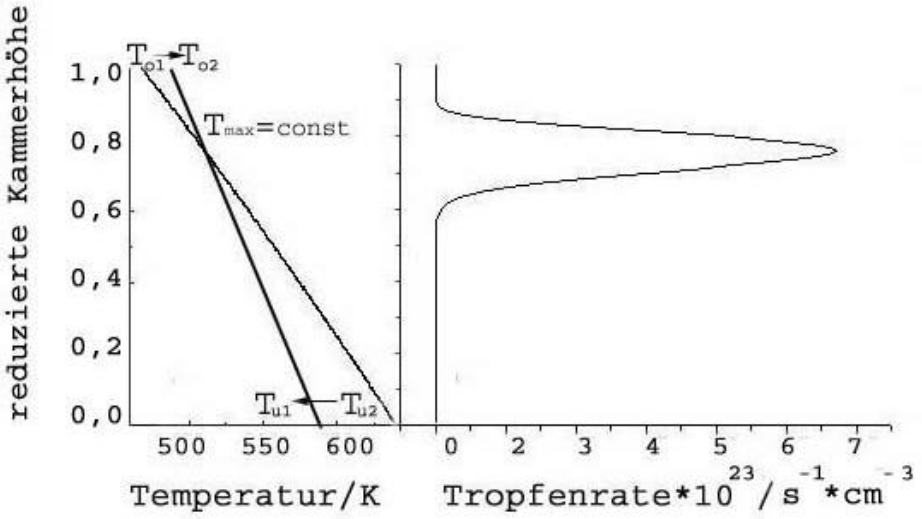


Abbildung 20. Schematische Darstellung der Temperaturänderung bei den isothermen Messungen.

Die oben beschriebenen Messungen nennen sich isotherme Messungen. Aus ihren Werten ergibt sich die Abhängigkeit der Tropfenrate von der Übersättigung bei konstant gehaltener Temperatur des Maximums der Tropfenbildungsrate (T_{max}). Die isothermen Messungen wurden für verschiedene Temperaturen (T_{max}) durchgeführt. Die isothermen Messungen enthalten alle für das Kondensationsverhalten relevanten Daten, nämlich die Abhängigkeit der Rate von der Übersättigung und der Temperatur. Daraus lassen sich leicht die weiteren Informationen ableiten, wie z.B. Abhängigkeit der Übersättigung von der Temperatur bei konstanter Rate oder Abhängigkeit der Rate von der Temperatur bei konstanter Übersättigung.

Aus der Steigung der Isothermen kann man noch die Größe des kritischen Keimes für verschiedene Temperaturen ermitteln, wenn man das sogenannte „nucleation theorem“ benutzt. Der Nachteil der isothermen Messungen besteht darin, dass sie sehr zeitaufwendig sind. Wenn wie in der vorliegenden Arbeit noch zusätzliche Parameter, nämlich der Einfluss des Lichts und die Abhängigkeit von der Intensität hinzukommen, lassen sich diese Messungen nicht mehr über den gesamten Bereich vollständig durchführen. Durch die hohe Reaktivität des Cäsiums ist trotz sorgfältigster Vorbereitungen die Betriebsdauer der Kammer begrenzt. Insbesondere die Saphirfenster werden nach einiger Zeit trübe und eine Beobachtung des Kammerinneren bzw. das Zählen der Tropfen ist dann nicht mehr möglich. Deshalb können nicht die vollständigen Isothermen-Messungen durchgeführt werden.

Stattdessen werden z.B. die Werte für die Temperaturabhängigkeit der kritischen Übersättigung oft nicht aus isothermen Messungen entnommen, sondern direkt gemessen.

4.4.2. Messungen der kritischen Übersättigung in Abhängigkeit von der Temperatur

Bei diesen Messungen hält man zunächst eine der beiden Plattentemperaturen konstant und variiert die andere, bis die Tropfenrate ihren konstanten Wert (z.B. 1 Tropfen/s cm^2) erreicht. Die Auswertung mit Hilfe des Programms ergibt die Temperatur $T_{max\ 1}$) und die dazugehörige Übersättigung S_1 bei der entsprechenden, konstant gehaltenen Tropfenrate J. Um ein weiteres Wertepaar zu bekommen, werden zunächst beide Plattentemperaturen geändert und anschließend wie oben verfahren, um wieder die konstante Rate zu bekommen.
Auf diese Weise kann die Temperaturabhängigkeit für die kritische Übersättigung der homogenen Kondensation direkt gemessen werden, ohne über den zeitaufwendigen Weg der isothermen Messungen zu gehen.

5. Messergebnisse und Auswertung

Zur Messung des Kondensationsverhaltens müssen die Parameter Übersättigung, Tropfenrate und Temperatur gemessen werden, die über Gl.7 verknüpft sind. Dabei sind verschiedene Methoden möglich. Die vollständige Information über die homogene Kondensation erhält man, wenn die Tropfenrate in Abhängigkeit von der Übersättigung bei verschiedenen (konstanten) Temperaturen gemessen wird (isotherme Messungen s. Abschnitt 4.1.). Dieses Verfahren ist zeitlich sehr aufwendig und kann daher nur für begrenzte Bereiche der drei Größen durchgeführt werden.

5.1. Homogene Kondensation

5.1.1. Messungen der Isothermen

Da die Untersuchung der homogenen Kondensation bereits Gegenstand vorhergehender Arbeiten[26,27] war, wurden die isothermen Messungen nur für einige Temperaturen durchgeführt. Sie dienten der Kontrolle der Funktion der Kammer, und gleichzeitig sind sie durch Vergleich mit den früheren Messungen ein Maß für die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.
Diese Messungen sind in Abbildung 21 dargestellt.

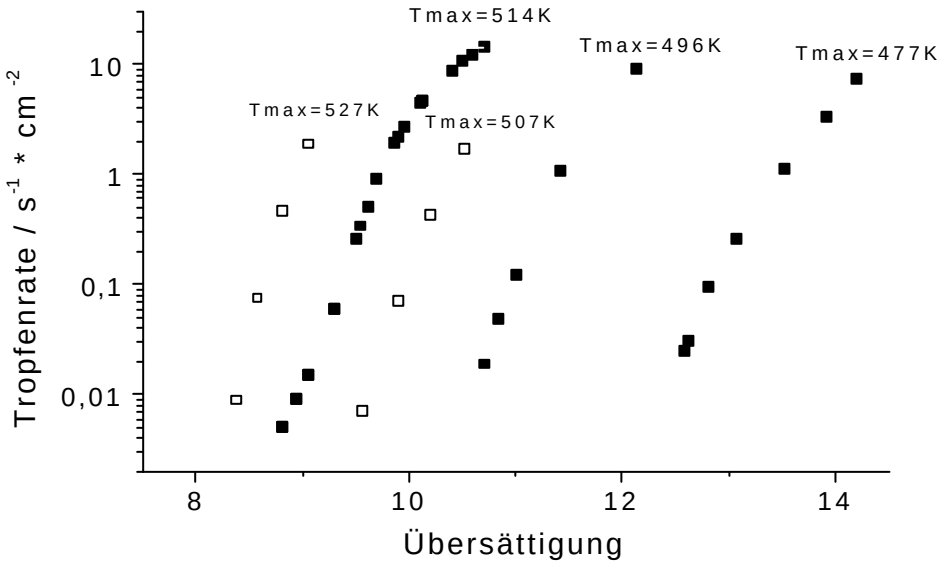


Abbildung 21. Tropfenrate als Funktion der Übersättigung. geschlossene Symbole: Ergebnisse der vorliegenden Arbeit. geöffnete Symbole: aus der Literatur[26] bekannte Daten.

Die Abbildung zeigt drei in dieser Arbeit gemessene Isothermen im Vergleich mit früheren Messungen (Beiersdorf[26]). Dadurch wird der bisherige Messbereich für Isothermen zu kleineren Temperaturen bis 477 K erweitert.

5.1.2. Messungen der kritischen Übersättigung

Die experimentelle Durchführung der Messungen ist bereits in Abschnitt 4.2. beschrieben. Die Bedingungen in der Kammer wurden immer derart gewählt, dass die im Experiment pro cm^2 und s gemessene Rate einen Tropfen betrug.

Diese in Abbildung 22 dargestellten Messergebnisse stimmen ebenfalls gut mit den vorangegangenen Messungen von Beiersdorf[26] überein und sind Ausgangspunkt für die Experimente mit Licht.

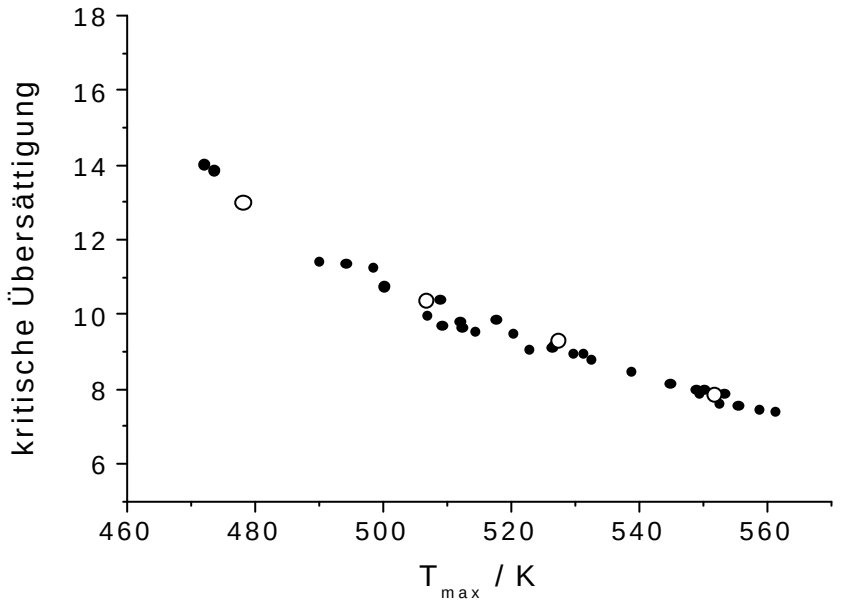


Abbildung 22. Temperaturabhängigkeit der kritischen Übersättigung ($J=1Tr*s^{-1}cm^{-2}$) des Cäsiumdampfes.
Geöffnete Symbole: Messungen aus dieser Arbeit
Geschlossene Symbole: Messungen von Beiersdorf[26].

Neben den direkt gemessenen kritischen Übersättigungen sind auch Punkte verwendet worden, die sich aus den isothermen Messungen der Abb. 20 ergeben. Die Darstellung veranschaulicht noch einmal die hervorragende Reproduzierbarkeit der Messungen.

Begrenzung des Messbereichs

Durch das Arbeitsprinzip der Kammer wird der Messbereich beschränkt. Voraussetzung ist ein stabiles Dichtegefälle von unten nach oben, damit Konvektion in der Kammer unterdrückt wird. Das wird dadurch erreicht, dass die Dichte von Dampf + Trägergas am Boden der Kammer größer ist als im oberen Teil, d.h. man kann nur bei bestimmten Verhältnissen der Partialdrucke der beiden Gase messen. Wenn mit abnehmender Bodentemperatur der Partialdruck des Dampfes abnimmt, muss entsprechend auch der Trägergasdruck reduziert werden. Mit abnehmendem Gesamtdruck steigt aber der Einfluss phoretischer Kräfte auf die gebildeten Tropfen. Dabei handelt es sich um Kräfte, die aufgrund von Temperatur- und Konzentrationsgradienten auf die Tropfen wirken und die entgegengesetzt der Schwerkraft gerichtet sind. Dadurch werden die Tropfen in Richtung Deckelplatte getrieben und ein Zählen ist nicht mehr möglich.
Dabei handelt es sich um ein prinzipielles Problem der Diffusionsnebelkammer, das nur dadurch umgangen werden kann, dass man durch Umkehrung des Temperaturgefälles (oben heiß und unten kalt) auch die Diffusionsrichtung des Dampfes umkehrt (abwärts betriebene Diffusionsnebelkammer). Diese Methode und die Ergebnisse sind ausführlich in einer vorhergehenden Arbeiten beschrieben (Rudek et al[34]).
Zu höheren Temperaturen wird die Messung dadurch beschränkt, dass das Licht des Laserstrahls durch die zunehmende Absorption des Cäsiumdampfes immer mehr abgeschwächt wird und dadurch eine quantitative Zählung der Tropfen nicht mehr möglich ist. Mit zunehmender Temperatur wird die Absorption des Dampfes so stark, dass vom sichtbaren Licht zunächst nur noch ein geringer grüner Anteil überhaupt durchgelassen wird, bis bei noch höheren Temperaturen (etwa ab 600 K) das Kammerinnere völlig schwarz erscheint.

5.2. Lichtinduzierte Kondensation

Soll wie in der vorliegenden Arbeit noch der Einfluss von Strahlung auf das Kondensationsverhalten untersucht werden, muss, um die vollständige Information zu erhalten, als vierter Parameter noch die Lichtintensität variiert werden und der fünfte Parameter ist dann die Wellenlängen- bzw. die Photonenergieabhängigkeit der Rate, die zusammen mit der Intensitätsabhängigkeit Aufschluss über die Mechanismen photoinduzierter Kondensation geben können.

Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Rate von der Intensität und Energie des Lichts (Abschnitt 5.5) müssen vollständige Isothermen bei verschiedenen Lichtintensitäten und verschiedenen Wellenlängen gemessen werden. Das erfordert extrem zeitaufwendige Messungen, wie schon im Abschnitt 4.1. beschrieben.
Es ist daher erforderlich eine Auswahl an Messparametern zu treffen, die ein Höchstmaß an Information über die lichtinduzierte Kondensation liefern.
Da die vorliegenden Messungen der erste Versuch überhaupt sind, lichtinduzierte Kondensation quantitativ als Funktion der oben beschriebenen Parameter zu untersuchen, wurde der Schwerpunkt auf die folgenden Punkte gelegt:

- Temperaturabhängigkeit der lichtinduzierten Kondensation bei konstanter Rate, konstanter Lichtintensität und konstanter Energie (d.h. Bestimmung der kritischen Übersättigung als Funktion der Temperatur mit und ohne Licht)

- Bestimmung der Wellenlängenabhängigkeit der Rate bei verschiedenen konstanten Übersättigungen und konstanten Bestrahlungsbedingungen

- Messung einiger Isothermen bei verschiedenen Temperaturen und Lichtintensitäten und konstanter Energie

5.2.1. Temperaturabhängigkeit der lichtinduzierten Kondensation bei konstanter Rate

Die Messungen wurden in gleiche Weise durchgeführt wie sie schon bei der homogenen Kondensation beschrieben wurde. Die Bestrahlungsbedingungen waren:

Wellenlänge: 320 nm
Spaltbreite Monochromator: 0,5 mm (daraus resultiert eine Bandbreite bei dieser Wellenlänge von $\Delta\lambda = 4{,}9$ nm)

Im übrigen wurde die schon oben beschriebene Anordnung verwendet.
Die Ergebnisse sind in Abbildung 23 zusammengefasst.

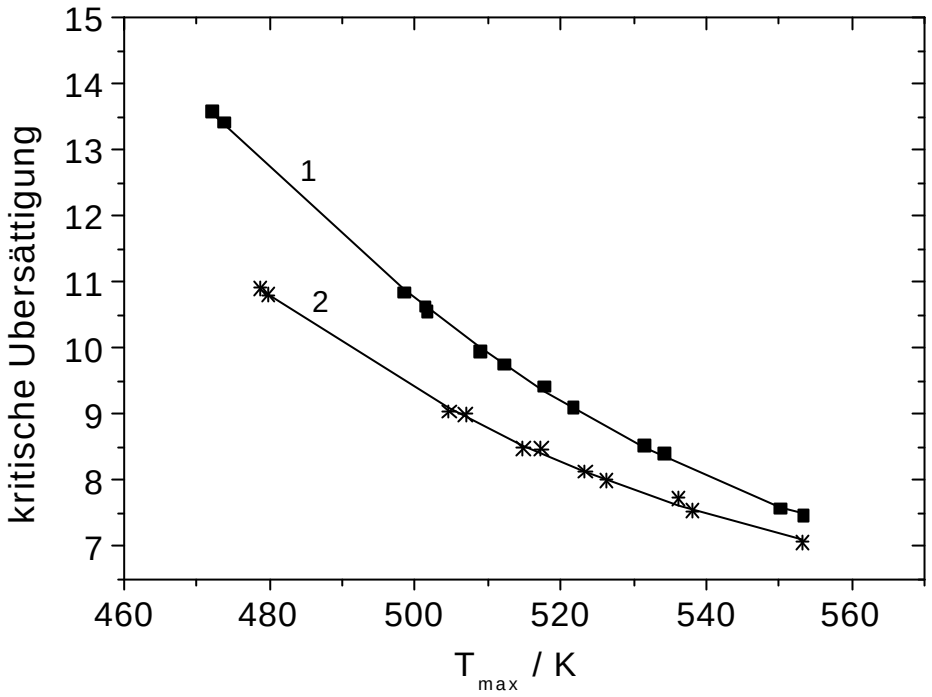


Abbildung 23.
Kurve 1: entspricht der Kurve aus der Abbildung 20
Kurve2: Temperaturabhängigkeit der kritischen Übersättigung des Cäsiumdampfes bei Einwirkung von Licht.

Die lichtinduzierte Kondensation zeigt absolut eine geringere Temperaturabhängigkeit als die homogene Kondensation, im Vergleich mit dieser wird aber der Einfluss des Lichts mit abnehmender Temperatur immer stärker. Während bei den hohen Temperaturen die kritische Übersättigung nur um etwa 7 % reduziert wird, sind es bei den kleinsten gemessenen Temperaturen bereits 22 %.

5.2.2. Bestimmung der Wellenlängenabhängigkeit der Rate

Die Abbildung 24 stellt die Ergebnisse der Messungen der Wellenlängenabhängigkeit der Tropfenrate (Ratenspektren) bei drei unterschiedlichen Kammerbedingungen dar.

Die Beschreibung der Durchführung der spektroskopischen Messungen findet sich in den Abschnitten 2.6.1. – 2.6.4.

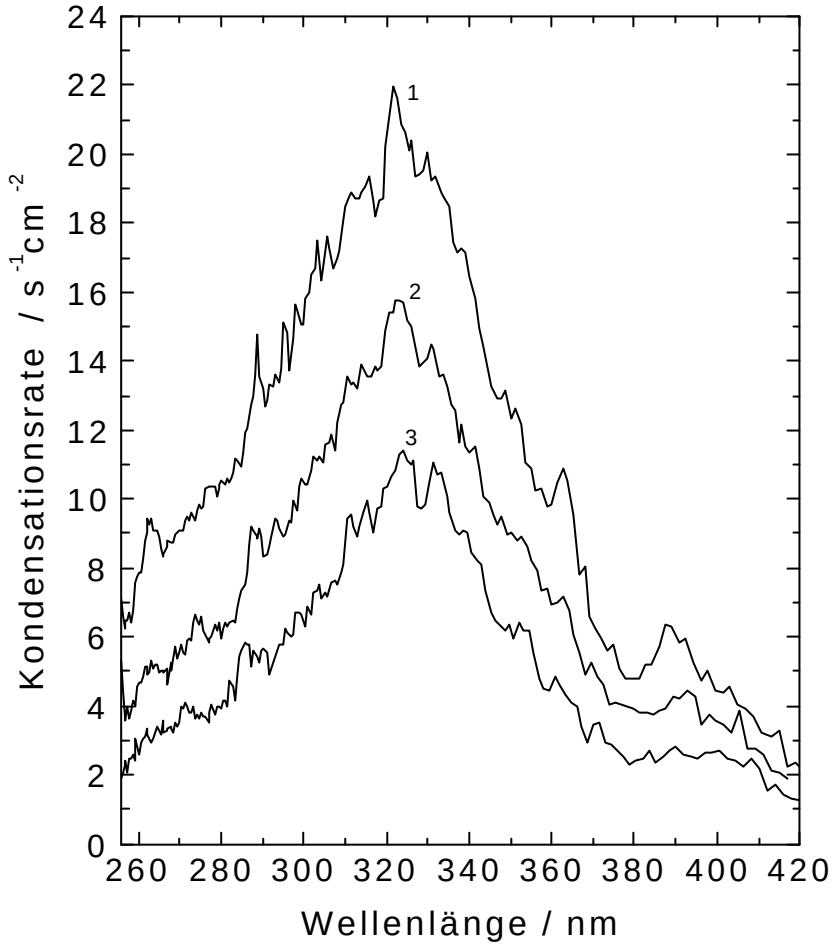


Abbildung 24.
Wellenlängenabhängigkeit der lichtinduzierten Kondensationsrate für drei verschiedene Bedingungen in der Kammer für eine Spaltbreite des Monochromators von 0,3 mm.
Kurve 1: T_{max} = 472 K; S= 14,1; Monomeren und Dimeren Partialdrucke: P_1=137 Pa bzw. P_2=6,7 Pa.
Kurve 2: T_{max} = 498 K; S= 10.9; Monomeren und Dimeren Partialdrucke: P_1=293 Pa bzw. P_2=16 Pa.
Kurve 3: T_{max} = 527 K; S= 8,5; Monomeren und Dimeren Partialdrucke: P_1=595 Pa bzw. P_2=35 Pa

Die in Abbildung 24 aufgeführten Kurven sind das Ergebnis einer Mittelung von 15-20 Messungen, wie bereits in Abschnitt 2.6.2. beschrieben. Die Kammerbedingungen, - Temperatur *T* und Übersättigung *S* -, sind für das Maximum der Kondensationsrate angegeben (siehe Abschnitt 2.1., Abbildung 5). Sie wurden immer derart gewählt, dass die im Experiment pro cm^2 und s gemessene Tropfenzahl ohne Licht einen Tropfen betrug. Die Messweise wurde bereits in den Abschnitten 2.5. und 2.6.2. erläutert.

Alle 3 Spektren zeigen deutliche und reproduzierbare Strukturen im gesamten untersuchten Wellenlängenbereich. Diese Strukturen treten um so klarer hervor je mehr Spektren gemittelt werden. Als Vergleich sollte auch Abb. 11 herangezogen werden, in der die Tropfenraten als Funktion der Wellenlänge nach 1-maligem und 11-maligem Durchlauf gezeigt sind. Der Vergleich macht deutlich, dass der prinzipielle Verlauf der Kurve über ein Maximum schon im Einzelspektrum zu sehen ist, Strukturen aber erst nach Mittelung über viele Einzelspektren sichtbar werden.
Das Maximum der Kurven bei etwa 320 nm erklärt sich durch die Überlagerung mehrerer Effekte, wie sie z.T. schon im Abschnitt 2.6.5. (Bestimmung der relativen Intensität) beschrieben wurden. Im Wesentlichen sind es die zum UV hin stark abfallende Intensität der Lampe und das Verschwinden des Fotoeffekts zu großen Wellenlängen hin. Der Verlauf der Intensität kann unter der Voraussetzung korrigiert werden, dass man annimmt, die Zahl der durch Licht erzeugten Kondensationskeime sei proportional zur Intensität. Dann können die gemessenen Raten mit dem Faktor multipliziert werden, der in Abschnitt 2.6.5. ermittelt wurde.
Die korrigierten Kurven in relativen Einheiten finden sich in Abbildung 25.

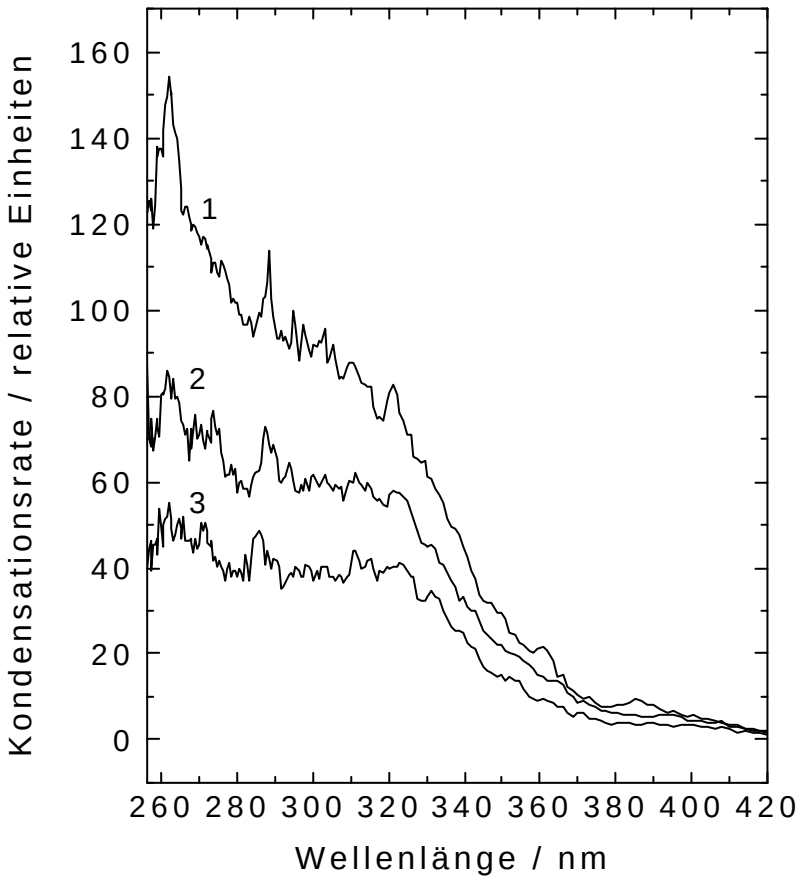


Abbildung 25. Korrigierte Wellenlängenabhängigkeit der Tropfenrate für die lichtinduzierte Kondensation. Die experimentellen Bedingungen der Kurven 1, 2, 3 sind in Abbildung 24 gegeben.

Der Verlauf der Kurven ändert sich deutlich gegenüber den nichtkorrigierten Kurven. Man beobachtet ein hohes, fast konstantes Niveau der Rate vom UV bis etwa zur Ionisierungsenergie der Cs-Atom bei 318 nm. Der anschließende Abfall der Kurve zu langen Wellen hin wird durch die Korrektur nur wenig verändert. Da in diesem Bereich die Strukturen in Abb. 25 nicht klar hervortreten, wurde für diesen Bereich die Messung mit höherer Auflösung des Monochromators wiederholt.
Die Spaltbreite des Monochromators wurde mit 0,1 mm gewählt, so dass die Auflösung im Spektrum für die Wellenlänge von ca. λ=320 nm $\Delta\lambda$=0,9 nm, für die Wellenlänge von ca. λ=360 nm $\Delta\lambda$=1,4 nm und für die Wellenlänge von ca. λ=390 nm $\Delta\lambda$=2,0nm betrug.
Abbildung 26 stellt das Ergebnisse der Messung dar.

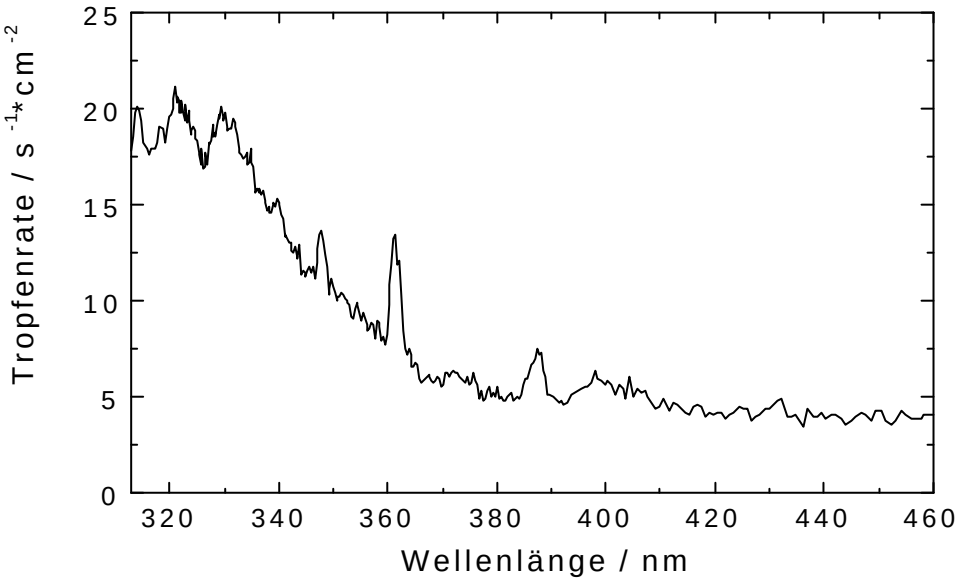


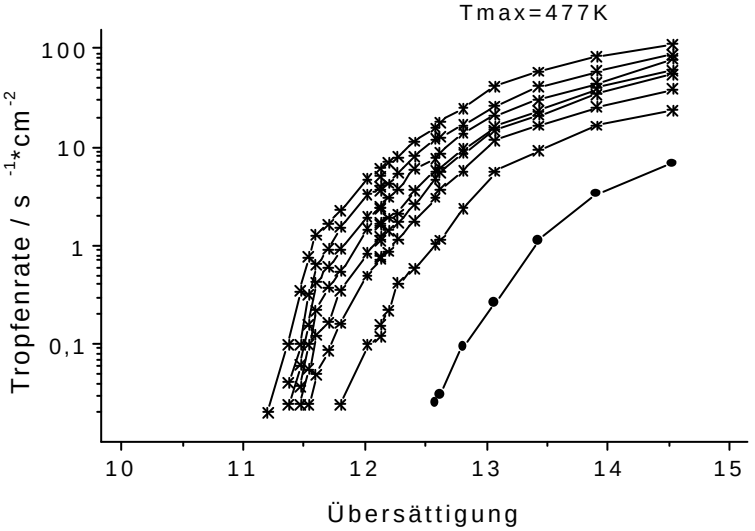
Abbildung 26 .
Wellenlängenabhängigkeit der Kondensationsrate für T_{max} = 472 K und S= 14,1. Die Monomeren und Dimeren Partialdrucke sind P_1=137 Pa bzw. P_2=6,7 Pa.
Die Spaltbreite des Monochromator war 0,1 mm. Es wurde über 30 Spektren gemittelt.

Dieses Spektrum wurde durch Mittelung über 30 Einzelspektren erhalten. In Kombination mit der höheren Auflösung wird deutlich, welche feinen, scharfen Strukturen mit dieser Methode noch sichtbar gemacht werden können. Allerdings muss auch hier wieder betont werden, dass eine höhere Genauigkeit nur mit sehr viel größerem Zeitaufwand möglich ist.
Zur Interpretation dieser Strukturen kann der Vergleich mit den Absorptionsspektren des gesättigten bzw. ungesättigten Cs-Dampfs herangezogen werden. Das erfolgt in Abschnitt 6.

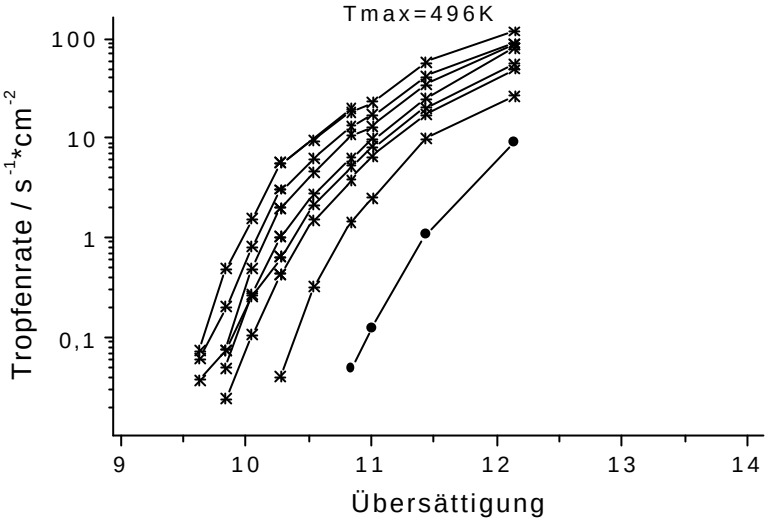
5.2.3. Messung einiger Isothermen bei verschiedenen Temperaturen und Lichtintensitäten

Neben der Wellenlänge hat die Intensität einen entscheidenden Einfluss auf die Zahl der durch Licht gebildeten Tropfen. Dieser Einfluss wird durch Messung von Isothermen bei konstant gehaltenem Wellenlängenbereich und verschiedenen Intensitäten bestimmt. Dazu bestrahlt man die Kammer mit dem Licht der Xe – Lampe (ohne Monochromator) und variiert die Lichtintensität durch vorgeschaltete Graufilter definierter Abschwächung. Diese Filter haben eine wellenlängenunabhängige Absorption vom UV bis ins nahe IR.

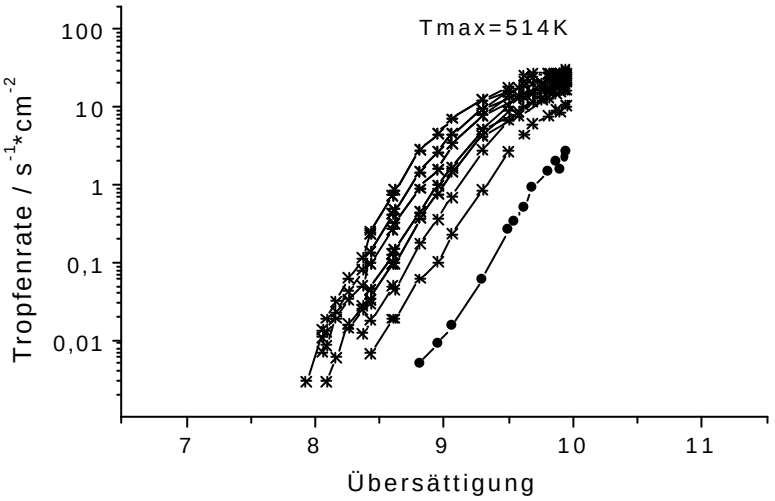
Abbildung 27 zeigt die Tropfenrate für konstante T_{max} als Funktion der Übersättigung bei relativen Lichtintensitäten von: 0 % (ohne Licht) 0,03 %, 1 %, 3 %, 10 %, 30 % und 100 % (ohne Filter).



27 a.



27 b.



27 c.

Abbildung 27 a,b,c. Tropfenrate als Funktion der Übersättigung bei verschiedenen Temperaturen und Lichtintensitäten. Die geschlossenen Symbole zeigen die Ergebnisse der Messungen ohne Licht (sie entsprechen den Isothermen aus Abb. 19). Die anderen Kurven zeigen jeweils die Messungen mit Licht zunehmender Intensität (siehe Text).

Die Messungen der Isothermen wurden für 3 verschiedene Temperaturen des Maximums der Tropfenbildungsrate durchgeführt, nämlich für: T_{max} = 477 K, 496 K und 514 K.

Diesen Messreihen lassen sich alle Informationen entnehmen, die das lichtinduzierte Kondensationsverhalten charakterisieren. Man erhält die verschiedenen Abhängigkeiten durch Kreuzauftragungen aus den Abbildungen 27 a – c.

Abbildung 28 stellt die kritische Übersättigung als Funktion der Lichtintensität für 5 verschiedene T_{max} dar. Sie wurde durch eine Kreuzauftragung aus den Abbildungen 27 a – c sowie durch ergänzende direkte Messungen der kritischen Übersättigung als Funktion der Lichtintensität erhalten.

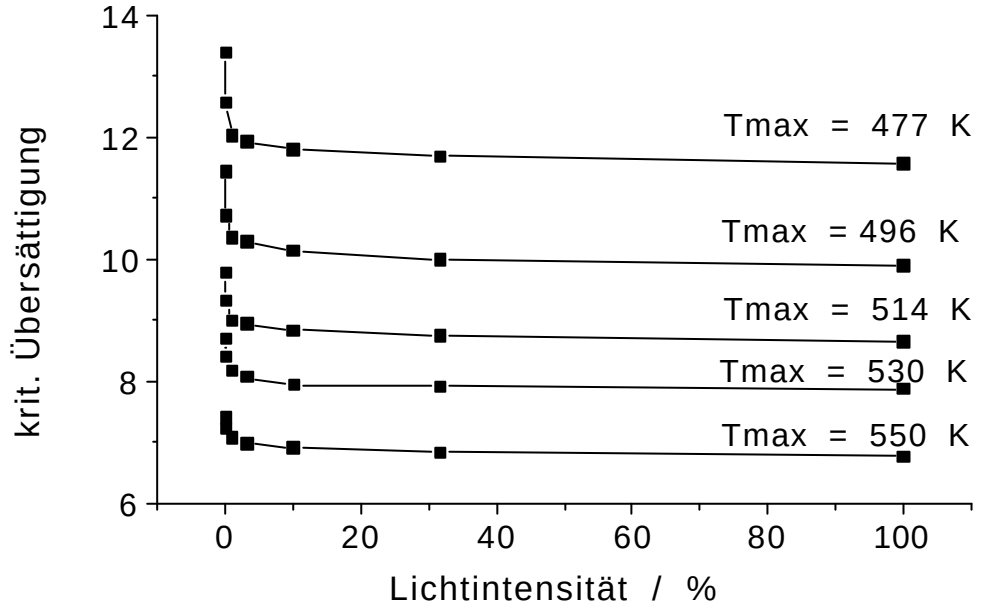
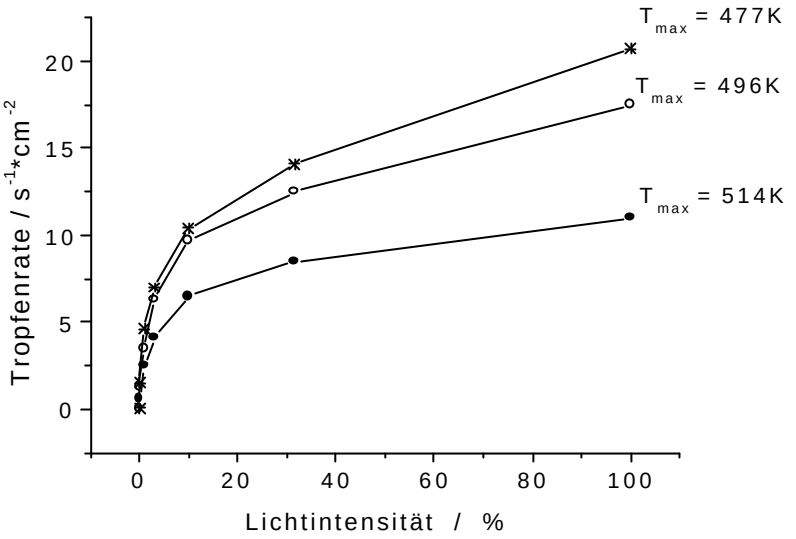
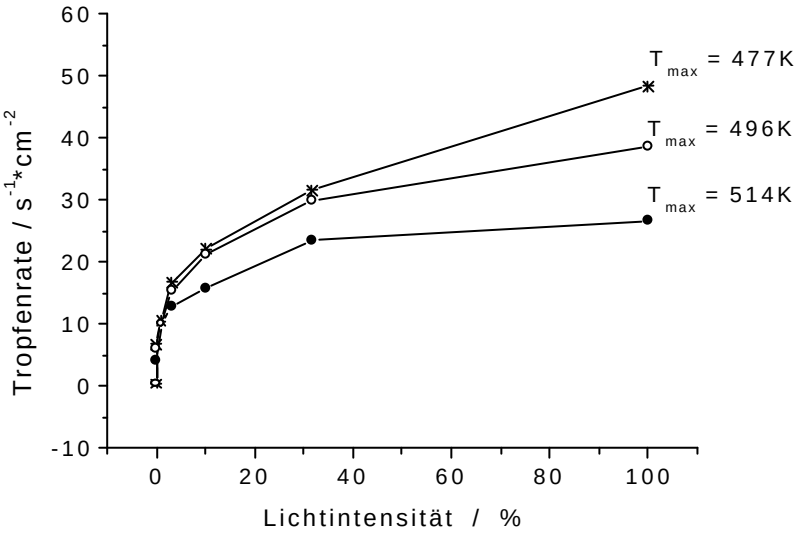


Abbildung 28.
Kritische Übersättigung, als Funktion der Lichtintensitäten bei 5 verschiedenen Temperaturen T_{max}.



29 a.



29 b.

Abbildung 29a, b. Abhängigkeit der Kondensationsrate von der Lichtintensität für zwei unterschiedliche homogene Raten (ohne Licht) und verschiedene T_{max}

Auch Abbildung 29 wurde durch Kreuzauftragung aus den Abbildungen 27 a – c erhalten. Bei verschiedenen Übersättigungen entsprechend den homogenen Raten ohne Licht von 0,05 und 0,5 Tr. pro s cm² wurden die Werte für die Rate und die Intensität abgelesen.

6. Diskussion

Während für die homogene Kondensation die 3 Parameter Temperatur, Übersättigung und Rate zur vollständigen Charakterisierung des Kondensationsverhaltens einer Substanz bestimmt werden müssen, sind es bei der durch Licht hervorgerufenen Kondensation noch zwei weitere Größen, nämlich Wellenlänge und Intensität des Lichts, deren Einfluss zusätzlich gemessen werden muss.
Für Cäsium war es in der vorliegenden Arbeit zum ersten Mal möglich alle Parameter für eine Substanz zumindest in Teilbereichen zu bestimmen.
Daraus lassen sich Folgerungen bezüglich des Mechanismus der lichtinduzierten Kondensation (ionen- oder photoinduziert) ziehen und diese sind ausreichend für einen erstmaligen Vergleich des klassischen Ansatzes der Theorie der ioneninduzierten Kondensation mit experimentellen Ergebnissen.

Die Diskussion gliedert sich in folgende Abschnitte:
Zunächst ein kurzer Rückblick zur homogenen Kondensation und dem Vergleich mit der klassischen Theorie. Dann folgen Überlegungen zum Mechanismus der bei Cäsium beobachteten lichtinduzierten Kondensation durch Vergleich der in dieser Arbeit gemessenen Ratenspektren mit Absorptionsmessungen aus der Literatur. Den nächsten Schwerpunkt bildet die Diskussion des klassischen Modells der ioneninduzierten Kondensation und die Schlussfolgerungen für das Experiment. Inwieweit Übereinstimmung zwischen dem theoretischen Ansatz und den Experimenten besteht wird, im letzten Teil dargelegt.

6. 1. Vergleich der Experimente zur homogenen Kondensation mit der klassischen Theorie

Dieser Vergleich war schon Gegenstand früherer Arbeiten [26,27,34].
Der Hintergrund ist die Frage, ob sich Metalle grundsätzlich in ihrem Kondensationsverhalten von Nichtmetallen unterscheiden, denn mit der Bildung eines Tropfens aus der Gasphase ist während des Aufbaus dieses Tropfens aus den nichtmetallischen, isolierten Gasatomen der Übergang zum Metall verbunden, wenn der Tropfen hinreichend groß geworden ist. Für einen kritischen Keim in einem Metalldampf, der auf Grund seiner Größe noch nicht die vollständigen metallischen Eigenschaften besitzt, würde man andere thermophysikalische Eigenschaften erwarten als sie das „bulk“ – Metall besitzt und damit auch ein anderes Kondensationsverhalten. D. h. die Kapillaritätsnäherung, die die Annahme macht, dass die makroskopischen Eigenschaften Oberflächenspannung und Dichte zur Beschreibung der

Eigenschaften des kritischen Keims verwendet werden können, ist dann nicht mehr gültig.

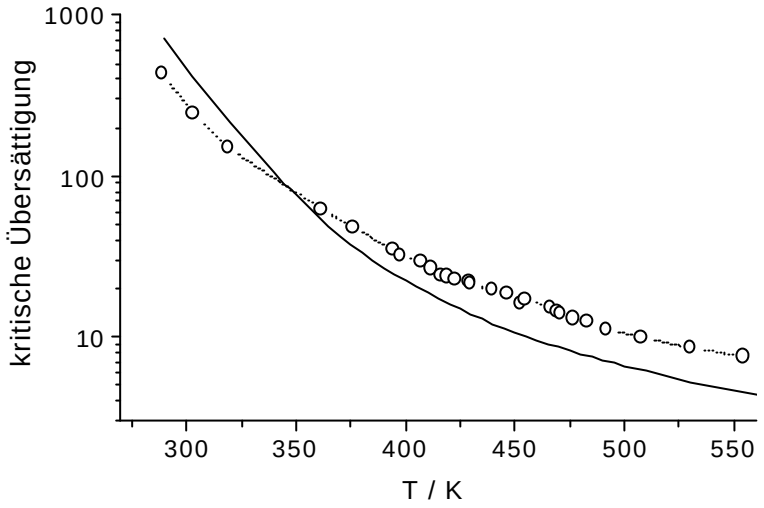


Abbildung 30. Temperaturabhängigkeit der kritischen Übersättigung[34].

Die Größe des kritischen Keims wird im Falle der kritischen Übersättigung durch die Kondensationstemperatur bestimmt. Betrachtet man den insgesamt für Cäsium gemessenen Bereich (Abb. 30) und verwendet die Kelvin-Gleichung, ergibt sich folgendes Bild für den Zusammenhang zwischen Größe des kritischen Keims, der Übersättigung und der Temperatur (Abb. 31).

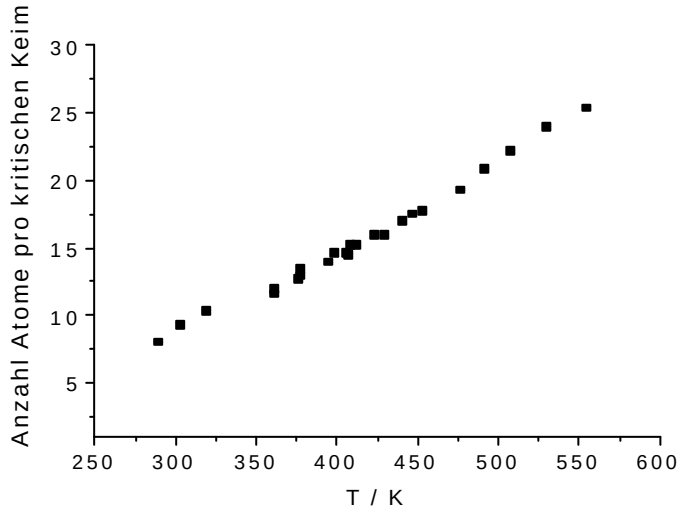


Abbildung 31. Kritische Keimgroße, als Funktion der Temperatur.

Die Gültigkeit der Kelvin-Gleichung vorausgesetzt kommt man bei den tiefsten gemessenen Temperaturen und kleinsten Keimen (etwa T = 350 K, n = 7) in

eine Größenordnung bei der vollständig metallisches Verhalten für die Keime nicht mehr zu erwarten ist. Bei einem scharfen größenabhängigen Wechsel der Eigenschaften des Keims sollte sich auch der Verlauf der Kurve in Abb. 30 ändern.
Verläuft der Wechsel aber allmählich, wie man es für Cäsiumcluster in Molekularstrahlexperimenten gefunden hat [32], wird sich auch der Verlauf der Kurve kontinuierlich ändern und nur bei einer genauen Kenntnis der theoretischen Abhängigkeit könnte dann durch Vergleich mit dem Experiment eine Abweichung festgestellt werden. Diese ist allerdings nicht mit der erforderlichen Genauigkeit bekannt. Abbildung 30 zeigt, dass die theoretische Temperaturabhängigkeit entsprechend der klassischen Theorie mit deutlich anderer Steigung verläuft als das Experiment und dass sich die Kurven bei etwa 350 K sogar schneiden. Offensichtlich gibt die klassische Theorie (aber auch alle anderen theoretischen Ansätze) die Temperaturabhängigkeit nicht richtig wieder. Die Ursache liegt darin, dass alle Modelle von idealen Gasen ausgehen, d.h. sie vernachlässigen die anziehenden Wechselwirkungen zwischen den Atomen bzw. Molekülen. Diese bestimmen aber mit abnehmender Temperatur zunehmend das Verhalten des übersättigten Dampfes, wie das Beispiel für die Berechnung des Dimerenanteils im Cäsium veranschaulicht. Mit abnehmender Temperatur nimmt der Anteil an Dimeren wegen der ansteigenden Übersättigung stark zu (Abb. 16). Berücksichtigt man die anziehenden Wechselwirkungen, so wird die Clusterverteilung im übersättigten Dampf durch ein System von temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstanten (entsprechend der Reaktionsgleichung 16) gegeben sein und damit die Temperaturabhängigkeit der kritischen Übersättigung bestimmen.
Die Tatsache, dass sich Temperaturabhängigkeit und der Einfluss eines möglichen größenabhängigen Metall- Nichtmetallüberganges überlagern, erlaubt zur Zeit keine Aussage über einen eventuellen Einfluss.
Im Gegenteil muss man feststellen, das sich Metalle und molekulare Flüssigkeiten sehr ähnlich verhalten. Das wird im Bild 32 deutlich, in dem die Temperaturabhängigkeit der prozentualen Abweichung zwischen der Übersättigung - entsprechend der klassischen Theorie - und experimentellen Werten für eine Auswahl von Substanzen gezeigt ist. Der Temperaturmaßstab ist in Form von ΔT aufgetragen, wobei $\Delta T = 0$ für die Temperatur des Schnittpunkts der theoretischen und experimentellen Kurve der jeweiligen Substanz steht. Das Bild macht das einheitliche Verhalten aller Substanzen deutlich. Unterhalb der Schnittpunktstemperatur liegen die Werte der klassischen Theorie höher als die experimentellen und oberhalb kehrt sich das Verhalten um.

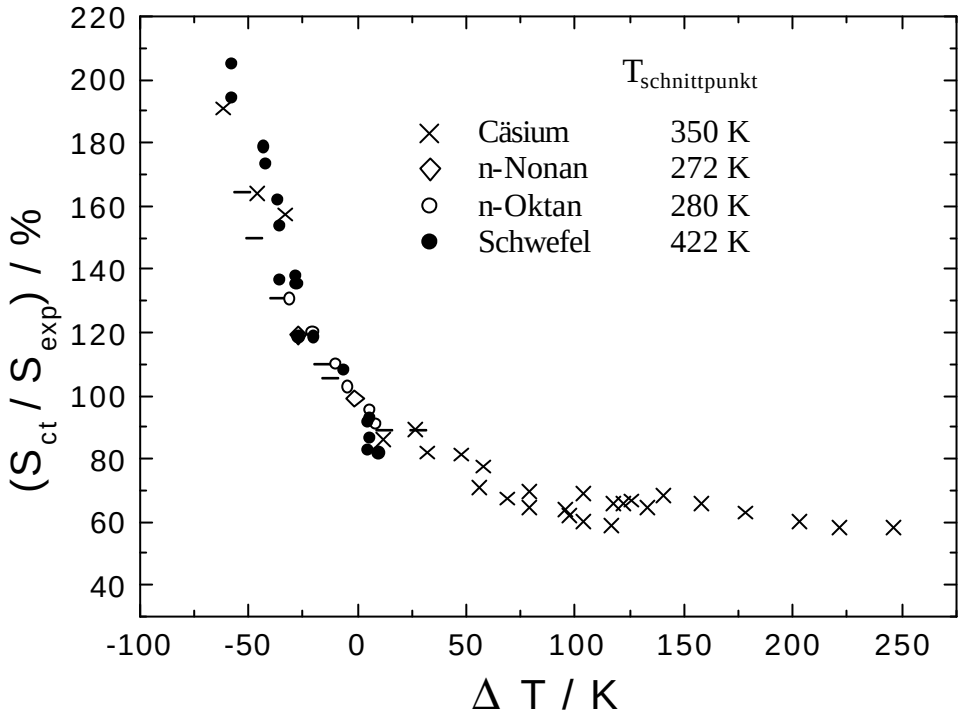


Abbildung 32. Temperaturabhängigkeit der prozentualen Abweichung zwischen der Übersättigung - entsprechend der klassischen Theorie - und experimentellen Werten

Selbst das kürzlich zum ersten Mal gemessene Kondensationsverhalten des Schwefels [35] zeigt einen entsprechenden Verlauf. Die Abbildung lässt vermuten, dass es nicht die Kapillaritätsnäherung ist, die ihre Gültigkeit verliert, sondern dass eine nicht berücksichtigte Temperaturabhängigkeit für die Abweichung verantwortlich ist.

6.2. Mechanismus der lichtinduzierten Kondensation des Cäsiums

Folgende Mechanismen werden für lichtinduzierte Kondensation in der Literatur diskutiert:

- ioneninduzierte Kondensation:

Das Licht erzeugt Ionen im übersättigten Dampf direkt oder durch Ionisation von Additiven. Speziell der letzte Fall wurde ausführlich in der Literatur untersucht[36]. Den ersten Fall beobachtet man in Form von Ionisation durch Höhenstrahlung bei Nebelkammeruntersuchungen (Wilson-Kammer[6]).

- photoinduzierte Kondensation:

Darunter soll die Kondensation durch elektronisch angeregte Atome oder Moleküle verstanden werden. Ein solcher Fall wurde für Quecksilberdampf nachgewiesen.

Die Feststellung, ob ioneninduzierte Kondensation vorliegt, kann in einer konventionellen Diffusionsnebelkammer leicht geprüft werden. Diese Kammern bestehen aus zwei Metallplatten für Boden und Deckel, die durch einen zylindrischen Glasring verbunden sind. Legt man zwischen Boden- und Deckelplatte ein elektrisches Feld an, wird die Kondensationsrate drastisch abgesenkt, weil die Ionen aus der Kondensationszone entfernt werden. Dieses Verfahren lässt sich bei Cäsium nicht anwenden, weil die Kammer aus Edelstahl bestehen muss und Boden und Deckel nicht gegeneinander elektrisch isoliert werden können. Daher ist man auf ein indirektes Verfahren angewiesen.
Man kann die aus der Literatur sehr gut bekannten Absorptionsspektren des Cäsiums mit den in dieser Arbeit gemessenen Ratenspektren vergleichen und daraus auf den Mechanismus der lichtinduzierten Kondensation schließen.

6.2.1. Absorptionsspektren des Cäsiums

In Abbildung 33 ist ein typisches Absorptionsspektrum des gesättigten Cäsiumdampfes abgebildet[37].

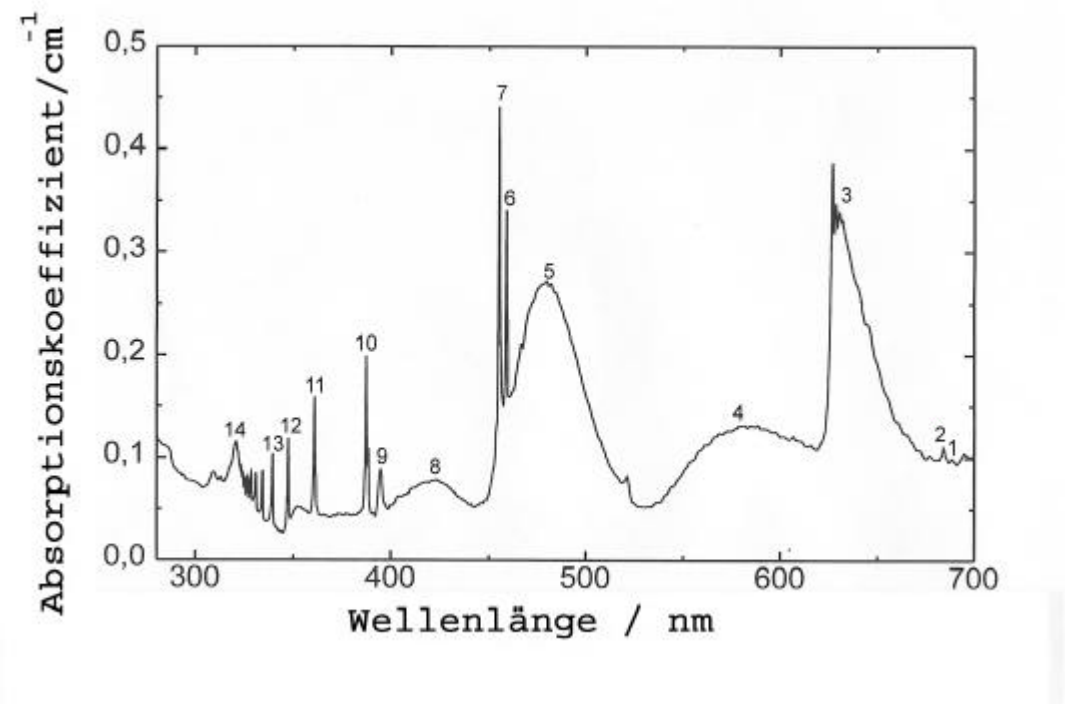


Abbildung 33. Wellenlängenabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten des gesättigten Cäsiumdampfes.

Die Schichtdicke der optischen Zelle betrug 3,5 cm, die Temperatur war 692 K und der dazu gehörige Dampfdruck 3800 kPa. Das Spektrum ist gekennzeichnet durch die Rydberg - Serie der Atomresonanzlinie, die in Richtung des Seriengrenzkontinuums konvergiert, sowie den relativ breiten Banden, die dem Cäsiumdimeren zugeordnet werden können.

Absorptionsspektrum des gesättigten Cäsiumdampfes bei T = 692 K, p = 3,8 kPa und einer Schichtlänge von 3,5 cm.
Die Zahlen an den Banden in Abb. 33 sind in der unten aufgeführten Tabelle zusammengefasst.

Nummer	Literatur	Wellenlänge / nm	Übergang
1	38	689,7	Quadrupolübergang Atom $6^2S_{1/2}$ $5^2D_{3/2}$
2	38	685,0	Quadrupolübergang Atom $6^2S_{1/2}$ $5^2D_{5/2}$
3	29,39	625	Molekül $C_1\Ï_U$ $X_1Ó_g^+$
4	29,39	580	Molekül $D^1Ó_U^+$ $X_1Ó_g^+$
5	40,41	480	Molekül $E^1Ï_U^+$ $X_1Ó_g^+$
6	42	459,3	Atom. $6^2S_{1/2}$ $7^2P_{1/2}$
7	42	455,5	Atom $6^2S_{1/2}$ $7^2P_{3/2}$
8	43	422	nicht zugeordneter Dimerenübergang
9	42	395	nicht zugeordnet, Atom?
10	42	388,9 / 387,6	Atom $6^2S_{1/2}$ $8^2P_{1/2,3/2}$
11	42	361,7 / 361,1	Atom $6^2S_{1/2}$ $9^2P_{1/2,3/2}$
12	42	348,0 / 347,8	Atom $6^2S_{1/2}$ $10^2P_{1/2,3/2}$
13	42	340,0 / 339,8	Atom $6^2S_{1/2}$ $11^2P_{1/2,3/2}$
/	42	334,8	Atom $6^2S_{1/2}$ $12^2P_{1/2,3/2}$
/	43	331,3	Atom $6^2S_{1/2}$ $13^2P_{1/2,3/2}$
/	42	328,9	Atom $6^2S_{1/2}$ $14^2P_{1/2,3/2}$
14	42	318	*Seriengrenzkontinuum*

Tabelle 2.
Zuordnung und Wellenlängen der gemessenen Banden aus Abb. 33 . Einige der höheren Serienglieder, die in der Abb. 33 nicht mehr bezeichnet sind, wurden hinzugefügt.

In der Absorption findet man bei Wellenlängen, die kleiner sind als die der Seriengrenze (318,4 nm) Strukturen, die auf die sog. Paarabsorptionsbanden zurückgeführt werden[43] . Ein solches Spektrum ist in Abb. 34 gezeigt.

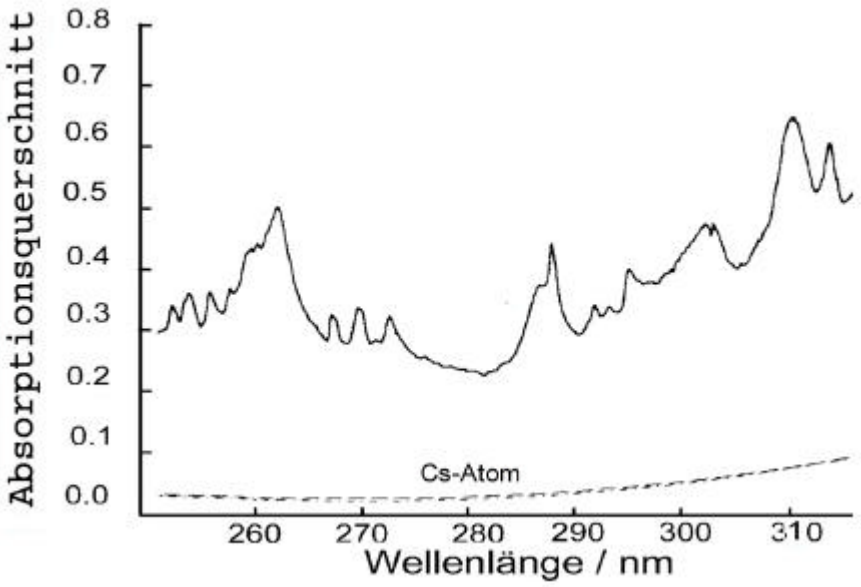


Abbildung 34. Durchgezogene Linie: Absorptionsquerschnitt (Absorptionskoeffizient / Teilchenzahldichte N_A) des Cäsiumdampfes [37] im gesättigten Dampf bei T=767 K.
Gestrichelte Kurve: von Weisheit[44] und Norcross[45] berechnete Photoionisierungsquerschnitte des Cäsiumatoms.

Die im UV – Bereich sichtbaren Strukturen wurden erstmals von Marr und Greek[46] beobachtet und der Photoionisierung der Cäsium-Dimere zugeordnet.
Später wurden in Arbeiten von Hotop und Niemax [43] diese Strukturen auf Paarabsorptionen zurückgeführt.
Beim Zusammenstoß von zwei Atomen A und B bildet sich kurzzeitig ein quasimolekularer Zustand. In diesem Zustand kann der Stoß-Komplex durch Bestrahlung angeregt werden (A B)*.
Der Prozess kann durch die folgende Gleichung beschrieben werden:

$$A + B + h\nu \quad (A\,B)^* \tag{51}$$

Die erforderliche Energie des Photons $h\nu$ bei diesem Prozess lässt sich durch die Energien der Atome im angeregten Zustand E_n^A und E_n^B und im Grundzustand E_0^A und E_0^B beschreiben:

$$h\nu = (E_n^A - E_0^A) + (E_n^B - E_0^B) \tag{52}$$

Die Anregungsenergien des Cäsiumatoms sind durch Absorptions- und Emissionsmessungen bekannt. Daraus lässt sich die Lage der Paarabsorptionsbanden berechnen[37].
Vergleicht man die gemessenen Strukturen mit den berechneten Paarabsorptionsbanden, so lässt sich zumindest im Wellenlängenbereich unterhalb von 305 nm eine qualitative Übereinstimmung feststellen, während zwischen dem Seriengrenzkontinuum 318,4 nm und 305 nm nach diesem Modell keine Banden zu erwarten sind. In diesem Bereich ordnet man die Banden der direkten Ionisation von Cäsiumdimeren zu.

Aus den angeregten Stoßkomplexen auf Grund der Paarabsorption können sich nach folgendem Schema Ionen und Elektronen bilden:

$$(AB)^* \rightarrow \begin{cases} AB^+ + e & \text{assoziative Ionisation} \\ A^+(B^+) + B(A) + e & \text{Penning Ionisation} \end{cases} \qquad (53)$$

Außerdem sind in Abb. 34 die Photionisationsquerschnitte für das Cäsiumatom gezeigt. Die gestrichelten Kurven geben die Berechnungen von Weisheit und Norcross wieder. Gemessen wurden sie u.a. von Marr und Creek.

6.2.2. Vergleich zwischen Absorption und Ratenspektrum für $\lambda < 330$ nm

In Abbildung 35 werden die aus der Literatur entnommenen Absorptionsspektren mit den in dieser Arbeit gemessenen Ratenspektren im Wellenlängenbereich unterhalb der Ionisierungsschwelle des Cäsiumdimeren (340 nm) verglichen.
Die Übereinstimmung der Strukturen in den wesentlichen Banden bei 264 nm und 288 nm ist eindeutig und auch die Absorptionsbande bei 310/314 nm reproduziert sich andeutungsweise im Ratenspektrum.
Daraus kann man schließen, dass die Ursache für das Ratenspektrum die Bildung von Ionen auf Grund der Lichteinstrahlung ist. Es liegt also in diesem Bereich oberhalb von 318,4 nm eindeutig ioneninduzierte Kondensation vor.

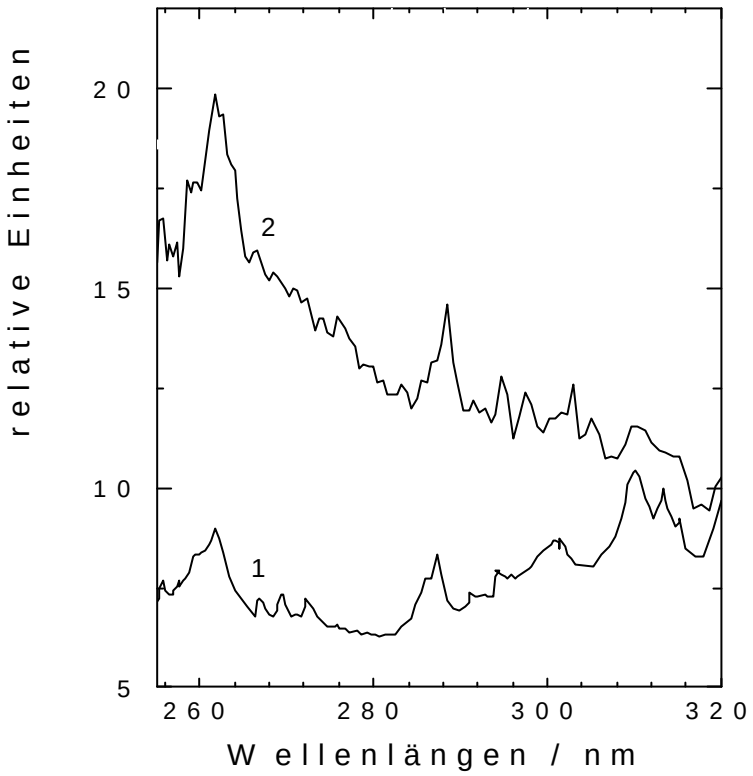


Abbildung 35. Die Kurve 2 steht für die von Müller[37] gemessene Wellenlängenabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts des gesättigten Cäsiumsdampfes.
Die Kurve 2 steht für die in der vorliegende Arbeit gemessene Wellenlängenabhängigkeit der Tropfenrate (Kurve 2 entspricht der Kurve 1 aus Abbildung 25).

Die hohe Basisrate der Kondensation in diesem Bereich (Abb. 25) wird durch die Ionisation der Atome hervorgerufen, die zwar einen deutlich kleineren Ionisationsquerschnitt als die Moleküle haben, dies aber durch ihre wesentlich größere Teilchenzahldichte ausgleichen. Zur Struktur der Ratenspektren tragen die Atome nicht bei (Abb. 34).

Molekularstrahlexperimente von Suemitsu und Samson [47] bestätigen ebenfalls, dass im Wellenlängenbereich unterhalb von 340 nm bei Lichteinstrahlung Ionen der Atome und Moleküle gebildet werden. Sie bestrahlten Cäsiumdampf in einem Molekularstrahl mit monochromatischem Licht und untersuchten die gebildeten Ionen in einem Flugzeitmassenspektrometer. Dadurch konnten sie die relativen Ionisationquerschnitte der Cäsiumatome und –moleküle bestimmen. Diese Methode kann allerdings bei den gebildeten Molekülionen

nicht unterscheiden, ob sie durch direkte Ionisation oder über Paarabsorption durch den in Gleichungen 51, 53 beschriebenen Mechanismus gebildet werden.

Beim Vergleich der Kurven des Absorptions- bzw. Ratenspektrum muss noch berücksichtigt werden, dass die Teilchenzahldichten der beiden Messungen sehr unterschiedlich sind. Im Kondensationsexperiment waren die Partialdrucke P_{Cs} = 137 Pa und P_{Cs2} = 6,7 Pa. Bei der Absorptionsmessung war P_{Cs} = 7100 Pa und P_{Cs2} = 180 Pa. Das veranschaulicht, dass die Diffusionsnebelkammer vom Prinzip her ein sehr viel empfindlicheres Nachweisinstrument ist als die Absorptionsmessung. Es können im Gleichgewichtsdampf einzelne Ionen durch die Bildung eines Tropfens nachgewiesen werden, eine Empfindlichkeit, die mit keinem anderen Instrument erreichbar ist. Damit hat man eine neue und unabhängige Methode, um die Wechselwirkung von Licht und Molekülen unter Bildung von Ionen zu untersuchen.

6.2.3. Vergleich zwischen Absorption und Ratenspektrum für λ > 330 nm

Für diesen Vergleich wird das typische Absorptionsspektrum des gesättigten Cäsiumdampfes aus Abb. 33 herangezogen. Da die Ratenspektren aus Abb. 25 in diesem Bereich noch keine ausgeprägte und eindeutige Struktur zeigen, wurde dieser Wellenlängebereich mit verbesserter Auflösung und mit Mittelung über mehr Spektren noch einmal gemessen. Das Resultat ist in Abb.36 noch einmal wiederholt (siehe Abb. 26).

Im Ratenspektrum treten drei sehr deutliche Banden hervor bei λ = 388 nm, λ = 361 nm und λ = 348 nm, während die übrigen Strukturen, eventuell mit Ausnahme der Bande bei 340 nm, noch zu unsicher sind um diskutiert zu werden. Zum Vergleich sind die Bandenlagen aus Abb. 33 mit eingezeichnet, die entsprechend Tab. 2 den Atomübergängen zugeordnet werden können. Bezüglich der Bandenlage besteht zwischen dem Ratenspektrum und der Absorption für die drei oben genannten Banden eine auffällige Korrelation, wenn auch die Intensitätsverhältnisse in keiner Weise übereinstimmen.
Die intensiven Atom- bzw. Moleküllinien des Cäsiums zwischen 450 nm und 520 nm treten im Ratenspektrum nicht auf. Schon weit vor diesem Bereich ist die Rate der lichtinduzierten Kondensation auf den Wert für die homogene Kondensation abgefallen und kein Einfluss des Lichts mehr feststellbar, obwohl die Lampe in diesem Bereich das Maximum ihrer Intensität erreicht.

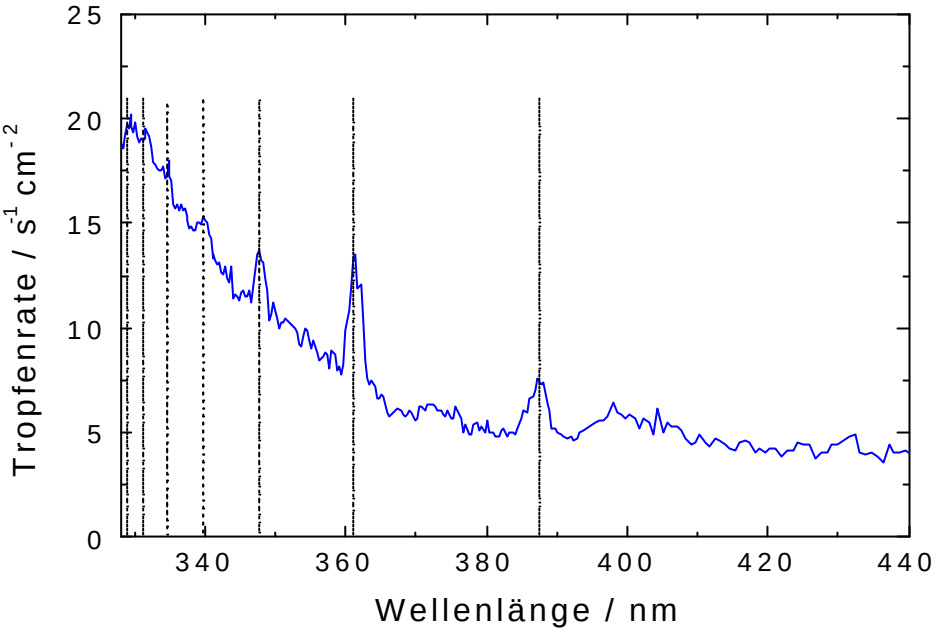


Abbildung 36. Die durchgezogene Linie steht für die experimentell gemessene Wellenlängenabhängigkeit der Tropfenrate. Die Kammerbedingungen entsprechen denen der Kurve 1 aus der Abbildung 24.
Die punktierten Linien zeigen die Positionen der Atomübergänge des Cäsiums (Abb. 33 und Tabelle 2)

Ebenso ist auch für den Bereich oberhalb von 500 nm kein Lichteinfluss feststellbar, wie durch Verwendung von Kantenfiltern nachgewiesen wurde. In diesem Bereich liegen die sehr intensiven Resonanzlinien des Cäsiums bei 852/894 nm ($6^2S_{1/2}$ $6^2P_{1/2,3/2}$) sowie mehrere ebenfalls sehr intensive Molekülbanden bei 760 nm und um 1100 nm.
Neben den Banden muss auch der Verlauf des Untergrunds diskutiert werden. Dem starken Abfall der Rate um etwa einen Faktor 5 von der Ionisierungrenze bis in den sichtbaren Bereich muss ein entsprechender Mechanismus zu Grunde liegen.
Zur Interpretation ob photoinduzierte oder ioneninduzierte Kondensation in diesem Bereich vorliegt, wäre das oben beschriebene Verfahren des Anlegens eines elektrischen Feldes sehr hilfreich. Da diese Möglichkeit beim gegenwärtigen Aufbau noch nicht besteht, lassen sich nur verschiedene Varianten möglicher Mechanismen diskutieren.

Photoinduzierte Kondensation mit angeregten Cäsiumatomen oder – molekülen als Kondensationskeimen.
Der Mechanismus entspräche dem für Quecksilber, der in Analogie zur ioneninduzierten Kondensation entwickelt wurde. Die Voraussetzung dafür ist, dass es elektronisch angeregte Zustände des Cäsium gibt, deren Lebensdauer

lang genug ist, um einen kritischen Keim aufzubauen. Im Gegensatz zum Quecksilber sind solche Zustände für Cäsium allerdings nicht bekannt.
Ein zweites Argument gegen eine solche Annahme ist die Tatsache, dass nur 3 Linien der Rydberg - Serie zur Kondensation beitragen sollen und die intensivsten Übergänge keinen Effekt haben. Auch der kontinuierlich Abfall mit zunehmender Wellenlänge lässt sich nicht erklären.

Eine andere Möglichkeit der Erklärung der beobachteten Struktur des Spektrums ist die direkte Ionisation von Cäsiumsclustern. Die Konzentration der neutralen Cs - Cluster der Größe r wird durch die Verteilungsfunktion bestimmt:

$$N(r) \propto \exp(-\Delta G_2/kT) \qquad (54)$$

wobei ΔG_2 durch die ersten beiden Terme der Gl. 9 gegeben ist.
Dies gilt nur für Cluster, die kleiner als der kritische sind.

Aus Molekularstrahlexperimenten mit Metallen ist bekannt, dass mit zunehmender Größe der Metallcluster ihre Ionisationsenergie abnimmt. Dem liegt folgendes einfache Modell zu Grunde:
Die Ionisationsenergie eines Cäsiumclusters wird durch Gleichung (55) bestimmt[48,49,50].

$$E_i = E_w + C\,(e^2 / 2r_i) \qquad (55)$$

Mit E_w für die Größe der Austrittsarbeit des Elektrons (für den Fall des flüssigen makroskopischen Cäsium 2,05 ± 0,05 eV). C ist eine Konstante mit einem Wert zwischen 1 und 0,75 und der Faktor $e^2/2r$ beschreibt wie im Fall der ioneninduzierten Kondensation die elektrostatische Energie einer metallischen Kugel. D.h. die Austrittsarbeit der Elektronen wird durch den elektrostatischen Anteil in dem Maße erhöht, wie der Radius des gebildeten Clusters abnimmt bzw. es wird umgekehrt mit zunehmender Clustergröße die Ionisierungsenergie herabgesetzt.
Die Kombination des exponentiellen Abfalls der Anzahl der Cluster mit der Größe (Gl. 54) und der abnehmenden Ionisierungsenergie würde den experimentellen Verlauf des Ratenspektrums im Bereich oberhalb der Ionisierungsenergie erklären. Der Verlauf würde direkt die Clusterverteilung im übersättigten Dampf unter Gleichgewichtsbedingungen widerspiegeln. Damit wäre zum ersten Mal eine experimentelle Möglichkeit gegeben, diese Verteilung zu bestimmen. Das hätte nicht nur einen großen Einfluss auf die Entwicklung von Kondensationstheorien, sondern auch Zustandsgleichungen von Gasen könnten mit Hilfe dieser Clusterverteilung entwickelt werden, da

sich der übersättigte Zustand leicht auf gesättigte bzw. ungesättigte Systeme übertragen lässt.
Bisher ist die Bestimmung einer solchen Verteilung daran gescheitert, dass die Zahl der höheren Cluster zu klein ist um experimentell erfasst zu werden. So können z.B. pVT – Daten von Gasen nicht so genau gemessen werden, dass die Beiträge der höheren Cluster bestimmt werden können (z.B. über die Virialgleichung). Der Vorteil der Diffusionsnebelkammer ist zum einen, dass durch die Übersättigung der Anteil größerer Cluster stark erhöht werden kann und zum anderen die extreme Nachweisempfindlichkeit der Kammer mit der Möglichkeit noch einzelne Ionen zu detektieren.

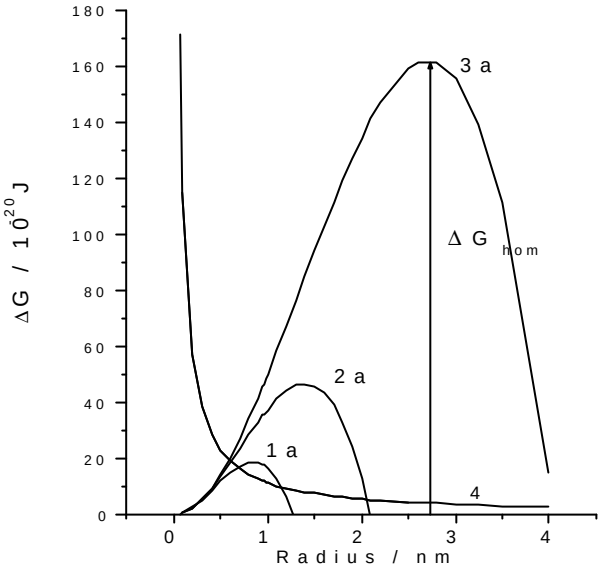
Die beobachten Strukturen in diesem Bereich könnten auf Cluster besonders hoher Stabilität zurückzuführen sein. Cluster mit einer sogenannten „magischen" Anzahl von Atomen, wie sie auch in Molekularstrahlexperimenten beobachtet werden, zeichnen sich durch eine besondere Stabilität aus[51] und sind deshalb in höherer Konzentration als andere vorhanden. Die Banden im Ratenspektrum bei 361 nm sowie bei 388 nm könnten z.B. nach Limberger und Martin[51] den Clustergößen $Cs_{4,6}$ bzw. $Cs_{3,5,7}$ des Cäsiums entsprechen.

Zur genauen Interpretation des Ratenspektrum sind sicherlich weitere Untersuchungen erforderlich. Insbesondere die Frage, ob in diesem Bereich Ionen gebildet werden, ist für die Aufklärung des Mechanismus von entscheidender Bedeutung.

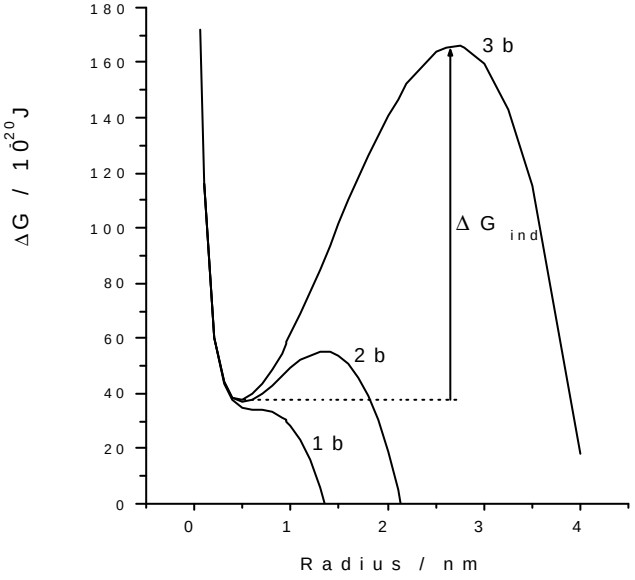
6.3. Modell der ioneninduzierten Kondensation

Das in den Grundzügen bereits in Kap. 1.5. beschriebene Modell der ioneninduzierten Kondensation soll hier noch einmal genauer untersucht werden.
Zunächst ein experimentelles Ergebnis:
In Abb. 23 ist dargestellt, dass sich unter dem Einfluss des Lichts die kritische Übersättigung für Cäsium bei den höchsten Temperaturen (kleinsten Übersättigungen von etwa 7) etwa um 7 % zu kleineren Werten verschiebt, während bei den tiefsten Temperaturen (größte Übersättigung von 14) die Verschiebung bei etwa 22 % liegt. Für Quecksilberdampf beobachtet man bei einer gemessenen homogenen Übersättigung von etwa 5×10^3 eine Verschiebung um etwa 2 Größenordnungen[52,18] zu kleineren Werten während für Schwefel[35] bei einer homogenen Übersättigung von 100 die Verschiebung einen Faktor 10 beträgt. Die Bestrahlungsbedingungen waren für alle Substanzen vergleichbar. Sowohl die für Cäsium gemessene Abhängigkeit der Verschiebung von der homogenen Übersättigung als auch die beiden anderen Beispiele machen deutlich, dass der Wert der homogenen Übersättigung einen entscheidenden Einfluss auf die Größe der Verschiebung hat.

Die Ursache für dieses Verhalten lässt sich leicht aus dem thermodynamischen Bild der klassischen Theorie verstehen, wobei die Diskussion unabhängig davon ist, ob photoinduzierte oder ioneninduzierte Kondensation vorliegt, da sich beide auf dasselbe Modell zurückführen lassen.



37 a.



37 b.

Abbildung37a,b.
Darstellung von 3 stark unterschiedlichen DG bzw. Übersättigungen für die homogene Kondensation sowie des Therme für die elektrostatische Energie e^2/r (Kurve 4).
b. Resultierenden Kurven für die ioneninduzierte Kondensation.

In Abb. 37 a,b soll zunächst der Grenzfall sehr kleiner Übersättigungen, d.h. sehr großer ΔG betrachtet werden (Kurve 3a). In diesem Fall ist der Einfluss des elektrostatischen Terms klein und die Energieschwelle für die induzierte Kondensation ΔG_{ind} (Gl.11, Kurve 3b) unterscheidet sich nur wenig von ΔG_{hom} für die homogene Kondensation.

Daraus ergeben sich Konsequenzen für die Kondensationsrate:

Die Energieschwelle DG_{hom} bestimmt die maximale Rate, da in der kinetischen Betrachtung davon ausgegangen wird, dass alle vorhandenen Teilchen zur Kondensation beitragen bzw. die Zahl von n-Meren ist bei konstanten Bedingungen von *p* und *T* proportional der Zahl der Monomeren. D.h. aber, dass es auch für ΔG_{ind} eine maximale Rate geben muss, die derjenigen Rate entspricht, die man erhalten kann, wenn für die homogene Kondensation eine Energieschwelle dieser Größe angenommen wird.
Aus den isothermen Messungen (Abb. 27) erhält man die Rate in Abhängigkeit von der Übersättigung und es kann aus diesen Kurven abgelesen werden, welche Änderung der Rate durch eine Änderung von S hervorgerufen wird. Der Term e^2/r senkt die homogene Schwelle ab. Ist diese Absenkung gering, so ist auch eine mögliche Zunahme der Rate begrenzt. Bevor die Konsequenzen weitergehend diskutiert werden, sollen zunächst die anderen Kurven der
Abb. 37 betrachtet werden.

Die Kurve 2a stellt einen mittleren Fall dar, bei dem die vorhandenen Ionen mit einer Wahrscheinlichkeit zu makroskopischen Tropfen wachsen, die durch die Energieschwelle zwischen dem Minimum und dem Maximum von ΔG_{ind} gegeben ist. Außerdem muss die Zahl der gebildeten Tropfen der Zahl der vorhandenen Ionen proportional sein.

Der andere Extremfall wird durch Kurven 1a,b repräsentiert. In diesem Fall gibt es keine Energieschwelle für die ioneninduzierte Kondensation mehr und jedes gebildete Ion wird zu einem Tropfen. Dieser Fall muss bei sehr hohen Übersättigungen bzw. bei sehr tiefen Temperaturen eintreten.

Bisher wurde in der Literatur nur der zweite Fall betrachtet und diskutiert. Die Ursache lag u.a. darin, dass bisher keine Substanz untersucht werden konnte, bei der eine direkte Ionisation mit Licht möglich war. Man war immer auf Additive angewiesen, die der übersättigten Substanz zugefügt wurden, um dann z. B. mit Hilfe von (gepulsten) Lasern Ionen zu erzeugen. Cäsium bietet zum ersten Mal die Möglichkeit kontinuierlich die Abhängigkeiten der Rate von der Zahl der erzeugten Ionen und der Übersättigung zu messen. Dabei wird auch deutlich, dass die oben beschriebenen Grenzfälle nicht in der klassischen Theorie berücksichtigt werden.

6.4. Vergleich der experimentellen Raten mit dem Modell ioneninduzierte Kondensation

Die Ergebnisse waren in Abb. 27 dargestellt. Die gemessenen Isothermen zeigen eine zunehmende Verschiebung zu kleineren Übersättigungen, wenn die Intensität des eingestrahlten Lichts vergrößert wird.
Für einen quantitatven Vergleich der theoretischen Berechnungen mit den Messungen ist es notwendig die Zahl der erzeugten Ionen in Abhängigkeit von der Lichtintensität zu kennen. Diese Untersuchungen konnten im Rahmen dieser Arbeit noch nicht durchgeführt werden, da eine quantitative Messung der Lichtintensität nicht möglich war. Daher ist die Diskussion zunächst auf einen qualitativen Vergleich beschränkt, der aber schon einen weiten Einblick in die Zusammenhänge erlaubt.

6.4.1. Verlauf der kritischen Übersättigung mit Licht

- bei konstanter Lichtintensität (Kurve 2 im Abbildung 23)

Mit Hilfe der Diskussion in Kapitel 6.3. und insbesondere mit Abb. 37 ist der Effekt von Licht auf die kritische Übersättigung leicht zu verstehen. Mit abnehmender Temperatur und steigender Übersättigung wird die Energieschwelle ΔG_{ind} immer kleiner, während der Wert des Minimums praktisch unverändert bleibt. Mit konstanter Anzahl erzeugter Ionen sollte der Effekt mit abnehmender Temperatur also immer stärker werden. Das wird auch beobachtet.

- bei konstanter Temperatur

Verändert man bei konstanter Temperatur in der Zone der maximalen Rate die Lichtintensität, verändert sich die kritische Übersättigung. Das wird in Abb. 28 deutlich, die durch Kreuzauftragung aus Abb. 27 erhalten wurde.
Um diesen Verlauf mit dem Ansatz der klassischen Theorie zu vergleichen, geht man von Gl. 13 aus, die die Rate in Abhängigkeit von der Zahl der Ionen, der Temperatur und der Übersättigung beschreibt. Da die Zahl der Ionen nicht bekannt ist, wurde folgendermaßen vorgegangen:
Für eine Isotherme (T_{max} = 550 K) wurde die Zahl der Ionen für den Wert 100 % der Lichtintensität angepasst. Dann wurde mit dieser Ionendichte zunächst der Verlauf der Isotherme berechnet und anschließend für eine weitere Temperatur eine zweite Isotherme berechnet.

Das Ergebnis ist in Abb. 38 zusammengefasst.

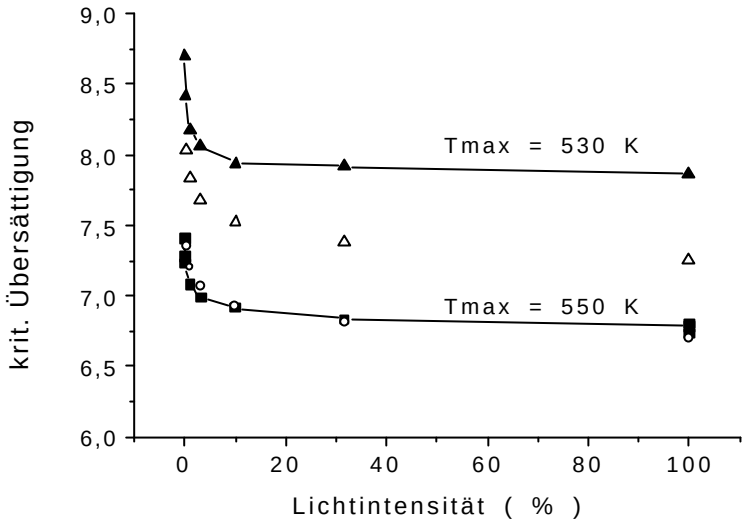
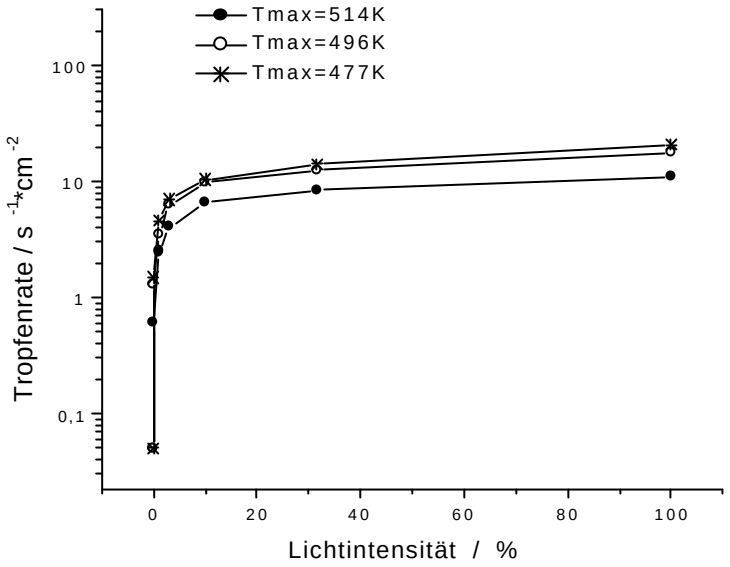


Abb38. Kritische Übersättigung in Abhängigkeit von der Intensität.

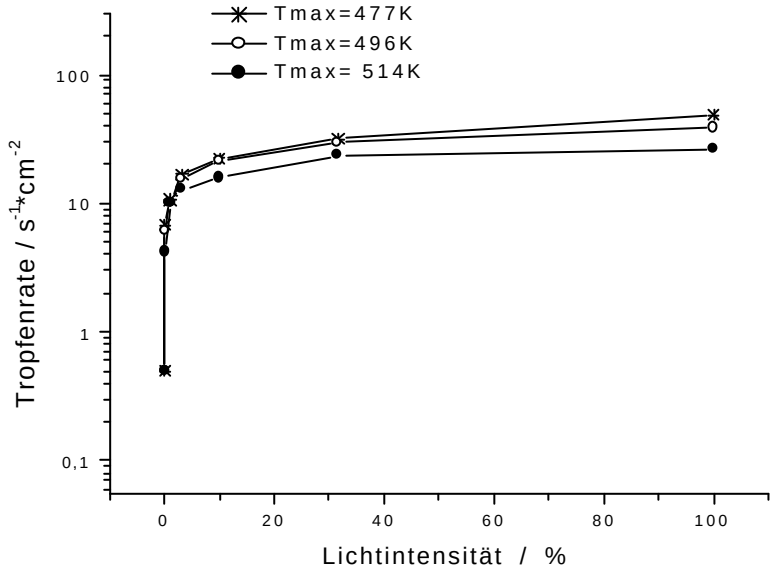
Der Verlauf der Isotherme 550 K wird von der Gleichung erstaunlich gut wiedergegeben, wobei wieder vorausgesetzt wurde, dass die Ionendichte der Intensität des Lichts proportional ist. Allerdings wird sich später noch zeigen, dass bei der Betrachtung der Raten doch signifikante Unterschiede zwischen Theorie und Experiment auftreten.
Was aber eindeutig nicht richtig wiedergegeben wird ist die Temperaturabhängigkeit. Berechnet man mit derselben Ionendichte die Isotherme für 530 K liegt sie etwa 20 % unterhalb der gemessenen Werte.

6.4.2. Experimentelle Abhängigkeit der Tropfenrate von der Intensität des Lichts bei konstanter Übersättigung

In den Abbildungen 39 a,b sind für zwei verschiedene homogene Raten (0,05 und 0,5 Tr./s cm^2 die experimentellen lichtinduzierten Raten für 3 Temperaturen aus den Abbildungen 27 a,b,c durch Kreuzauftragung in Abhängigkeit von der Lichtintensität bei konstanter Übersättigung ermittelt worden.



*39 a. Tropfenrate ohne Licht 0,05 Tr / s*sm^2*



*39 b. Tropfenrate ohne Licht 0,5 Tr / s*sm^2*

Abbildung 39 a, b. Lichtintensitätsabhängigkeit der Tropfenrate bei konstanter Übersättigung und verschiedenen Werten der Rate ohne Licht.

Die Kurven steigen zunächst steil an, um bei höheren Lichtintensitäten deutlich abzuflachen. Das Abflachen ist umso stärker, je höher die Temperatur (d. h. je kleiner die Übersättigung) ist. Ein solches Verhalten würde man im Grenzfall sehr kleiner Übersättigungen (Abb. 37 Kurven 3a) erwarten. Die Rate kann nicht über den Wert steigen, den die homogene Kondensation bei einer entsprechenden Energieschwelle hätte. Dieser Wert scheint in Abb. 27 (Kurve für 514 K) bei einer Rate von etwa 25 Tr / s cm² (100 % Lichtintensität) nahezu erreicht zu sein.
Dieses Verhalten soll schematisch an einem Ausschnitt aus Abb. 27 veranschaulicht werden. Bei einer Ausgangsrate von 0,01 Tr / s cm² wird die Lichtintensität auf 100 % erhöht. Unter der Annahme, dass mit etwa
5 Tr / s cm² der Grenzwert erreicht ist, muss dieser Wert der Rate der homogenen Kondensation entsprechen. Es ergeben sich zwei Übersättigungen S_1 und S_2, aus denen sich die freien Enthalpien der homogenen und lichtinduzierten Kondensation berechnen lassen. Die Differenz der freien Enthalpien, der dem Untwrschied der Übersättigungen $DS=S_1 - S_2$ entspricht, ist der Anteil der elektrostatischen Energie (DG_{min} in Abb. 3 oder 37). Dieses Argument gilt nur, wenn man einen solchen Grenzwert tatsächlich erreicht, denn nur dann ist man von der Zahl der vorhandenen Ionen unabhängig. Das er existieren muss, folgt zwingend aus Abb. 37 und er wird plausibel aus der experimentellen Abhängigkeit der Rate von der Intensität.

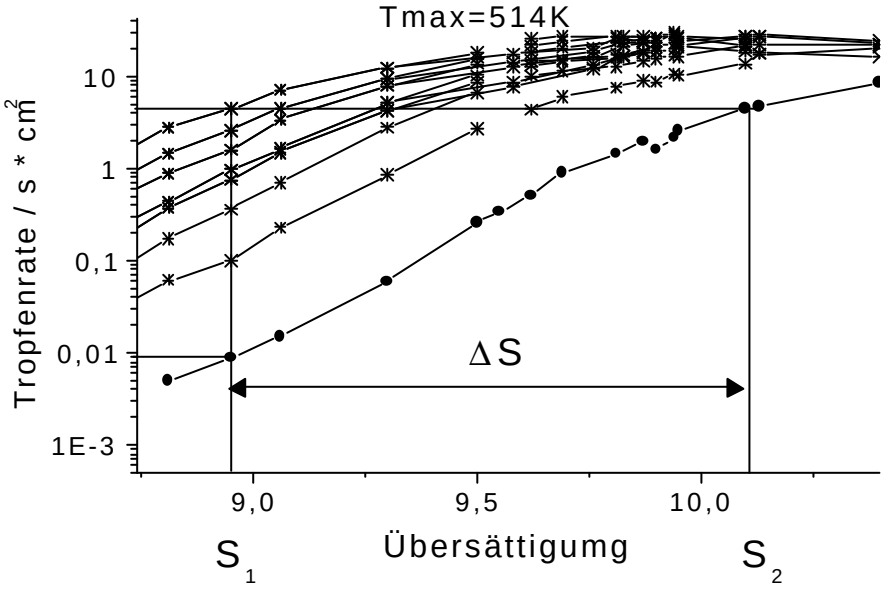


Abbildung 40. Tropfenrate als Funktion der Übersättigung bei verschiedenen und Lichtintensitäten. Die geschlossenen Symbole zeigen die Ergebnisse der Messungen ohne Lichteinstrahlung, die anderen Kurven zeigen jeweils die Messungen mit Licht zunehmender Intensität (Ausschnitt aus Abb. 27 c). $ÄS=S_1 - S_2$ entspricht $ÄG_{min}$ in Abb. 3, bzw. 37.

6.4.3. Abhängigkeit der Tropfenrate von der Intensität des Lichts (klassische Theorie)

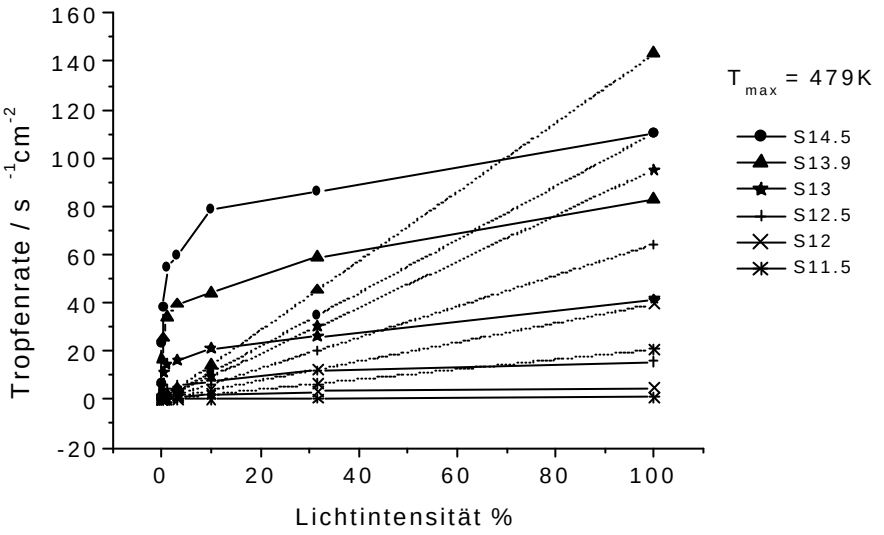


Abbildung 41. Abhängigkeit der Kondensationsrate von der Lichtintensität für unterschiedliche homogene Raten (ohne Licht) , verschiedene Übersättigungen und T_{max}=479 K.
Die durchgezogenen Linien stellen die experimentell gemessenen Tropfenraten dar.
Die strichgepunkteten Linien stellen die berechneten Werten dar.

Während die qualitative Diskussion des vorigen Abschnitts des Modells der klassischen Theorie mit den Beobachtungen gute Übereinstimmung ergibt, weist der quantitative Vergleich zwischen berechneter Rate nach Gl. 13 und den gemessenen Werten doch wesentliche Unterschiede auf. Das ist in Abb. 41 dargestellt. Für verschiedene Übersättigungen zwischen S = 11,5 und S = 14,5 (d.h. für verschiedene Raten der homogenen Kondensation) wurden die Raten in Abhängigkeit von der Intensität des Lichts bestimmt. Die Berechnungen wurden wieder so durchgeführt, dass die Zahl der Ionen so angenommen

wurde, dass Messung und Rechnung für 100 % Intensität bei demselben Wert lagen. Unter der Voraussetzung, dass Ionenzahl und Intensität des Lichts direkt proportional sind, ergibt sich aus der Berechnung eine lineare Zunahme der Rate mit der Intensität. Im Gegensatz dazu zeigt die Messung eine sehr starke Zunahme der Rate innerhalb weniger % der Intensität und anschließend ein starkes Abflachen.
Dieses Abflachen wurde schon im Kapitel 6.4.2. diskutiert und die Gegenüberstellung mit der Berechnung entsprechend der Gl. 13 soll deutlich machen, dass die klassische Theorie der ioneninduzierten Kondensation um die in Bild 37 gezeigten Grenzfälle erweitert werden muss, wenn man quantitativ gemessene und theoretische raten vergleichen will.

1. J. L. Gay Lussac Ann. Chem. Phys. **11**, 296 (1819)
2. L. C. de Copet Ann. Chem. Phys. **6**, 275 (1875)
3. J. W. Gibbs, Scientific Papers, Longmans Green, London, **1**, 252 (1906)
4. Kiessling, Hamb. Akad. Natw. **8** (1884)
5. R.v. Helmholtz, Ann. Phys. **27**, 508 (1886)
6. C.T.R. Wilson, Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A **189**, 265 (1897)
7. M. Volmer, „Kinetik der Phasenbildung", T. Steinkopf Verlag Dresden (1939)
8. R. Becker, W. Döring, Ann. Phys. **24**, 719 (1935)
9. J. B. Zeldovitch, J. Exp. Theor. Phys. **12**, 525 (1942)
10. M. Volmer, A. Weber, Ztschr.f. phys. Chem. **119**, 277 (1926)
11. M. Volmer, Ztschr. f. Elektrochem. **35**, 555 (1929)
12. G. S. Cha, H. Uchtmann, J. A. Fisk and J.L. Katz, J. Chem. Phys. **101**, 459 (1994)
13. D. Kane and M. S. El-Schall, Chem. Phys. Lett. 259, **482** (1969)
14. P. Mirabel, J. L. Katz, J. Chem. Phys. **67**, 1697 (1977)
15. H. Reiss, Lecture notes in Physics 309, „Atmospheric aerosols and Nucleation", Proceedings Wien 1988, p. 397, Springer, Berlin (1988)
16. J. Frenkel „Kinetische Theorie der Flüssigkeiten", VEB Deutsche Verlag der Wissenschaften, Berlin (1957)
17. J. Smolik and J. Vitovec, Collection Czechoslov. Chem. Commun. **41**,1471 (1978)
18. H. Uchtmann, R. Dettmer, S.D. Baranovski and F. Hensel, J. Chem. Phys. **108**, 9775 (1998)
19. G. M. Pastor, P. Stümpfli, K. H. Benneman, Phys. Scr, **38**, 623 (1988)
20. P. P. Singh, Phys. Rev. **49**, 4954 (1994)
21. A. Langsdorf, Rev. Sci. Instr. **10**, 91 (1939)
22. J. P. Franck, H.G. Hertz, Zeitschrift für Physik **143**, 559 (1956)
23. J. F. Katz, C. J. Scopa, N.G. Kuma, P. Mirabel, J.Chem. Phys. **62**, 448 (1975)
24. G. S. Cha, H. Uchtmann, H. Fisk, J. F. Katz, J. Chem. Phys. **101**, 459 (1994)
25. J. Martens, H. Uchtmann, F. Hensel, J. Phys. Chem. **91**, 2489 (1987)
26. D. Beiersdorf, Dissertation, Marburg (1996)
27. M. M. Rudek, Dissertation, Baltimore (1998)
28. W. Weickenmeier, U. Diemer, M. Wahl, M. Raab,W. Müller and W. Demtröder, J. Chem. Phys. **82**,5354 (1985)
29. K. P. Huber, G. Herzberg „Molecular spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules„ , Van Nostrand Reinhold Company, New York (1979.)
30. M. M. Rudek, J. L. Katz and H. Uchtmann J. Chem. Phys. **110**, 459 (1994)
31. J. L. Katz , W. Ostermier J. Chem. Phys. **47,** 478 (1967)
32. R.Taylor, Letts Heat Mass Transfer, **8**, 405 (1981)
33. P. Pascal "Nouveau Traitte´ de Chemie mineral"

3. Aufl. S. 3083ff, Mason&Cie, Paris (1964)
34. M. M. Rudek, J. L. Katz and H. Uchtmann J. Chem Phys. **110**, 11505 (1999)
35. H. Uchtmann, S. Y. Kazitsyna, F. Hensel, V. Zdimal, B. Triska, J. Smolik, J. Phys. Chem. angenommen zur Veröffentlichung 2001
36. H. Rabeony and P. Mirabel, J. Phys. Chem. **91**, 1815 (1987)
37. B. Müller, Dissertation, Marburg (1993)
38. B. Syer, M. Ferray, J. P. Visticot, J. Lozingot, J. Phys. B **13**,177 (1980)
39. K.Yokoyama, M. Baba and H. Kato, J. Chem. Phys. **89**, 1209 (1988)
40. H. Kato and K. Yoshihara, J. Chem. Phys. **71,** 1585 (1979)
41. G. Höning, M. Czajkowski, M. Stock and W. Demtröder, J. Chem. Phys **71**, 2138 (1979)
42. H. R. Kratz, Phys. Rev. **75**, 1844 (1949)
43. R. Hotop and K. Niemax, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. **13**, L93 (1980)
44. J. C. Weisheit, Phys. Rev. A 5, 1621 (1972)
45. D. V. Norcross, Phys. Rev. A **7**, 606 (1973)
46. D. M. Marr, G.V. Greek, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **8**, 1431 (1968)
47. H. Suemitsu and J. A. Samson, Phys. Rev. A **28**, 2752 (1983)
48. D. M. Wood, Phys. Rev. Lett. **46**, 749 (1981)
49. M. P. J. van Staveren, H. B. Brom. L. J. de Jong and Y. Ishii, Phys. Rev. B **35**, 7749, (1987)
50. G. Makov, A. Nitzan and L. E. Brus, J. Chem. Phys. **88,** 5076 (1988)
51. H. G. Limberger and T. P. Martin, J. Chem. Phys. **88**, 5076 (1988)
52. J. A. E. Martens, Dissertation, Marburg (1987).

Danksagung

Mein erster Dank gilt Herrn Professor Dr. F. Hensel für das stets gezeigte Interesse, für die freundlichen Arbeitsbedingungen, für die zahlreichen Ratschläge und Diskussionen, die diese Arbeit möglich gemacht haben.

Herrn Dr. H. Uchtmann gilt mein besonderer Dank für die ständige Betreuung und Unterstützung bei der Lösung von wissenschaftlichen und auch technischen Problemen dieser Arbeit, für die Einführung in das hoch interessante Gebiet der Kondensation der Metalldämpfe, die einmalige Technik dieses Experiments und für die zahlreichen Ratschläge und Diskussionen beim Schreibungsprozess.

Allen Arbeitskreismitgliedern von Herrn Professor Dr. F. Hensel gilt mein Dank für die Zusammenarbeit und die gute Arbeitsatmosphäre, die mir sehr geholfen haben, besonders Herrn Dr. D. Wilkie für seine freundliche Hilfsbereitschaft bei der Lösung der während dieser Arbeit aufgetretenen EDV-Probleme.

Bei allen Mitarbeitern der Feinmechanik- Glas- und Elektronikwerkstatt bedanke ich mich. Besonders möchte ich den Mechanikermeistern Herrn Schirrmeister und Herrn Graf, den Elektronikmeistern Herrn W. Kröschel und Herrn N. Fromknecht danken. Ohne ihre hochqualifizierte Mitarbeit wären die präsentierten Ergebnisse nicht möglich gewesen. Bei Herrn O. Hedderich bedanke ich mich für die Hilfe beim Aufbau der Experimente.

Bei meiner Familie möchte ich mich bedanken für die vielseitige Unterstützung bei meiner Arbeit: bei meinem Mann, der mich als Physiker mit theoretischen Diskussionen in meiner Arbeit weitergebracht hat und meiner Tochter, die mir viel bei schweren fremdsprachigen Formulierungen geholfen hat.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit präsentiert die Ergebnisse der Untersuchungen von der lichtinduzierten Kondensation der übersättigten Cäsium-Dämpfen unter Verwendung der Diffusionsnebelkammer.

Das Kondensationsverhalten der mit Licht bestrahlten übersättigten Cäsiumdämpfen wird zum ersten Mal durch das große Temperaturgebiet (470K - 550 K) bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der kritischen Übersättigung des bestrahlten übersättigten Cäsiumdampfes wurde gemessen. Die so genante Isotherme - Messungen wurden für verschiedenen Intensitäten des Lichtes durchgeführt. Die Wellenlängeabhängigkeit der Kondensationsgeschwindigkeit wurde bei drei verschiedenen Temperaturbedingungen in der Kammer untersucht. Zum ersten Mal wurde eine deutliche Struktur des Spektrums gefunden, die mit den aus Literatur bekannten Absorptions- und Ionisationsspektren des Cäsiumsdampfes verglichen wurde.

Auf Grund diesen Ergebnissen wurden die möglichen Mechanismen des Prozesses vorgeschlagen und diskutiert.
Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die beobachtete Beschleunigung der Kondensationsprozesse bei Bestrahlung des übersättigten Cäsium-Dampfes durch die Abwesenheit der geladenen oder angeregten Teilchen in der Kammer (Cäsium-Ionen, ionisierten Dimeren, Caluster oder angeregten Cäsium-Atomen) ausgerufen wird.

Die Ergebbisse der mit Licht durchgeführten Experimenten wurden mit Klassischen Kondensationstheorie verglichen.
Die Bestimmung der Kondensationsbeschleunigung auf den angeregten Cäsium-Atomen deutet darauf hin, dass die so genannte photoinduzierte Kondensation im übersättigtem Cäsium-Dampf zum ersten Mal beobachtet wurde.

Lebenslauf
Svetlana Kazitsyna

17.07.1954	geboren in St. Petersburg, Russland als Tochter des Geologieprofessors Dr.Yurii Kazitsyn und der Chemieingenieurin Inna Kazitsyna, geb. Genkina.
01.09.1961- 31.01.1971	Besuch des staatlichen Gymnasiums No 112, St. Petersburg, Russland
	Begin des Physikstudiums an der Staatlichen Universität von St. Petersburg, Russland
17.03.1977	Heirat mit Dr. Sergei Baranovski
06.02.1977	Diplomprüfung in Physik
01.03.1977 31.05.1990	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fachbereich Physik der Universität St. Petersburger
03.04.1981	geb. Tochter Julia
	Umzug mit der Familie nach Marburg aus beruflichen Gründen meines Mannes Erziehung der Tochter Studium der Slawischen Philologie und Literatur an der Philipps-Universität Marburg als Lehramtskandidatin (abgeschlossenes Grundstudium und erstes Schulpraktikum in den Fächern Physik und Russische Sprache an der Gesamtschule Kirchhain)
01.11.1996	Wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. F. Hensel, am FB Physikalische Chemie der Philips-Universität Marburg