

Hinrich Grothe

Diplomarbeit

Zum Thema

Metastabile Phasen in Eiswolken

ausgeführt am
Institut für Materialchemie
der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von
Ao.Univ.Prof. Dipl.-Chem. Dr.rer.nat. Hinrich Grothe

Durch

Fabian Weiss
Matrikelnr.: 0326458
2020 Oberfellabrunn 136

Wien, am 18.8.2014

Fabian Weiss

Kurz-Zusammenfassung

Wolken und das Klima geben der Wissenschaft trotz langer Forschungszeit immer noch Rätsel auf, die gerade in der jetzigen Zeit relevanter sind denn je.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit klimarelevanten Fragen zu atmosphärischen Problemen. Das große Rätsel, das im Moment die Wolkenforschung beschäftigt, ist die Wasserdampfübersättigung in Wolken, die nicht dem allgemein gültigen Modell entspricht. Zwei metastabile Phasen, die dafür verantwortlich sein könnten, werden in dieser Arbeit mittels Röntgendiffraktion und Neutronendiffraktion untersucht: zum Einen kubisches Eis, bei dem versucht wird, darzustellen ob es sich in der Atmosphäre bilden kann, und zum Anderen alpha NAT, welches bis dato eine unbekannte Struktur hat und bei welchem das Ziel ein Strukturvorschlag ist. Für die Messungen zum kubischen Eis wurden Emulsionen von Karbonsäurelösungen mittels Röntgendiffraktion an der TU Wien untersucht. Die Röntgenmessungen zum alpha NAT haben ebenfalls an der TU Wien stattgefunden und die Neutronendiffraktionsmessungen wurden am FRM II in München durchgeführt.

Kubisches Eis konnte im Labor produziert werden und durch Anpassung der Abkühlraten an reale Bedingungen konnte auch nachgewiesen werden, dass auch in Eiswolken kubisches Eis auftreten kann.

Für alpha NAT konnte mittels Analyse von den Röntgen- und Neutronendaten ein Strukturvorschlag erstellt werden.

Danksagung

Für die Unterstützung dieser Arbeit möchte ich folgenden Personen danken:

Hinrich Grothe für das Wecken meines Interesses für Forschung und die Möglichkeit diese Arbeit durchzuführen.

Frank Kubel für seine Hilfe beim Aufklären der alpha NAT Struktur.

Markus Hoelzel für die Unterstützung während den Neutronendiffraktionsmessungen am FRM II.

Claudia Hradil und Werner Artner für ihre Geduld und Hilfestellungen bei den Röntgendiffraktionsexperimenten.

Oscar Gálvez für die Simulationen der Infrarotdaten von NAT.

Stewart Parker für die Unterstützung bei den Messungen von inelastischer Neutronenstreuung am ISIS.

Meinen Kollegen vom IMC, im Speziellen Philipp Baloh und Florian Handle für ihre kontinuierliche Hilfe.

Besonderer Dank gilt meiner Familie die mich während meines Studiums immer unterstützt hat und damit diese Arbeit überhaupt erst möglich gemacht hat.

Abschließend möchte ich noch dem FWF für die Förderung dieser Arbeit danken.

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung	1
1.1 Atmosphäre	1
1.2 Klima und Strahlungsbilanz	5
1.3 Wolken	8
1.3.1 Zirren	10
1.3.2 Polarstratosphärische Wolken	11
1.4 Das Rätsel der Wasserdampfübersättigung	15
1.5 Metastabile Phasen	17
1.6 Eis	18
1.6.1 Kubisches Eis (I_c)	20
1.7 Theorie der Stapelfehler	22
1.8 Salpetersäuretrihydrat (NAT)	23
2. Methoden	25
2.1 Emulsionen als Modell	25
2.2 Röntgendiffraktion	27
2.2.1 Erzeugung	27
2.2.2 Röntgenröhre	27
2.2.3 Verwendung	28
2.2.4 Geometrie	29
2.2.5 Einstellungen und Kalibration	31
2.2.6 Kryostat	32
2.3 Neutronenbeugung	33
2.3.1 Herstellung	33
2.3.2 FRM II	34
2.3.3 Reaktor	35

2.3.4	Neutronenleiter.....	35
2.3.5	SPODI.....	36
2.4	SEM.....	38
2.4.1	ESEM.....	39
2.5	Probenherstellung.....	40
2.5.1	Kubisches Eis.....	40
2.5.2	Alpha-NAT.....	41
3.	Experimente	43
3.1	Zum Thema kubisches Eis.....	43
3.1.1	Malonsäure.....	43
3.1.2	Glutarsäure.....	47
3.1.3	Weinsäure.....	51
3.2	Zum Thema Salpetersäuretrihydrat.....	56
3.2.1	NAT XRD.....	56
3.2.2	NAT Neutronendiffraktion.....	58
4.	Resultate und Diskussion	62
4.1	Kubisches Eis.....	62
4.1.1	Diskussion.....	64
4.2	Salpetersäure Trihydrat.....	66
4.2.1	Diskussion.....	70
5.	Zusammenfassung und Ausblick	74
6.	Literaturverzeichnis	75
7.	Anhang	77

1. Einführung

1.1 Atmosphäre

Der spezielle Aufbau der Erdatmosphäre ist einer der Hauptfaktoren, die das Leben auf unserem Planeten erst möglich machen. Die Gasatmosphäre besteht zu einem großen Teil aus Stickstoff (78%), aus Sauerstoff (21%), aus Argon (0,9%) und aus verschiedensten Spurenelementen die insgesamt 0,1% ausmachen. Diese Spurenelemente, auch wenn sie nur einen sehr kleinen Anteil an der Atmosphäre haben, beeinflussen verschiedenste Eigenschaften in elementarer Weise, wie zum Beispiel das Wolkenbildungsvermögen oder das Absorptionsvermögen von infraroter Strahlung. Im Kapitel *Klima* wird dieser Aspekt herausgearbeitet und dezidiert erklärt. Entsprechend der Barometrischen Höhenformel nimmt der Druck und damit die Dichte der Atmosphäre exponentiell mit der Höhe ab.

FORMEL 1: BAROMETRISCHE HÖHENFORMEL

$$p(H_1) = p(H_0)e^{\frac{-\Delta H}{RT}} \cdot \frac{1}{Mg}$$

p(H)...Druck in einer bestimmten Höhe

H...Enthalpie

R...Allgemeine Gaskonstante

M...mittlere molare Masse der Atmosphäre

T...Temperatur

g...Gravitationsbeschleunigung

Dieser Umstand sorgt erstens dafür, dass sich ein Großteil der Masse der Atmosphäre (in etwa $5,15 \times 10^{18}$ kg) in unteren Bereichen befindet und zweitens sorgt dieser Gradient dafür, dass es sinnvoll ist, die Atmosphäre in Schichten zu unterteilen. Die Unterteilung erfolgt aus logischen Gesichtspunkten anhand einer der wichtigsten Eigenschaften, die ebenfalls einen Gradienten aufweist, und zwar der Temperatur.

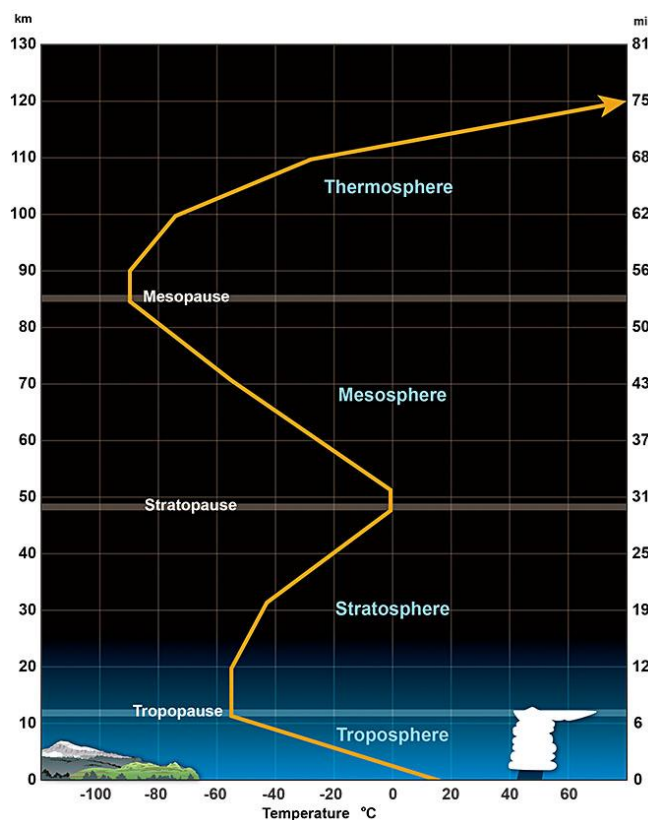


ABBILDUNG 1: DARSTELLUNG DER UNTERSCHIEDLICHEN SCHICHTEN DER ATMOSPÄRE MIT T-GRADIENT;
© NOAA

Die **Troposphäre** erstreckt sich vom Erdboden bis zu einer Höhe von 8km an den Polen, bzw. 18km am Äquator. Sie beinhaltet in etwa 90% der gesamten Luft der Atmosphäre und wird nur mäßig von der Sonnenstrahlung direkt erwärmt, sondern Großteils von der Wärme, die die Erdoberfläche emittiert. Dieser Umstand resultiert in einer durchschnittlichen Temperaturabnahme von 6,5 K pro Kilometer und damit kommt man an der Grenze zur Tropopause zu einer Temperatur von -45°C (228K) an den Polen und -75°C (198K) am Äquator. Da nahezu das gesamte Wetter in der Troposphäre stattfindet und sich die Eigenschaften mit der Höhe innerhalb dieser Schicht noch einmal drastisch ändern, wird sie in 5 Schichten unterteilt.

- Laminare Unterschicht: wenige cm. Durch immense Reibungsverluste an der Erdoberfläche findet in den ersten paar Zentimetern der Troposphäre fast keine Luftbewegung statt.
- Bodennahe Grenzschicht: 0,1 – 2m. In den ersten 2m gibt es starke vertikale Windgeschwindigkeitszunahmen, man spricht auch von der Geiger-Schicht.
- Bodennahe Luftschicht: 2 – 50m. Wird auch Prandtl-Schicht genannt. Diese hat einen stärkeren vertikalen Windgeschwindigkeitsgradienten als die Geiger-Schicht.
- Planetarische Grenzschicht: 500m – 2km. Die Reibung sorgt vor allem für eine Windrichtungsänderung mit der Höhe, man spricht auch von der Reibungsschicht.
- Freie Atmosphäre: 2km – Tropopause. Diese Schicht ist nahezu reibungsfrei und hat keinerlei Turbulenz.

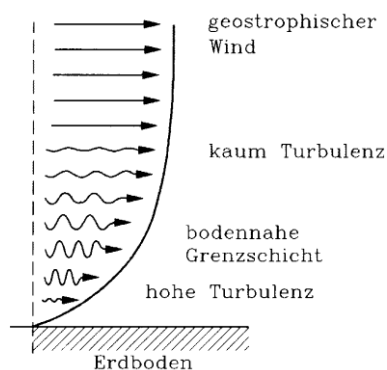


ABBILDUNG 2: SCHICHTEN INNERHALB DER TROPOSPHÄRE

Durch die niedrigen Temperaturen am oberen Ende der Troposphäre und in der Tropopause kondensiert Wasserdampf hier nahezu vollständig aus, was dafür

sorgt, dass die Luft der darüber liegenden **Stratosphäre** sehr trocken ist. Dadurch bilden sich nur unter bestimmten Bedingungen Wolken in dieser Schicht. Möglich wird dies in sehr kalten Polarnächten, in denen Polarstratosphärische Wolken (PSCs) entstehen können. Auch bzgl. der Energieaufnahme unterscheidet sich die Stratosphäre stark von der erdnächsten Schicht, da hier die Wärme größtenteils aus absorbierte UV-Strahlung entsteht (der Chapman Zyklus der photolytischen Ozonbildung und -zerstörung beschreibt die sogen. Ozonschicht in der unteren Stratosphäre). Dies führt zu einem inversen Temperaturgradienten, d.h. die Temperatur in der Stratosphäre nimmt mit der Höhe zu. Nach der Stratopause beginnt die **Mesosphäre**, in welcher die Temperatur wieder mit der Höhe abnimmt. Die Luft in der Mesosphäre ist bereits sehr dünn und man befindet sich oberhalb der Ozonschicht, d.h. die UV-Strahlung ist sehr intensiv. Die Mesosphäre ist mit -90°C (183K) der kälteste Platz auf unserem Planeten. Wolken, die sich hier bilden, werden Polarmesosphärische Wolken, oder auch Noctilucente Wolken oder Nachtwolken genannt.



ABBILDUNG 3: NOCTILUCENTE WOLKEN

Oberhalb der Mesopause beginnt die **Thermosphäre**. Sie erstreckt sich von der auf ca. 80km liegenden Mesopause, bis zu einer Höhe von etwa 600km. Wie ihr Name bereits vermuten lässt, ist die Thermosphäre im Vergleich zu anderen Atmosphärenschichten sehr heiß. Ihre Temperatur beträgt bis zu 1500°C (1773K). Diese Temperatur ist allerdings eine rein theoretische Temperatur. Die Dichte ist so gering, dass die mittlere freie Weglänge der Teilchen mehrere Kilometer beträgt und somit Stöße und damit Energieüberträge sehr selten sind. In der

Thermosphäre liegt auch die willkürlich gesetzte Linie, genannt Kármán Linie, die die Abgrenzung zum Weltraum festlegt. Die hohen Temperaturen in der Thermosphäre entstehen durch Absorption von hochenergetischer Röntgen- und UV-Strahlung an Sauerstoff und Stickstoff.

Anschließend beginnt die **Exosphäre**, welche die äußerste Schicht der Erde repräsentiert. In ihr entmischen und schichten sich Moleküle anhand ihrer Atommassen, daraus resultiert, dass in einer Höhe von 1.000km nur mehr Wasserstoff vorliegt. Die Grenze der Atmosphäre ist auf eine Höhe von 10.000km festgelegt. Dies ist natürlich eine absolut willkürliche Grenze, da die Konzentration der Gasteilchen zwar gegen Null geht, diesen Wert jedoch nie erreichen kann.

1.2 Klima und Strahlungsbilanz

Das Klima stellt die Gesamtheit aller meteorologischen Vorgänge dar, die auf der Erde vonstatten gehen. Die genaue Definition des Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) lautet:

Climate in a narrow sense is usually defined as the “average weather”, or more rigorously, as the statistical description in terms of the mean and variability of relevant quantities over a period of time ranging from months to thousands or millions of years. The classical period is 30 years, as defined by the World Meteorological Organization (WMO). These quantities are most often surface variables such as temperature, precipitation, and wind. Climate in a wider sense is the state, including a statistical description, of the climate system.¹

Die Einflüsse auf das Klima sind vielseitig und wirken nahezu unüberschaubar. Auf der einen Seite steht die Atmosphäre, deren Beschaffenheit und Zusammensetzung natürlich den Ausgangspunkt bildet, da ohne Atmosphäre auch kein Klima existieren würde. Aber auch alle nicht gasförmigen, erdoberflächen-nahen Komponenten unseres Planeten, wie Landmassen und Ozeane beeinflussen unser Wetter und Klimasystem. Weiters ist auch der Einfluss der Bewohner der Erde nicht zu vernachlässigen, Pflanzen produzieren z.B. Aerosole, die das Wolkenbildungsvermögen verändern. Tiere scheiden Gase aus, die wiederum die Absorption von Sonnenenergie in der Atmosphäre erhöhen. Da jedoch der Einfluss

¹ IPCC Fifth Assessment Report: Climate Change 2013 (AR5) ANNEX III Glossary

der Tier- und Pflanzenwelt, zumindest in menschlichen Zeitrahmen gesehen, konstant ist, ist der einzige Bewohner, der Erde der plötzliche Veränderungen im Gleichgewicht bewirken kann, sei dies durch großflächige Rodungen oder z.B. Verbrennung von fossilen Treibstoffen, der Mensch.

Der Hauptfaktor, der das Klima bestimmt, ist die von der Sonne eingehende Strahlung und der Faktor, mit der diese Energie erhalten bleibt.

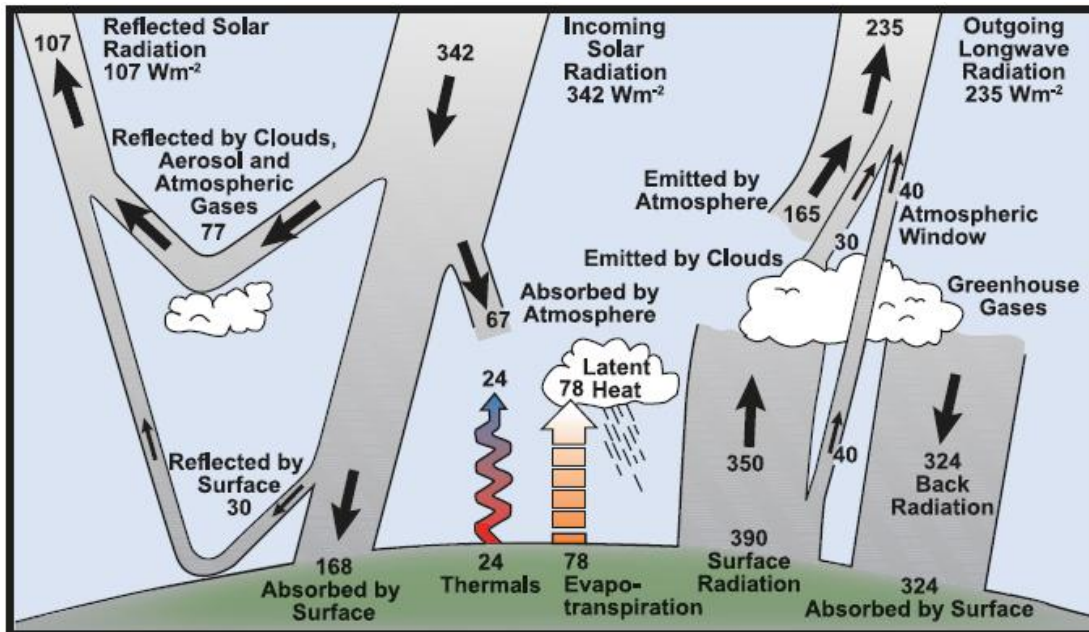


ABBILDUNG 4: STRAHLUNGSBILANZ; © IPCC FOURTH ASSESSMENT REPORT: CLIMATE CHANGE 2007 (AR4)

Die Strahlungsbilanz, zu sehen in Abb. 4, stellt den Zusammenhang zwischen eingehender, reflektierter und zurückgehaltener Strahlung her.

Laut IPCC gibt es 3 große Variablen, die die Strahlungsbilanz beeinflussen:

- Die eingehende Strahlung von der Sonne. Abhängig vom Abstand Sonne – Erde und der Sonnenaktivität. Kein Eingriff des Menschen.
- Das Reflektionsvermögen, auch Albedo genannt, der Erde. Es spielt vor allem die Oberfläche eine Rolle, also Wälder, Wüsten oder bebauten Gebiete wie Städte, aber auch Wolken, Kondensationsstreifen und Aerosole. Hier gibt es sowohl den Einfluss des Menschen als auch von Naturereignissen wie z.B. Vulkanausbrüche.
- Die Schwarzkörperstrahlung, die die Erde ins Weltall emittiert. Bei diesem Punkt setzten die sogenannten Treibhausgase an und bestätigen auch hier einen menschlichen Einfluss.

Der absolute Einfluss des Menschen ist noch immer ein Streitpunkt, und da es sich um ein derart komplexes System handelt, ist davon auszugehen, dass das auch noch eine Zeit lang so sein wird. Alle 2 Jahre legt das IPCC einen Bericht vor, der neueste Studien und Erkenntnisse in Betracht zieht und versucht den Einfluss des Menschen und die daraus resultierende Klimaänderung zu quantifizieren. Der Einfluss eines Faktors, bzw. die Größe des Einflusses eines Faktors wird dabei Radiative Forcing, angegeben in $[W/m^2]$, genannt.

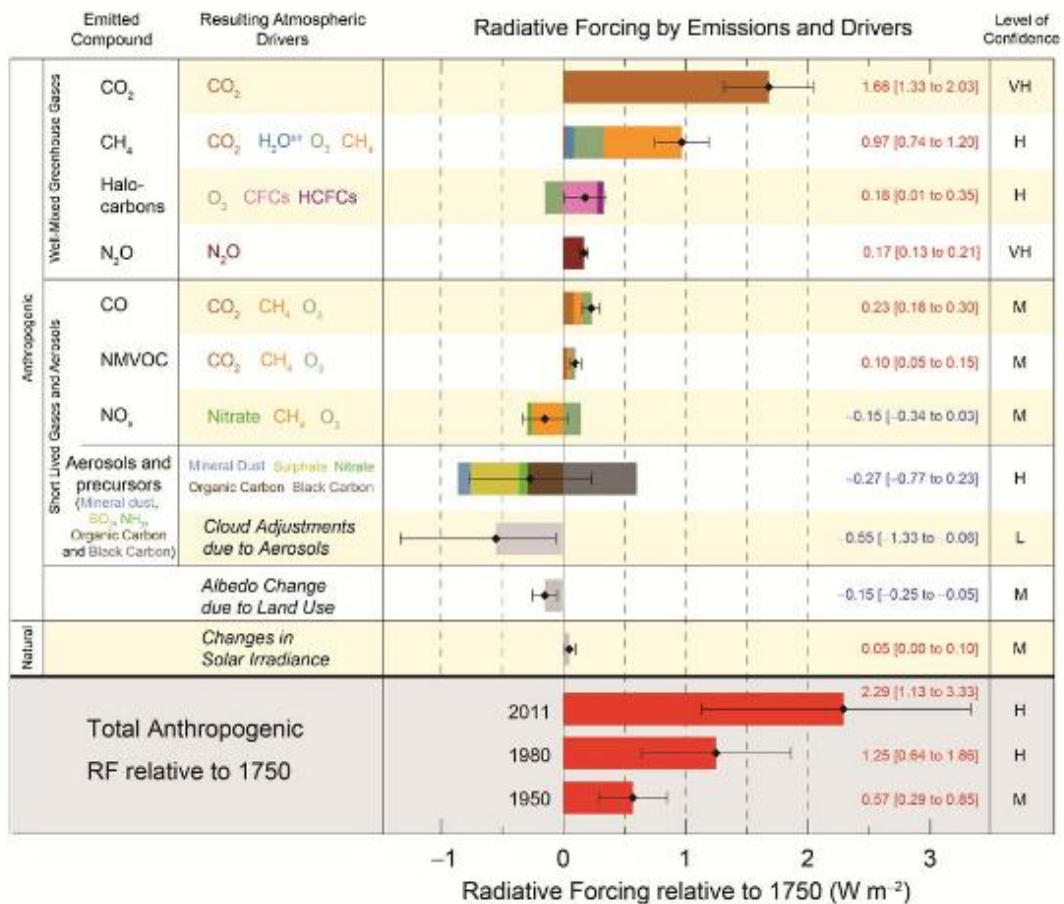


ABBILDUNG 5: EINFLÜSSE VERSCHIEDENSTER FAKTOREN AUF DIE STRAHLUNGSBILANZ; © IPCC FIFTH ASSESSMENT REPORT: CLIMATE CHANGE 2013 (AR5)

In Abb. 5 sind Einflüsse verschiedener Faktoren auf die Strahlungsbilanz angegeben. Zu beachten ist hierbei vor allem der *Level of Confidence*² (Bestimmtheitsgrad), der einen Aufschluss über mehrere Dinge gibt: Qualität, Menge, Typ und Konsistenz der gefundenen Daten; aber auch das Verständnis für

² Confidence in the validity of a finding, based on the type, amount, quality, and consistency of evidence (e.g., mechanistic understanding, theory, data, models, expert judgment) and the degree of agreement. Confidence is expressed qualitatively [IPCC Fifth Assessment Report: Climate Change 2013 (AR5)]

die dahinterliegenden Theorien und Modelle. Während dieser *Level of Confidence* für Gase und Aerosole zwischen *High* und *Very High* schwankt, befindet er sich für Wolken noch immer auf dem Status *Low*. Dieser Umstand zeigt, dass noch viel Arbeit im Gebiet der Wolkenforschung zu erbringen ist.

1.3 Wolken

Eine Wolke ist eine Ansammlung von Wassertropfen, bzw. Eiskristallen in der Atmosphäre. Per Definition spricht man daher von einem Nebel, bzw. Eisnebel. Die zwei klassischen Wege, die zur Entstehung einer Wolke führen können, sind zum Einen das Aufsteigen einer Luftmasse und zum Anderen das Durchmischen zweier Luftmassen. In beiden Fällen muss für die Bildung einer Wolke ein Gebiet abkühlen und aus diesem Grund Wasser, das zuvor gasförmig vorhanden war, auskondensieren. Während dieses Vorganges wird Verdampfungsenthalpie frei, was dafür sorgt, dass die Abkühlung langsamer erfolgt und damit die Wolke weiter aufsteigen kann.

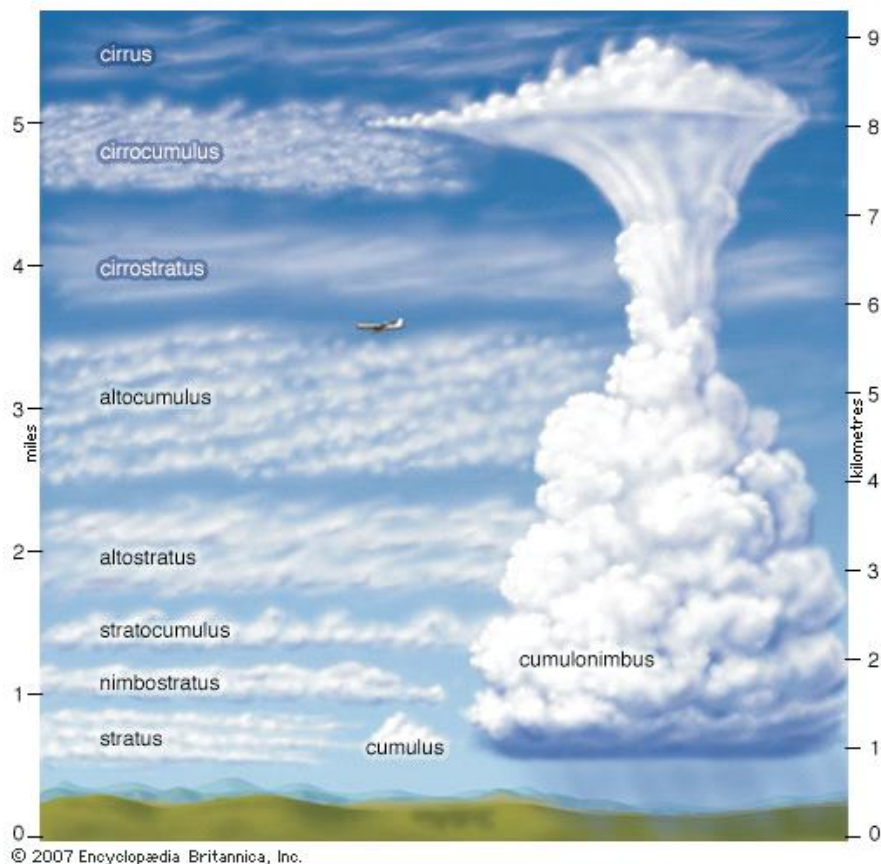


ABBILDUNG 6: TYPISCHE WOLKEN UND IHRE HÖHE

Wolken werden in der Atmosphäre laut der *World Metereological Organization* in 4 Familien eingeteilt.

TABELLE 1: WOLKENFAMILIEN

Wolkenfamilie	Polarzone	Gemäßigte Zone	Tropen
Cirro	3 bis 8 km	5 bis 13 km	6 bis 18 km
Alto	2 bis 4 km	2 bis 7 km	2 bis 8 km
Strato	0 bis 2 km	0 bis 2 km	0 bis 2 km
Nimbo	0 bis 3 km	0 bis 3 km	0 bis 3 km

Wie in Tabelle 1 zu sehen ist, sind die Familien nach der Höhe in drei Stockwerke getrennt. Bei hohen Wolken spricht man von Cirro, bei mittleren von Alto, bei niedrigen von Strato und bei Wolken die sich über mehrere Stockwerke erstrecken, spricht man von der Familie der Nimbo.

Diese Familien weisen wiederum Gattungen auf, die in Tabelle 2 zusammengestellt sind.

TABELLE 2: WOLKENGATTUNGEN

Familie	Cirro	Alto	Strato	Nimbo
Gattungen	Cirrus	Alto cumulus	Strato cumulus	Nimbostratus
	Cirrus cumulus	Altostratus	Stratus	Cumulonimbus
	Cirrostratus	Alto cumulus	Strato cumulus	

Diese Gattungen werden dann in Arten und Unterarten unterteilt, was jedoch an dieser Stelle zu weit führen würde, deshalb mag der interessierte Leser auf den Internationalen Wolkenatlas verwiesen werden.

1.3.1 Zirren



ABBILDUNG 7: ZIRRUS WOLKEN

Zirren, oder Zirkus-Wolken, sind Eiswolken, die in der oberen Troposphäre gebildet werden. Sie sind, dank ihres Erscheinungsbildes, leicht zu erkennen, da es sich meist um strahlend weiße, dünne, wie Federn aussehende Wolken handelt. Daher auch ihr Name (cirrus [lat.] = Haarlocke). Typische Höhen für das Auftreten von Zirren sind 8000-12000m. Die Temperatur in diesen Höhen beträgt meist -30°C (243 K) bis -60°C (213 K), wodurch die Feuchtigkeit der Luft als Eiskristalle ausfriert. Die Luft in solchen Höhen beinhaltet normalerweise nur wenig Feuchtigkeit, was dazu führt, dass Zirren nur eine geringe Dichte aufweisen. Dies bewirkt sowohl das weiße Strahlen (durch vorwärts gerichtete Mie-Streuung) als auch das federhafte Aussehen durch Kombination mit starken Höhenwinden. Flugverkehr findet in derselben Höhe statt, in der sich auch Zirren bilden, daher weisen auch die von den Triebwerken gebildeten Kondensationsstreifen ähnliche Eigenschaften auf und können zu den Zirkus-Wolken gezählt werden. Zirren haben zwei klimarelevante Effekte. Zum Einen reflektieren sie Sonnenstrahlung und sorgen daher für einen Abkühlungseffekt. Zum Anderen halten sie aber auch Strahlung innerhalb der Atmosphäre und sorgen für eine Erwärmung. Welcher dieser beiden Effekte überwiegt, ist im Moment noch umstritten.

1.3.2 Polarstratosphärische Wolken



ABBILDUNG 8: POLARSTRATOSPHERISCHE WOLKEN

Polarstratosphärische Wolken bilden sich in der Stratosphäre in Höhen von 20km - 29km. Wie bereits im Kapitel Atmosphäre (siehe Kapitel 1.1 Punkt Stratosphäre) besprochen, ist der Wasserdampfgehalt in der Stratosphäre sehr gering, d.h. Wolken in dieser Höhe bestehen meist aus einem drei Komponenten System aus H_2SO_4 , HNO_3 und H_2O . Damit diese Säuren jedoch Kristalle bilden, muss die Temperatur auf unter -78°C (195K) sinken. Dies geschieht in den Polarregionen, also jenseits von 80° südlicher, bzw. nördlicher Breite vor allem in den Wintermonaten. Man unterscheidet folgende Typen an PSCs:

- Typ I b: flüssig oder a: fest, enthält großteils Salpetersäure und Wasser und sehr wenig Schwefelsäure
- Typ II: fest, enthält großteils Wassereis und wenig Salpetersäurehydrate

Die genauen Bildungsmechanismen sind noch immer unbekannt, was jedoch mittlerweile bekannt ist, ist dass Salpetersäurekristalle, oder ihr wichtigstes Hydrat, das Salpetersäuretrihydrat, meist als Nukleationskeime dienen. Ob sich dann daraus Typ Ia oder Typ II PSCs bilden, hängt von den Bedingungen ab, welche in Abb. 9 schematisch zusammengestellt sind.

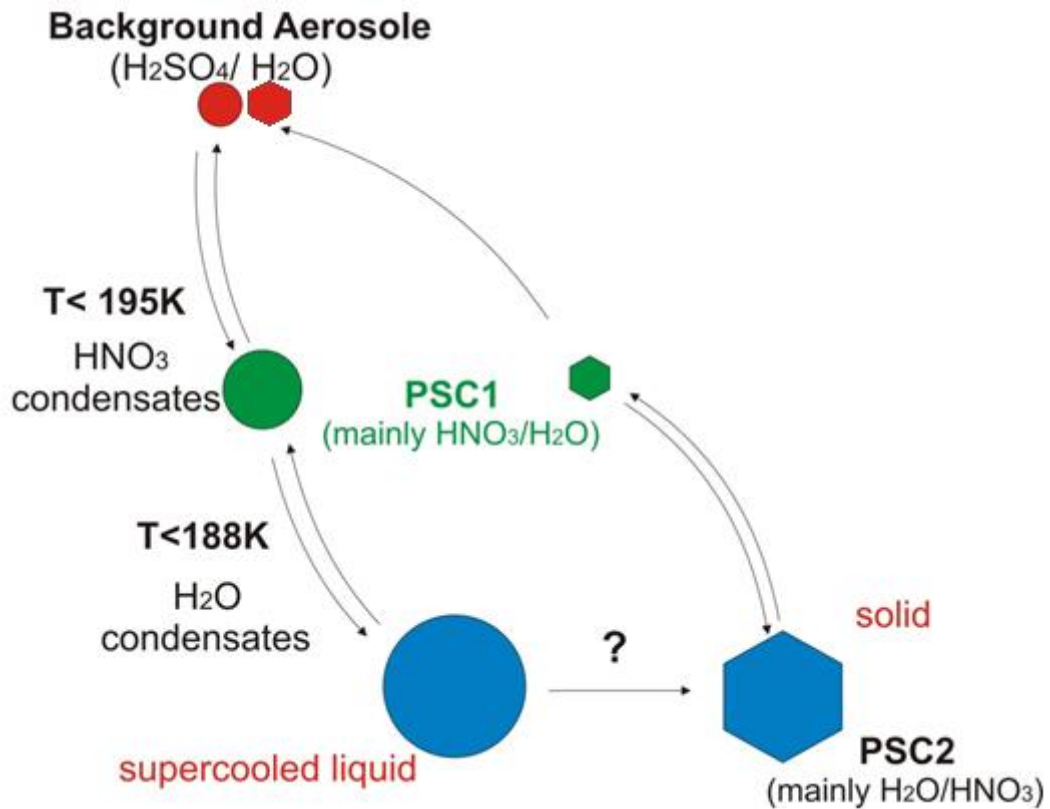


ABBILDUNG 9: SCHEMATISCHE BILDUNG VON PSCS

Da direkte chemische/physikalische Verfahren für Analysen in der Stratosphäre aus offensichtliche Gründen sehr unpraktikabel sind, hat sich als Standardmethode zur Untersuchung von PSCs LIDAR (Light Detection And Ranging) durchgesetzt. Bei einer LIDAR Messung werden kurze Laserpulse genutzt, um die Atmosphäre abzutasten. Detektiert wird dabei zeitaufgelöst das zurückgestreute Licht, wodurch erstens die Höhe, in der die Streuung stattgefunden hat, bestimmt werden kann und zweitens über das Verhältnis von Rayleighstreuung zu Miestreuung (backscatter ratio) bei bekannter Dichte der Luft die Aerosolzusammensetzung bestimmt werden kann. Mittels eines polarisationsempfindlichen Detektors ist es weiters möglich, Aussagen über die Sphärizität der gemessenen Partikel zu treffen. In Abb. 9 ist das Ergebnis einer LIDAR Messung dargestellt.

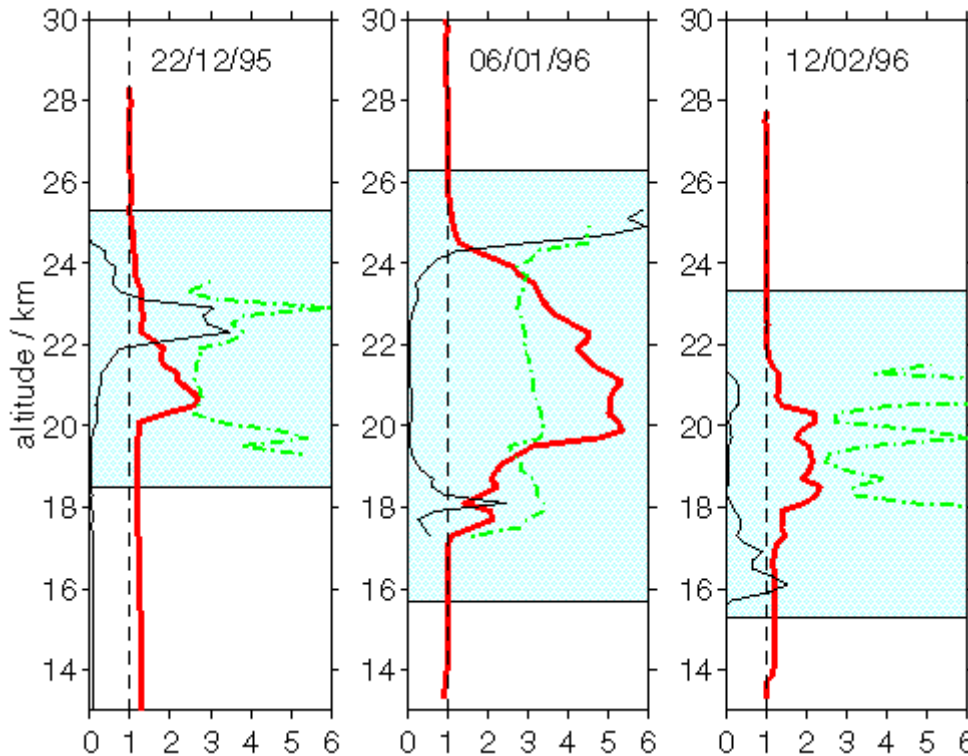


ABBILDUNG 10: LIDAR MESSUNGEN DER ARKTISCHEN STRATOSPHERE; ROT: BACKSCATTER RATIO; SCHWARZ: DEPOLARISATION; © PITTS [2009]

In Abb. 10 kann man 3 Phasen voneinander unterscheiden.

- Am Anfang des Winters bilden sich wenige hoch asphärische Partikel über einer Schicht aus sphärischen Partikeln
- In der Mitte kommt es zur Ausprägung der sogenannten Sandwichstruktur: einer starken sphärischen PSC Schicht, die oben und unten von einer asphärischen Schicht abgegrenzt wird
- Gegen Ende des Winters werden die PSC Signale schwächer, es gibt kaum Polarisierung und sie wandern zu niedrigeren Höhen

Durch LIDAR Messungen hat sich unser Verständnis über die Arten von PSCs um vieles verbessert. Vor allem seit der Inbetriebnahme eines satellitengebundenen LIDAR-Systems im All, genannt CALIPSO (Cloud-Aerosol LIDAR and Infrared Pathfinder Satellite Observations). Durch die Vielzahl der seitdem entstandenen Messungen und insbesondere der Qualität der Daten hat Pitts et al. im Jahre 2009 ein neues Klassifikationssystem vorgeschlagen, welches im Jahre 2011 noch einmal präzisiert wurde und rein auf LIDAR Daten beruht. Diese Klassifizierung nennt man P11, sie ist in Tabelle 3 und Abbildung 11 genau dargestellt.

TABELLE 3: PSC-TYPEN LAUT P11

PSC-Typen
STS
Water Ice
Mix 1
Mix 2
Mix 2 enhanced
Wave Ice

STS (supercooled ternary solution) ist eine unterkühlte Lösung aus $H_2SO_4/HNO_3/H_2O$. Water Ice PSCs sind reine Eis-Wolken. Mix1 PSCs bestehen aus Eis und NAT, wobei die Dichte an NAT Partikeln kleiner als $10^{-3} cm^{-3}$ ist. Mix 2 ist wie Mix 1, nur dass die NAT Dichte höher als $10^{-3} cm^{-3}$ ist. Mix 2 enhanced sind die NAT PSCs, die die höchste NAT- Partikel Dichte haben (über $0.1 cm^{-3}$). Und Wave Ice sind wieder Eiswolken, jedoch mit einer sehr kleinen Partikelgröße von unter $1.5\mu m$.

In Abbildung 11 sieht man die Einteilung dieser 5 Typen anhand des Depolarisationsgrades $\delta_{aerosol}$ und des inversen backscatter ratio bei einer Wellenlänge von 532nm $1/R_{532}$.

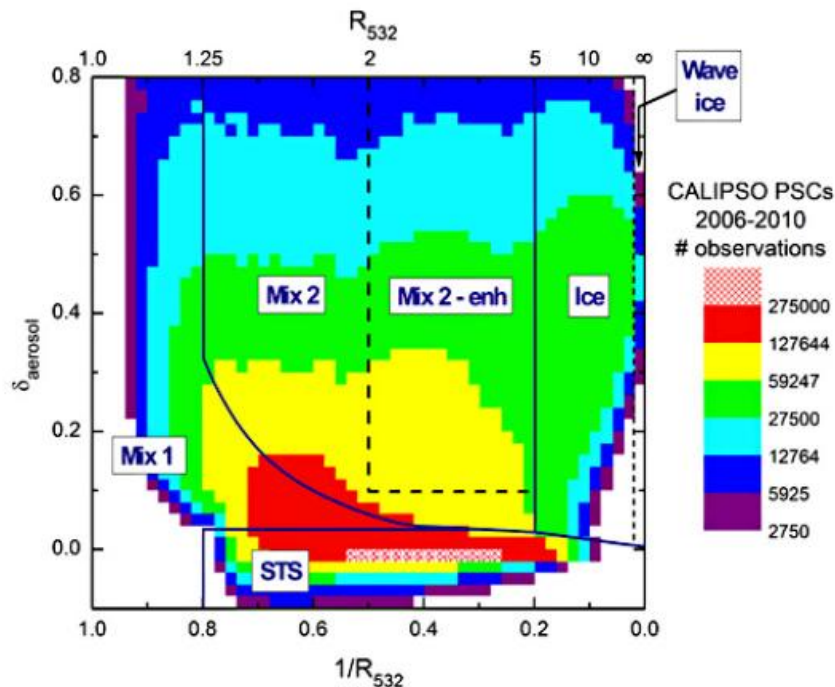


ABBILDUNG 11: EINTEILUNG DER PSC-TYPEN ANHAND VON DEPOLARISATION UND BACKSCATTER RATIO; © PITTS [2011]

Die Interferenz von Sonnenlicht an den Eiskristallen von Mix 1 und Mix 2 PSCs erzeugt perlmuttartige Farben. Daher werden sie auch als Perlmutterwolken bezeichnet. In Abb. 12 ist dies gut zu sehen, die Sonne geht bereits unter, aber durch ihre Höhe und der Krümmung der Erde, ist die Wolke noch immer beleuchtet.



ABBILDUNG 12: PERLMUTTWOLKEN

Polarstratosphärische Wolken haben auch eine große Relevanz für atmosphärische Prozesse. Sie beeinflussen z.B. die Zerstörung der stratosphärischen Ozonschicht. Es ist daher von großem Interesse, unser Wissen über diese Art von Wolken zu verbessern.

1.4 Das Rätsel der Wasserdampfübersättigung

Die Übersättigung ist wie folgt definiert:

FORMEL 2 ÜBERSÄTTIGUNG

$$S = \frac{p_{H_2O}}{p_{vap}(T)}$$

p_{H_2O} ...Partialdruck von Wasser

$p_{vap}(T)$...Dampfdruck über I_h

Übersättigung ist die treibende Kraft für Nukleation und Wachstum von Eiskristallen. Sie ist die überschüssige Aktivität relativ zur Gleichgewichtsaktivität über hexagonalem Eis. [frei nach Peter et al.2006]

Wie bereits erwähnt gibt es einige Schwierigkeiten, die Bildung von Wolken richtig zu beschreiben. Im Besonderen geht es hier um Zirrus-Wolken. Peter et al. haben 3 Fälle in Feldstudien gefunden, die das sogenannte Übersättigungs-Rätsel bilden.

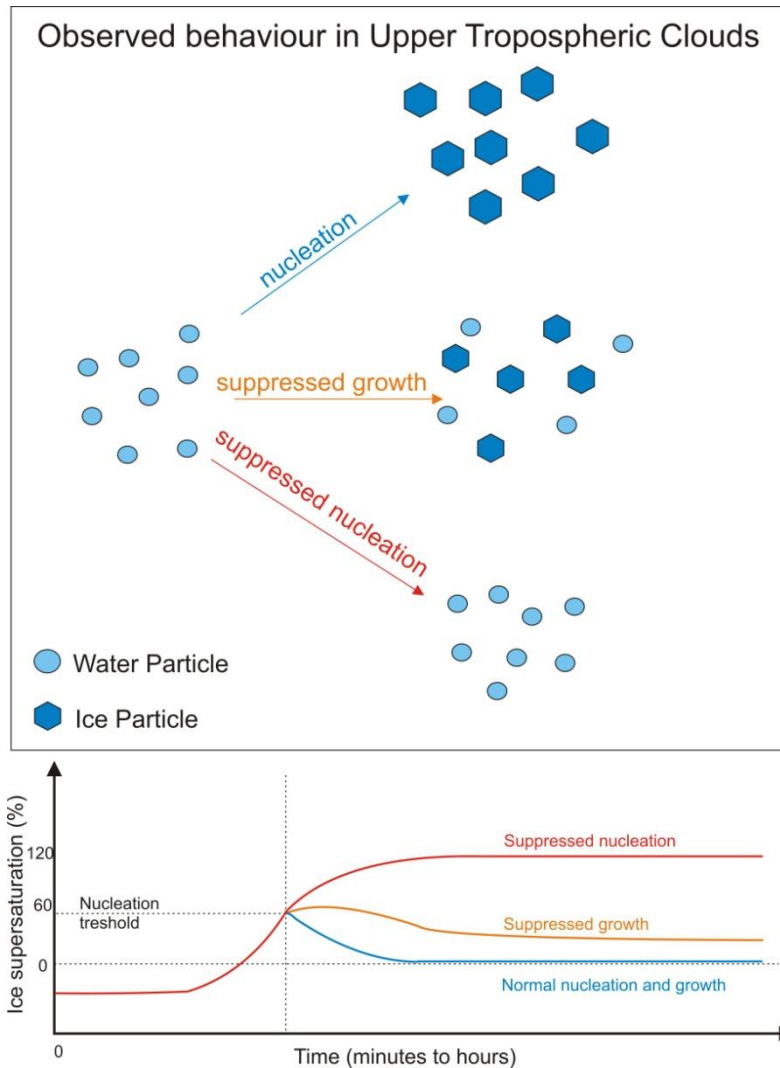


ABBILDUNG 13: 3 FÄLLE DER ZIRREN-BILDUNG; © PETER [2006]

- Fall 1 beschreibt die konventionelle Wolkenbildung, bei der eine feuchte Luftmasse aufsteigt, abkühlt, Nukleation einsetzt, wodurch die Gasphase Wasser verliert, welches als Eiskristalle ausfriert bis ein Gleichgewicht erreicht wird. Wurde in Feldstudien nicht gefunden.

- Fall 2 beschreibt ein Gebiet, in dem bereits Wolken existieren und bei dem man daher annehmen sollte, dass es sich im Gleichgewicht befindet, allerdings findet sich hier eine Übersättigung von 30%.
- Fall 3 zeigt ein wolkenfreies Gebiet, in dem die theoretische Übersättigung 60% betragen sollte. Jedoch wurden in diesen Gebieten Übersättigungen bis 120% gefunden.

Diese drei Fälle zeigen eindeutig, dass unser Wissen über die Bildung von Zirrus-Wolken noch immer sehr eingeschränkt ist. Erklärungsansätze, wie es zu dieser Übersättigung kommt, beinhalten:

- Metastabile Phasen
- Nukleationsunterdrückung durch Aerosole
- Messungenauigkeiten
- Nukleationsunterdrückung durch Oberflächenbelegungen

Im Speziellen für den dritten Fall des Übersättigungs-Rätsels eignen sich metastabile Phasen sehr gut, da der Dampfdruck über diesen grundsätzlich immer etwas höher ist als bei thermodynamisch stabilen Phasen, weshalb der Fokus dieser Arbeit genau auf diese Phasen gelegt wurde.

1.5 Metastabile Phasen

Von einer metastabilen Phase im chemischen Sinn spricht man, wenn eine Struktur nicht thermodynamisch stabil ist, aber aus kinetischen Gründen entstehen und bestehen kann. Sie nimmt also thermodynamisch gesehen kein globales, sondern nur ein lokales Minimum ein und ihr Zerfall ist kinetisch gehemmt, sodass sich eine metastabile Phase, in einem unendlichen Zeitrahmen betrachtet, immer in eine thermodynamisch stabile Phase umwandeln wird. Ermöglicht wird diese „Meta-Stabilität“ meist dadurch, dass für die Umwandlung Aktivierungsenergie notwendig ist. So z.B. auch beim wohl prominentesten Beispiel für einen metastabilen Kristall, dem Diamant. Um Diamant in seine thermodynamisch stabile Phase Graphit umzuwandeln, muss er in einer Sauerstoff freien Atmosphäre bei Normaldruck auf rund 1700K erhitzt werden. Warum es überhaupt zur Ausbildung einer metastabilen Phase kommt, erklärt die Ostwaldsche Stufenregel, die besagt, dass ein System von einem energiereichen Zustand (z.B. Schmelze) nicht direkt in den energetisch günstigsten Zustand (thermodynamisch Stabile Phase) übergeht,

sondern dabei Zwischenschritte über metastabile Phasen auftreten. Es handelt sich dabei um ein empirisches Gesetz, aber die logische Erklärung dafür ist recht einleuchtend: Ein System geht von einem energetisch hohen Zustand erst in einen energetisch ähnlichen und nicht direkt in den Zustand niedrigster Energie.

1.6 Eis

Wasser ist eines der bemerkenswertesten Moleküle, das die Chemie kennt. Es gibt rund 100 verschiedene physikalisch-chemische Anomalien bezüglich Wasser, die wohl bekannteste ist die Dichte Anomalie. Diese besagt, dass Wasser seine höchste Dichte bei 4°C hat. Das kommt daher, dass Wasser bereits im flüssigen Zustand ein Netzwerk an Wasserstoffbrückenbindungen entwickelt und somit sogar als Flüssigkeit mehrere Phasen ausbildet. Besonders ist auch der Umstand, dass Wasser im Vergleich zu anderen Hydriden aus der Sauerstoff Gruppe einen weitaus höheren Schmelzpunkt hat, zurückzuführen ist dies auf die 4 Wasserstoffbrückenbindungen, die jedes Wasser Molekül in hexagonalem Eis eingeht. Hexagonales Eis ist dabei, wenn auch die verbreitetste Form auf unserem Planeten, bei weitem nicht die einzige feste Phase, die Wasser zu bieten hat. Ebenfalls bedingt durch die Möglichkeit Wasserstoffbrücken Netzwerke auszubilden ist die Tatsache, dass Wasser dazu in der Lage ist, 15 kristalline Phasen auszubilden. Eine Zusammenstellung davon befindet sich in Tabelle 4.

TABELLE 4: EIS PHASEN

Phase	Eigenschaften/Herstellung
Eis I _h	hexagonal kristallines Eis, macht den größten Anteil in der Biosphäre aus
Eis I _c	metastabiles kubisches Eis, wird in der oberen Troposphäre vermutet
Eis II	rhomboedrische hoch geordnete Struktur, entsteht unter Druck bei 190-210K, wird zu Eis III beim Erwärmen
Eis III	tetragonales Gitter, erzeugt bei 250K und 300MPa
Eis IV	metastabile rhomboedrische Phase, gewonnen aus HDA durch Erwärmen unter 810MPa
Eis V	monokline Struktur, bei 253K und 500MPa
Eis VI	tetragonal, 270K 1.1GPa
Eis VII	kubische Phase
Eis VIII	wie Eis VII, nur von höherer Ordnung
Eis IX	tetragonale Struktur, aus Eis III durch Kühlen von 208K auf 165K, stabil unter 140K und Drücken zwischen 200MPa und 400MPa

- Eis X Protonen-geordnete Struktur, bei 70GPa
 - Eis XI orthorhombische Phase, die auch in der Natur vorkommt; Tieftemperatur-Gleichgewichtsform von I_h
 - Eis XII metastabile tetragonale Phase, erzeugt durch Erhitzen von HDA von 77K auf 183K bei ca. 810MPa
 - Eis XIII monokline Phase erzeugt durch Kühlen von Wasser auf unter 130K bei 500MPa
 - Eis XIV orthorhombische Struktur, bei 118K und 1.2GPa
 - Eis XV 80-108 K bei 1.1GPa
 - amorph LDA(low density), HDA (high density) , VHDA (very high density), HGW (Hyperquenched Glassy Water), ASW (amorphous solid water)
-

Viele dieser Phasen entstehen nur unter extremen Bedingungen. Im nachstehenden Phasendiagramm werden einige dieser Phasen gezeigt.

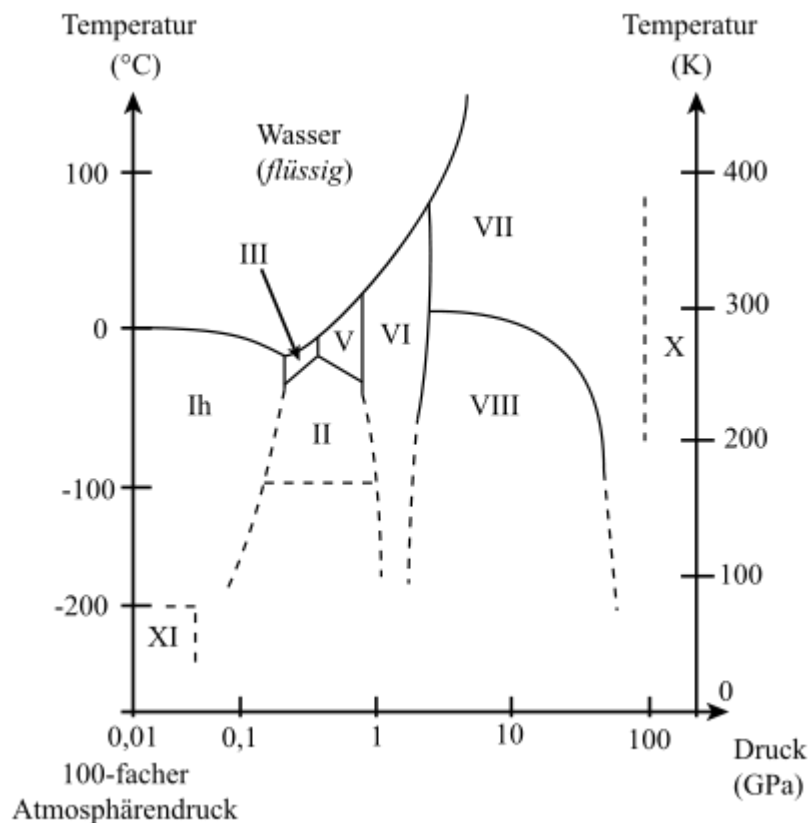


ABBILDUNG 14: EIS-PHASENDIAGRAMM; © AG CAESAR

Für atmosphärische Bedingungen relevant aufgrund der in Wolken vorherrschenden Temperatur- und Druckbedingungen sind nur die thermodynamisch stabile Phase I_h und die metastabile Phase I_c .

1.6.1 Kubisches Eis (I_c)

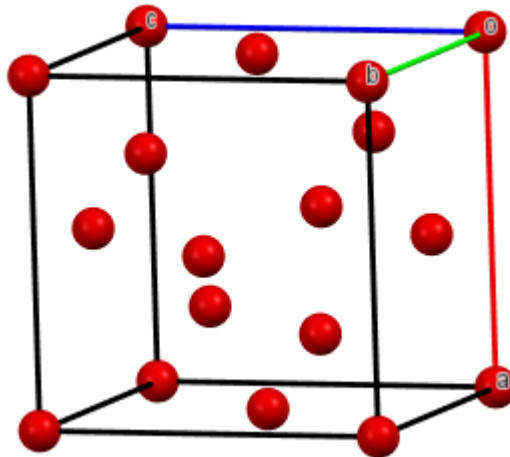


ABBILDUNG 15: STRUKTUR VON KUBISCHEM EIS

Kubisches Eis ist der Wissenschaft schon seit den 1940er Jahren bekannt [König 1943]. 34 Jahre später haben Werner Kuhs und Andere [1987] die strukturellen Eigenschaften dieser metastabilen Phase untersucht und vorgeschlagen, dass es sich um eine Fehlordnung der hexagonalen Phase handeln könnte. Die Jahre danach ist es ruhig um kubisches Eis geworden, aber aufgrund der Relevanz von kubischem Eis für die Atmosphäre hat sich die Forschung in diesem Gebiet in den letzten Jahren wieder intensiviert. Zu erwähnen ist hier die Arbeit von Murray et al., welche von Philipp Baloh im Rahmen seiner Diplomarbeit nachgeköcht wurde. Es hat sich gezeigt, dass in einer Emulsion aus Paraffinöl und Zitronensäurelösung 3 Phasen zugänglich sind: I_h , I_c und amorphes Eis.

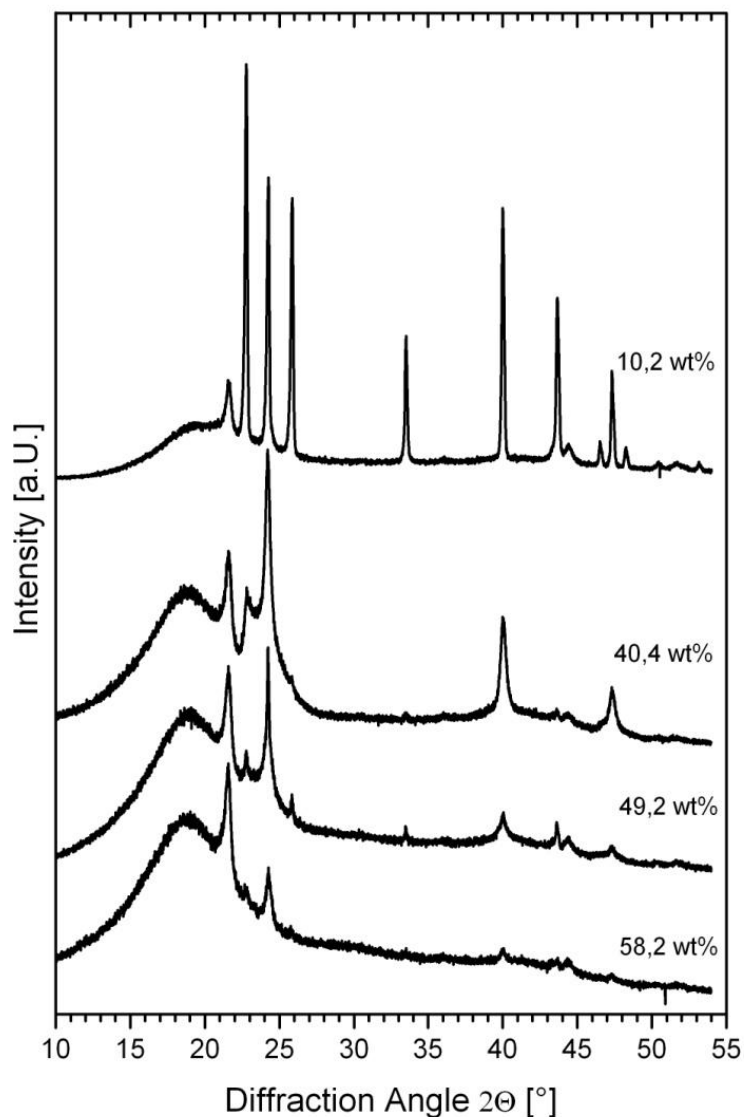


ABBILDUNG 16: DIFFRAKTOGRAMM VON ZITRONENSÄURELÖSUNGEN UNTERSCHIEDLICHER KONZENTRATION

Das Diffraktogramm in Abb. 17 zeigt Pulver-XRD Aufnahmen von hexagonalem, kubischem und amorphem Eis. Oben befindet sich die hexagonale Phase (Reflexe: Triplet bei 22.5° , 24° , 25.5° ; Singulett bei 33.5° ; Singulett bei 40° ; Singulett bei 43.5° ; Triplet bei 46.5° , 47.2° , 48°), welche in diesem Fall bei einer Konzentration von $10.2\%_w$ Zitronensäure gewonnen wurde, sich aber auch bildet, wenn die Konzentration niedriger ist, bzw. null beträgt. Die zweite Phase ist metastabiles kubisches Eis (Reflexe: Singulett bei 24° , 40° , 47.5°), welches in einer $40.4\%_w$ igen Zitronensäurelösung entsteht. Erhöht man nun die Konzentration noch weiter bis

58.2%_w, kommt man in die amorphe Phase und die einzigen Reflex, die noch gut zu erkennen sind, sind die des Paraffinöls (Reflexe: Singulets bei 21.4° und 24°). Der Umstand, dass es möglich ist, in einem System, nur durch Konzentrationsänderung von der hexagonalen Phase zur kubischen und zum Schluss zur amorphen zu kommen, führt im Endeffekt zu der Überlegung, ob kubisches Eis eine ungeordnetere Form von hexagonalem Eis ist.

1.7 Theorie der Stapelfehler

Die Idee hinter dieser Theorie ist an sich einfach. Ist es möglich, durch Stapelfehler von der hexagonalen Eis Struktur (hexagonal dicht gepackt, *hdg*) zur kubischen (kubisch dicht gepackt, *kdg*) zu kommen? *Hdg* und *kdg* unterscheiden sich von der Packungsstruktur her nur durch die Reihenfolge der aufeinander folgenden Ebenen. Sprich *hdg* hat eine Abfolge von A-B-A, während *kdg* eine Abfolge von A-B-C aufweist.

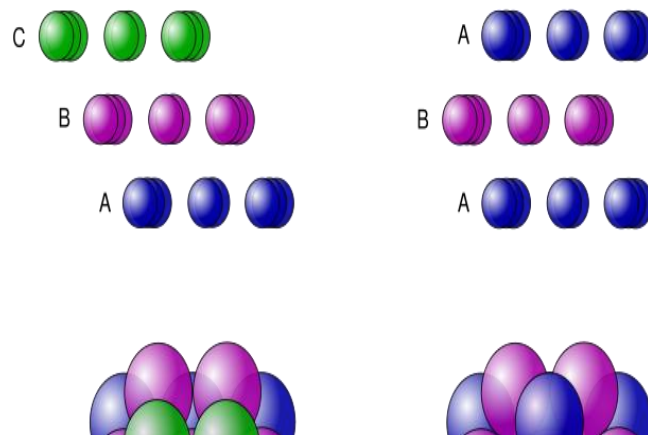


ABBILDUNG 17: KUBISCHE/HEXAGONALE STAPELABFOLGE; © MUSKID

Wenn man jetzt davon ausgeht, dass die Nukleation durch eine Fremdschubstanz wie Zitronensäure gestört wird, so bildet sich sowohl die hexagonale als auch die kubische Phase aus. Dieser Umstand erklärt auch, warum kubisches Eis nie isoliert hergestellt werden kann, sondern immer nur eine Mischung aus I_h und I_c . Die genaue Theorie wurde rechnerisch für I_c von Kuhs et al. [2008] durchgeführt von den Ausgangspunkten Eis V und Eis IX für Pulverdiffraktion.

1.8 Salpetersäuretrihydrat (NAT)

Salpetersäuretrihydrat entsteht aus drei Wassermolekülen und HNO_3 . Das Wasser kommt mittels Verdampfungsprozessen in die Atmosphäre, während Salpetersäure erst aufgebaut wird. Der Ausgangsstoff dafür ist NO . Dieses entsteht bei Verbrennungsprozessen, sowohl natürlich bei Waldbränden und Gewittern als auch in großen Mengen durch Verbrennung von fossilen Brennstoffen. NO wird rasch zu NO_2 oxidiert, welches dann über verschiedene Reaktionen (exemplarisch ist eine dargestellt) in der Atmosphäre zu HNO_3 umgewandelt wird.



Die durch solche Reaktionen gebildete Salpetersäure liegt dann gasförmig in der Atmosphäre vor und kommt je nach Gehalt der Umgebung an Wasser, als Monohydrat, Dihydrat oder Trihydrat vor. Die Bedingungen für die Bildung der unterschiedlichen Phasen sind in Abb. 18 (Phasendiagramm Wasser-Salpetersäure) angegeben.

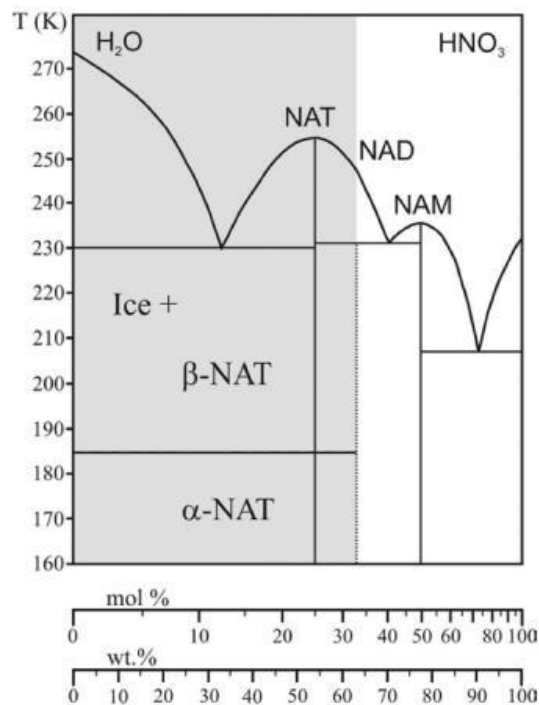


ABBILDUNG 18: PHASENDIAGRAMM NAT

Das Trihydrat der Salpetersäure ist maßgeblich an der Bildung von PSCs beteiligt, wo es je nach Typ einen Großteil der Kristalle ausmacht (Details dazu in Kapitel

1.3.2). Allerdings wurde 2004 von der NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) auch in Zirren und Kondensstreifen NAT nachgewiesen.

Damit stellt sich heraus, dass NAT nicht nur für die Stratosphäre sondern auch für die Troposphäre relevant ist. Passend dazu haben Voigt et al. [2008] am 8. August 2006 mittels Forschungsflugzeugs M55-Geophysica Hinweise darauf entdeckt, dass es einen NAT-Gürtel in der tropischen Tropopause gibt.

Lange galt die Annahme, dass NAT in kristalliner Form nur in Kombination mit Wasser-Eis vorkommt, doch Hoyle et al.[2013] haben mit CALIPSO (näheres dazu in Kapitel 1.3.2) bewiesen, dass kristallines NAT auch ohne Eis in der Atmosphäre vorkommt. Zusätzlich haben sie auch vorgeschlagen, dass dieses NAT heterogen an Nukleationskeimen, wie z.B. Meteoritenstaub, ausfriert.

Gao und das Team von der NOAA haben im Jahre 2000 ein überaus vielversprechendes Modell entwickelt, welches dazu in der Lage ist, zumindest theoretisch die Eigenschaften zu erklären, die in PSCs vorherrschen. Die Idee von Gao et al.[2000] ist, dass sich in der oberen Troposphäre statt des normalen I_h , das sogenannte Ice of complex habit (oder auch Delta Eis genannt) bildet. Dabei besteht die Eis Komponente aus einer Mischung aus hexagonalem und kubischem Eis und die Oberfläche dieser Partikel ist belegt mit NAT (gezeigt in Abb. 19). Durch die Besetzung der Oberfläche wird weiteres Kristallwachstum unterdrückt, was in Kombination mit der Vermischung aus metastabiler Phase und thermodynamisch stabiler Phase im Kristall den höheren Wasserdampfdruck erklären kann, der in Feldexperimenten in dieser Art von Wolken gefunden wurde.

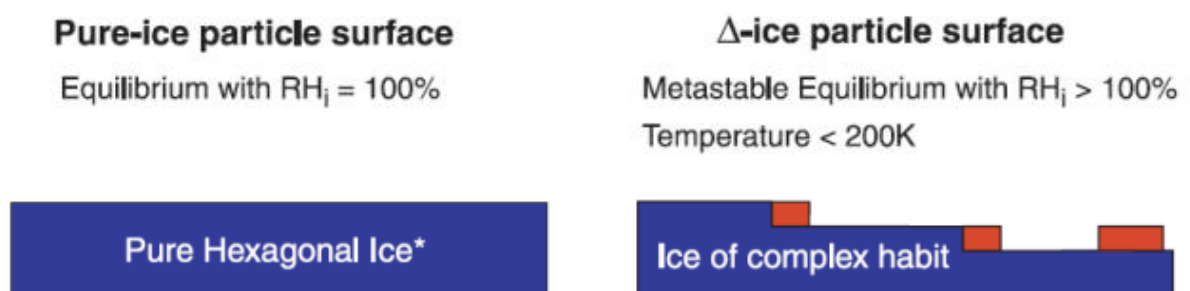


ABBILDUNG 19: VERGLEICH ZWISCHEN HEXAGONALEM EIS UND „DELTA EIS“; © GAO [2000]

An dieser Stelle drängt sich die Vermutung auf, dass in der von Gao beschriebenen Konfiguration nicht die thermodynamisch stabile Variante von NAT vorherrscht, d.h. beta-NAT, sondern die metastabile Phase alpha-NAT, die bei den

vorherrschenden Bedingungen eine Stabilität von mehreren Stunden oder Tagen haben sollte. Das Problem dabei ist jedoch, dass die metastabile NAT Phase im Moment noch nicht ausreichend untersucht wurde und die kristallographische Struktur bis dato unbekannt ist.

2. Methoden

2.1 Emulsionen als Modell

Eine Emulsion ist ein Gemisch zweier nicht mischbarer Phasen ohne sichtbare Entmischung. Ein klassisches Beispiel hierfür ist Milch, bei der die Fetttröpfchen fein dispergiert in der wässrigen Phase vorliegen. Damit sich das Ganze nicht ganz so schnell wieder entmischt (alle Emulsionen haben eine begrenzte Lebensdauer) muss ein Emulgator hinzugefügt werden. Ein Emulgator besteht aus einer hydrophilen und einer hydrophoben Gruppe und bietet somit Löslichkeit in polaren wie in apolaren Medien. Indem sich der Emulgator in der Grenzfläche anlagert, stabilisiert er die Tropfen und verhindert gleichzeitig auch ein Zusammenlaufen der Tropfen.

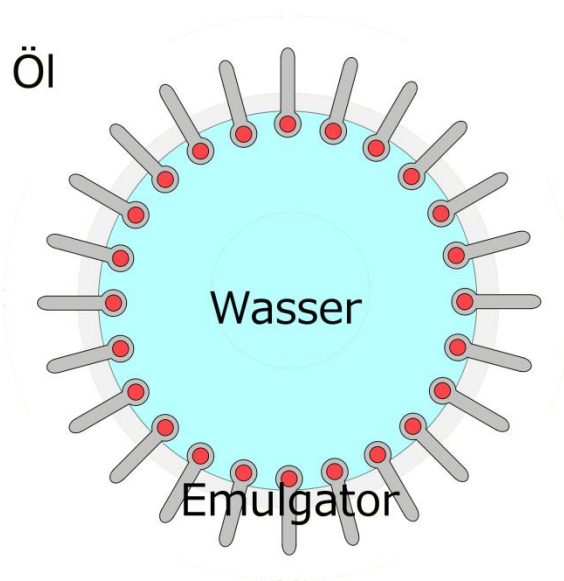


ABBILDUNG 20: MODELL EINER INVERSEN MICELLE

Im Folgenden soll erläutert werden, warum Emulsionen als Modell für Eisbildung in einer Wolke nutzen kann, obwohl eine Wolke als Nebel gilt, also eine Verteilung von Flüssigkeitstropfen in einer Gasphase darstellt. Der entscheidende Punkt für die zu untersuchenden Eigenschaften ist, dass die Tropfen voneinander getrennt und in einer definierten Größe vorliegen. Die Eis-Nukleationsrate hängt direkt vom Volumen der Tropfen ab, da größere Tropfen (bei der heterogenen Eisnukleation) per se mehr Nukleationskeime enthalten als kleine Tropfen bzw. da ein großes Volumen (bei der homogenen Nukleation) eine größere Wahrscheinlichkeit zur spontanen Bildung von stabilen Eisclustern hat. Auch der Umstand, dass verbundene Tropfen, als Ganzes durchfrieren würden macht eine Trennung für jegliche wissenschaftliche Untersuchung unumgänglich.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Möglichkeit Röntgenpulverdiffraktion an gefrorenen Emulsionen zu betreiben (was an einem Nebel nicht möglich ist). Dies funktioniert, da die gefrorenen Tropfen einer Emulsion dieselben Charakteristika wie ein Pulver aufweisen. Aus diesen Gründen wurde die Emulsion schon oft als Modellsystem für die Beobachtung von Nukleationsvorgängen genutzt.

2.2 Röntgendiffraktion

Als Röntgenstrahlung bezeichnet man elektromagnetische Strahlung mit Wellenlängen zwischen 10^{-8}m und 10^{-12}m . Wobei dieser Bereich unterteilt wird in weiche ($10^{-8}\text{m} - 10^{-10}\text{m}$) und harte Röntgenstrahlung ($10^{-10}\text{m} - 10^{-12}\text{m}$).

2.2.1 Erzeugung

Im Allgemeinen gibt es 2 Arten von Röntgenstrahlung, charakteristische Röntgenstrahlung, welche ein Linienspektrum aufweist und bei hochenergetischen Elektronenübergängen in Atomen oder Molekülen entsteht, und kontinuierliche Röntgenstrahlung, die beim Abbremsen von zuvor beschleunigten Elektronen in Form von Bremsstrahlung frei wird.

2.2.2 Röntgenröhre

Eine klassische Methode um Röntgenstrahlung zu erzeugen, ist die Röntgenröhre, welche schematisch in Abb. 21 dargestellt ist.

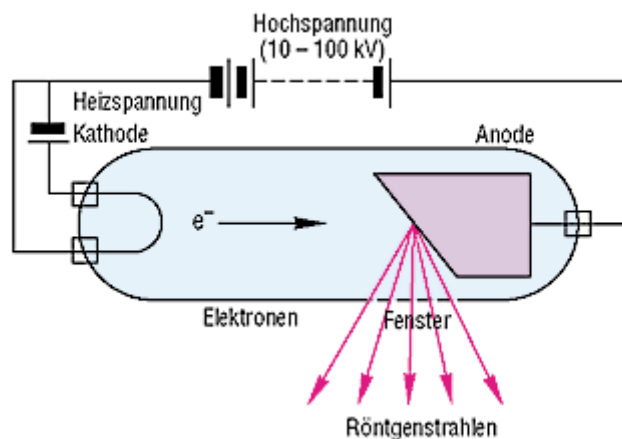


ABBILDUNG 21: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINER RÖNTGENRÖHRE

In einer Röntgenröhre werden Elektronen von einer Kathode in Richtung Anode beschleunigt, wobei das Target meist aus Wolfram, Kupfer oder Molybdän besteht. Die beschleunigten Elektronen werden am Target stark abgebremst, wobei Bremsstrahlung (diese macht aber nur ca. 1% der aufgewendeten Energie aus) und Wärme entstehen. Neben der Bremsstrahlung emittiert das Target auch die

charakteristische Röntgenstrahlung, die nach Monochromatisierung gut für Beugungsexperimente genutzt werden kann.

2.2.3 Verwendung

Die Wellenlänge von Röntgenstrahlung entspricht in etwa den Gitterabständen in Kristallen, womit sie für Beugungsexperimente an Kristallgittern geeignet sind. Die Braggsche Gleichung beschreibt die bei der Beugung auftretende Interferenz von Röntgenlicht an den Netzebenen des Kristalls:

FORMEL 3: BRAGG GLEICHUNG

$$n * \lambda = 2 * d * \sin\theta$$

n...eine natürliche Zahl

λ ...Wellenlänge

d...Gitterebenenabstand

θ ...Beugungswinkel

Bei dieser Formel ist gut zu sehen, dass $2d\sin\theta$ immer ein ganzes Vielfaches der Wellenlänge sein muss, damit es zu Kohärenz zwischen den an unterschiedlichen Kristallebenen gebeugten Röntgenstrahlen kommt. Damit ist es möglich, sowohl Gitterabstände in Kristallen zu berechnen wie auch durch Auftreten bestimmter Reflexe auf die Metrik des Kristalls zu schließen.

Die Streuung der Röntgenstrahlung erfolgt an der Elektronenhülle, damit ist die Amplitude der gestreuten Welle annähernd proportional zur Elektronenanzahl des betroffenen Atoms.

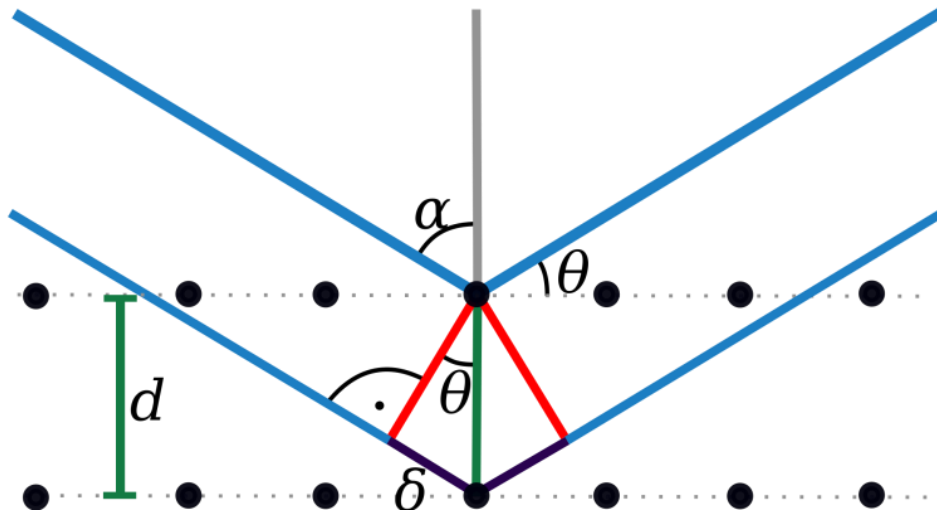


ABBILDUNG 22: GRAPHISCHE DARSTELLUNG DER BRAGG-BEDINGUNG

Da Elektronenhüllen nicht punktförmig sind, sondern durchaus von der Ausdehnung in die Größenordnung der Wellenlänge der Röntgenstrahlen reichen, und positiver Interferenz nur dann auftritt, wenn die Streuzentren direkt auf einer Gitterebene liegen, kommt es hier nochmals zu einer Amplitudenabschwächung. Die Phasenverschiebung die diese Amplitudenabschwächung bedingt, wird umso größer, je kleiner der Gitterabstand und je größer λ/θ sind.

Somit lässt sich leicht erkennen, dass, z.B. zur Bestimmung der Positionen von Wasserstoffatomen, XRD keine geeignete Methode ist. Hierfür eignet sich am besten Neutronenbeugung, da Neutronen mit dem Kern des Atoms wechselwirken.

2.2.4 Geometrie

Es gibt verschiedenste Möglichkeiten, wie ein Gerät aufgebaut sein kann, um Röntgendiffraktogramme aufzunehmen, jedoch wird an dieser Stelle nur auf die verwendete Bragg-Brentano-Geometrie eingegangen.

Im Allgemeinen ist diese Anordnung für ebene Pulverproben gedacht, kann jedoch auch für Emulsionen sehr gut eingesetzt werden, da diese sich die wichtigen Eigenschaften (flache, ebene Probe; zufällige Orientierung der Kristallite) mit dem Pulver teilen.

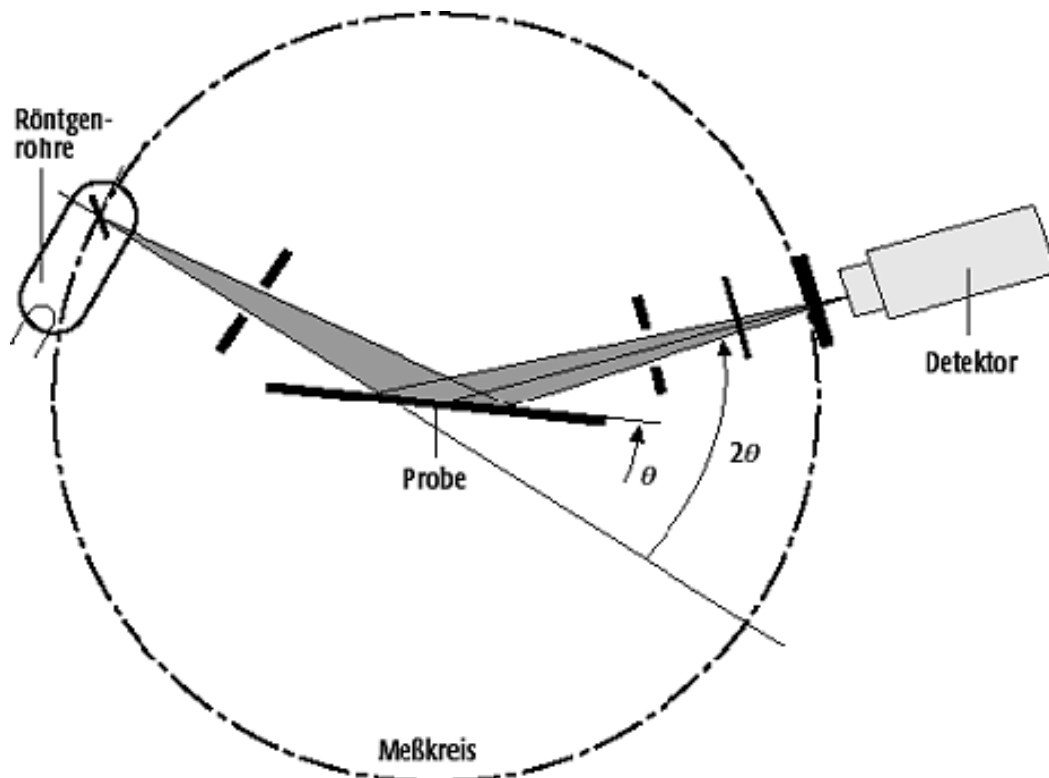


ABBILDUNG 23: BRAGG-BRENTANO GEOMETRIE

Das Grundprinzip der Bragg-Brentano-Geometrie besteht darin, dass der Detektor fixiert ist und die Probe sowie der Detektor gekoppelt im Verhältnis 1:2 miteinander bewegt werden. Dabei ist wichtig, dass die Abstände Röhrenfokus – Probe und Probe – Detektorblende gleich sind. In der Praxis gibt es noch eine zweite Art, dies zu verwirklichen, und zwar indem die Probe fixiert ist und der Detektor mit derselben Winkelgeschwindigkeit wie die Röhre entgegengesetzt bewegt wird. Man spricht dann auch von der θ - θ Geometrie. Diese ist die bevorzugte Geometrie für flüssige Proben, auch deshalb weil die Probe auch noch gekühlt werden muss und dies mittels eines Kryosystems leichter zu bewerkstelligen ist, wenn die Probe fixiert ist.

2.2.5 Einstellungen und Kalibration

Für die in dieser Arbeit veröffentlichten Messungen wurde ein Panalytical XpertPro verwendet, welches in Abb. 24 zu sehen ist, verwendet.



ABBILDUNG 24: PANALYTICAL XPERT PRO DES RÖNTGENZENTRUMS AN DER TU WIEN

Die verwendeten Messeinstellungen sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

TABELLE 5: XRD MESSEINSTELLUNGEN

Wellenlänge	CuK α
Röhrenspannung	40kV
Stromstärke	40mA
Sollerspalt	0,04rad
Detektor	Xcelerator
Detektormodus	Scanning
Aktive Scanlänge	2,122°
Filter	Nickel
Spalt Röhrenseite	1/4 rad
Spalt Detektorseite	0.1mm

Vor jeder Messung wurde eine Halbschatten-Höhenkalibration durchgeführt, um eine optimal positionierte Probe zu erhalten. Mit den Einstellungen aus Tabelle 5 wurde zuerst die Intensität ohne Probe bei direktem Strahlendurchgang ($2\theta=0^\circ$) festgestellt und im Anschluss die Probe so in der Höhe justiert, dass die halbe

Maximalintensität erreicht wurde. Der daraufhin aufgenommene Peak wurde dazu benutzt, den θ -Offset zu bestimmen, indem θ für das Zentrum des Peaks bestimmt wurde.

TABELLE 6: XRD KALIBRATIONSEINSTELLUNGEN

Wellenlänge	CuK α
Röhrensorgung	40kV
Stromstärke	20mA
Sollerspalt	0,04rad
Detektor	Xcelerator
Detektormodus	Receiving Slit
Aktive Scanlänge	2,17°
Filter	-
Strahlabschwächer	Cu 0.2mm
Spalt Röhrenseite	¼ rad
Spalt Detektorseite	3mm

Analog gestaltet sich die Kalibration bezüglich des ω -Winkels und nach Abschluss des Verfahrens erhält man eine optimal auf 2θ , ω und Z ausgerichtete Probe.

2.2.6 Kryostat

Als Kryostat wurde ein Oxford Phenix Cryo N° P00015, angeschlossen an einen Closed-Cycle-Heliumkompressor (d.h. das Helium wird in einem kontinuierlichen geschlossenen Kreislauf geführt und muss nicht nachgefüllt werden), verwendet.



ABBILDUNG 25: KRYOSTAT

Um die Proben auf die gewünschte Temperatur zu bringen, wurden verschiedenste Temperaturprogramme benutzt, wovon einige nur das Ziel hatten, die angestrebte

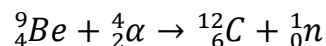
Temperatur zu erreichen, während andere auch die Abkühlraten in Wolken simulierten.

2.3 Neutronenbeugung

Neutronen sind Teilchen ohne elektrische Ladung. Für die Verwendung von Neutronenbeugung gilt, was bereits im Kapitel zu Röntgendiffraktion (2.2.3) besprochen wurde. Neutronen haben allerdings, ganz im Gegensatz zu Photonen, die bei XRD eingesetzt werden, ein magnetisches Moment ($-0.966 \times 10^{-26} \text{JT}^{-1}$), eine Masse ($1.674 \times 10^{-27} \text{kg}$) und streuen, statt an der Elektronenhülle, direkt am Kern des Atoms. Dieser Streuquerschnitt ist für unterschiedliche Atomsorten unterschiedlich groß und unterscheidet sich sogar zwischen den Isotopen des gleichen Elements. So kommt es bei Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und Neutronen nur zu diffuser Streuung, was die Qualität der Diffraktogramme mindert, weshalb für Neutronenbeugungsexperimente nur deuterierte Stoffe verwendet werden.

2.3.1 Herstellung

Normalerweise kommen Neutronen im Atomkernen vor, um jedoch Beugung zu betreiben, benötigt man freie Neutronen. Entdeckt wurden freie Neutronen im Jahre 1930 von Walther Bothe durch den Beschuss von Beryllium mit Alphateilchen, wobei Neutronen nach folgender Reaktion frei werden:



Die Lebensdauer von Neutronen im Vakuum beträgt in etwa 880s und die derzeit dominante Methode für die Erzeugung freier Neutronen ist die Kernreaktion eines Fissionsreaktors.

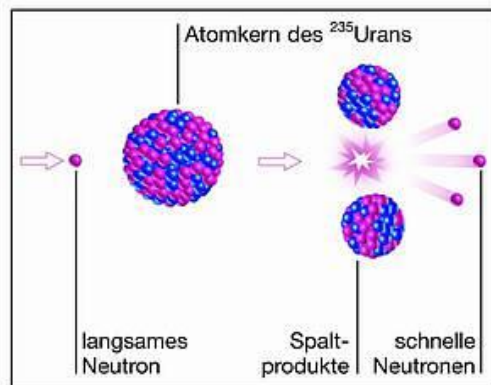


ABBILDUNG 26: FISSIONSREAKTION

Die Reaktion aus Abb. 26 wird mittels Regelstäbe kontrolliert, damit es nicht zu einer unkontrollierten, sich selbst beschleunigenden Fissionsreaktion kommt. Ein Teil der Neutronen wird abgezogen und steht damit für Beugungsexperimente zur Verfügung, der andere Teil ist dafür zuständig, die Kernreaktion am Laufen zu halten.

2.3.2 FRM II

Die Neutronendaten dieser Arbeit stammen von der Forschungseinrichtung FRM II (Forschungs Reaktor München 2) deshalb wird an dieser Stelle spezifisch auf den Reaktor und die verwendete Einrichtung eingegangen.



ABBILDUNG 27: FRM II

2.3.3 Reaktor

Das FRM II, in Abb. 27 von oben zu sehen, bietet eine moderne Neutronenquelle. Der Reaktor hat ein besonders kleines Volumen und bietet dadurch sehr hohe Neutronendichten. Der Reaktorkern wird mit Leichtwasser gekühlt und ist umgeben von einem Moderatortank mit schwerem Wasser.

Die erzeugten Neutronen werden in Sekundärmoderatortanks abgekühlt (für die meisten Experimente benötigt man kalte Neutronen), mittels Strahlrohren aus den Tanks extrahiert und von Neutronenleitern zu den Experimenten transportiert.

2.3.4 Neutronenleiter

Neutronenleiter transportieren besonders langsame Neutronen durch Reflexion über große Distanzen (bis zu 100m) vom Reaktor zu den Experimentiereinrichtungen. Für die Reflexion gibt es zwei Methoden:

- Totalreflexion in einer dünnen Schicht aus ^{58}Ni
- Interferenzen an einer komplex aufgebauten Vielfachschicht

Die Schichten werden auf extrem glatten und ebenen Glasplatten aufgebracht und diese dann in rechteckigen Neutronenleiterrohren verbaut.



ABBILDUNG 28: NEUTRONENLEITER

Diese Art der Neutronenleitung hat nicht nur den Vorteil, dass große Distanzen überwunden werden können, sondern auch, dass der vom Reaktorkern stammende Untergrund eliminiert wird. Höher energetische Neutronen treten aus

dem Leiter aus und so kann mit einer sehr geringen Krümmung und ausreichender Länge der Untergrund des Reaktors vollständig ausgelöscht werden.

2.3.5 SPODI

Das Structure Powder Diffractometer, kurz SPODI, ist ein hochauflösendes Pulverdiffraktometer, speziell ausgelegt auf Neutronenbeugung. In der benutzten Konfiguration ist es ausgestattet mit einem Closed-Cycle Kryostaten, der Temperaturen von 3K bis 300K ermöglicht, es kann aber auch mit einem Hochtemperaturofen ausgestattet werden und damit Temperaturen von 1600K erreichen, oder für magnetische Fragestellungen mit einem Kryomagneten ausgerüstet werden, der Feldstärken von 5Tesla erreicht.

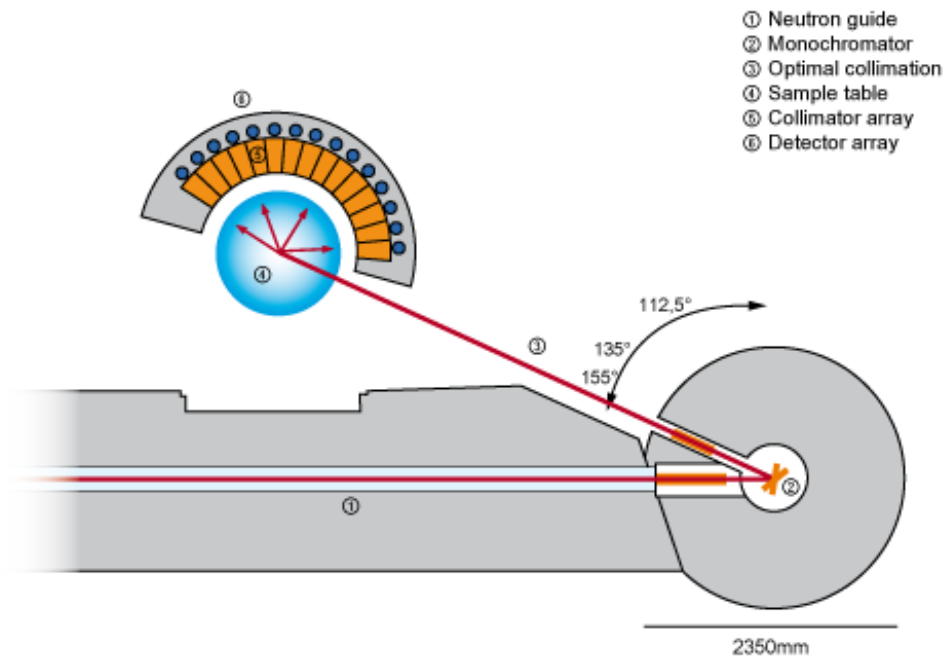


ABBILDUNG 29: SKIZZE SPODI

Wie im schematischen Aufbau in Abbildung 29 gezeigt ist, bietet das SPODI einen Flächendetektor, der aus 80 ^3He positionsempfindlichen Detektorröhren, mit einer aktiven Höhe von 300mm, aufgebaut ist. Jeder Detektor deckt 2° ab, womit sich bei 80 Stück eine Detektorwinkel von 160° ergibt.

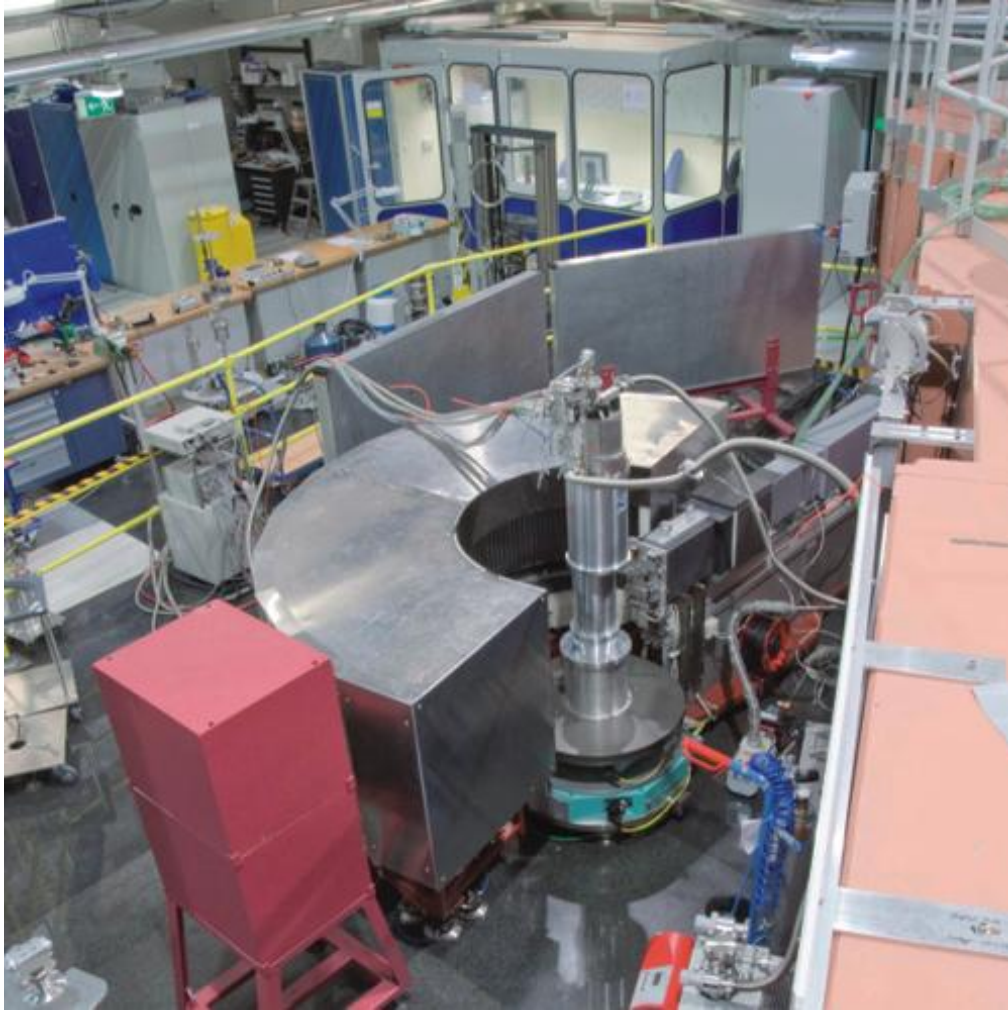


ABBILDUNG 30: SPODI

Die Standardkonfiguration benutzt eine Neutronenwellenlänge von $1,55\text{\AA}$, wobei aber für Kleinwinkelstreuungsexperimente bis $4,08\text{\AA}$ möglich sind. Die Probenhaltung erfolgt über Vanadium Probenröhrchen, da Vanadium einen sehr geringen Stoßquerschnitt im Bezug auf Neutronen hat.

2.4 SEM

In einem Scanning Electron Microscope wird die Probe von einem Elektronenstrahl abgerastert, die durch die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Objekt entstehenden Sekundärelektronen von einem Detektor aufgefangen und in ein topographisches Bild umgewandelt. Damit die Elektronenausbeute dabei hoch ist und es zu möglichst wenig Interferenz zwischen Elektronen und der objektumgebenden Atmosphäre kommt, benötigt man ein Vakuum von mindestens 10^{-4} mbar.

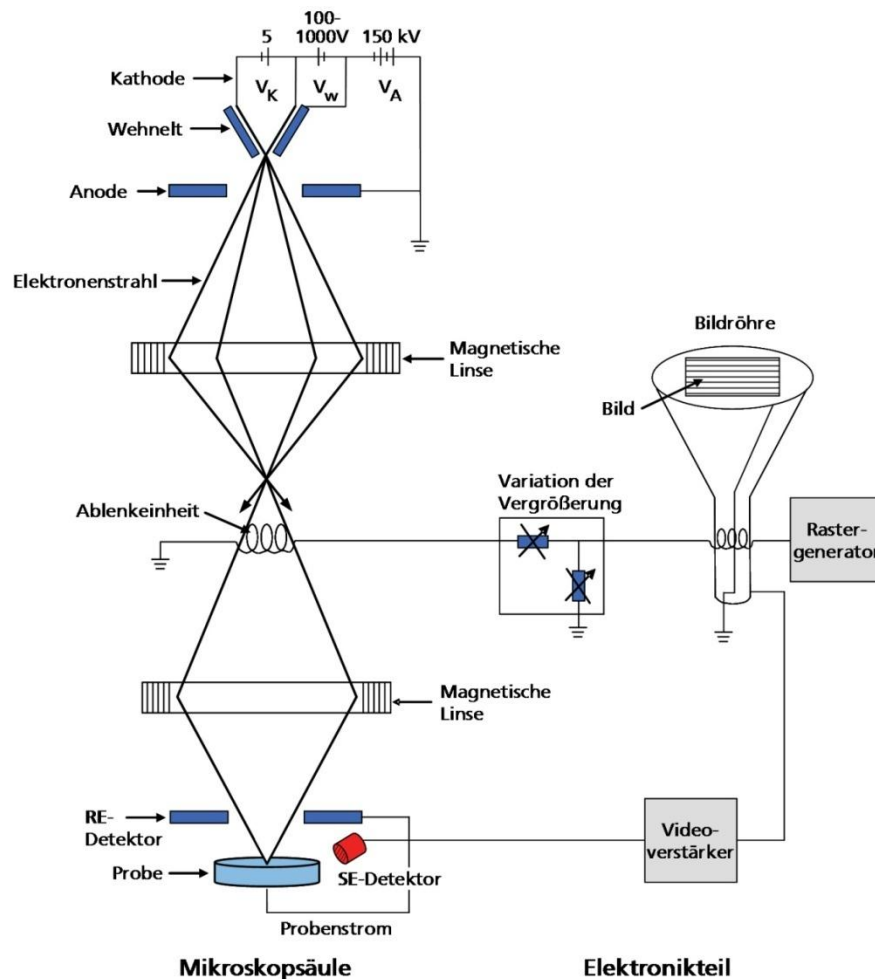


ABBILDUNG 31: FUNKTIONSSKIZZE SEM

Proben für diese Methode müssen leitend und geerdet sein, um eine Ansammlung von Ladung an der Probenoberfläche zu vermeiden, was zu Bildfehlern führen würde. Daher müssen nicht-leitende Proben mit einer leitenden Schicht überzogen werden. Dieser Prozess wird Sputtern genannt. Sputtern und der niedrige

Betriebsdruck war für die verwendeten Kryoproben nicht möglich und aus diesem Grund wurde eine abgeänderte Variante des SEM, das ESEM, verwendet.

2.4.1 ESEM

Environmental Scanning Electron Microscopy ist ein spezieller Modus eines SEM, bei dem sowohl höhere Drücke, was wiederum ermöglicht, bei Atmosphären relevanten Drücken Bilder aufzunehmen, als auch die Verwendung von nicht-leitenden Proben möglich sind. Machbar wird dies durch einen modifizierten Detektor und ein Imaging gas im Probenraum, in unserem Fall Wasserdampf, welches 2 Hauptfunktionen erfüllt:

- Signalverstärkung: Sekundärelektronen stoßen auf Gasatome und es kommt zu einer Verstärkungskaskade.
- Ladungsneutralisation der Probe: Die positiv ionisierten Gasatome treffen auf die Probenoberfläche und neutralisieren die durch den Elektronenstrahl negativ geladene Probe.

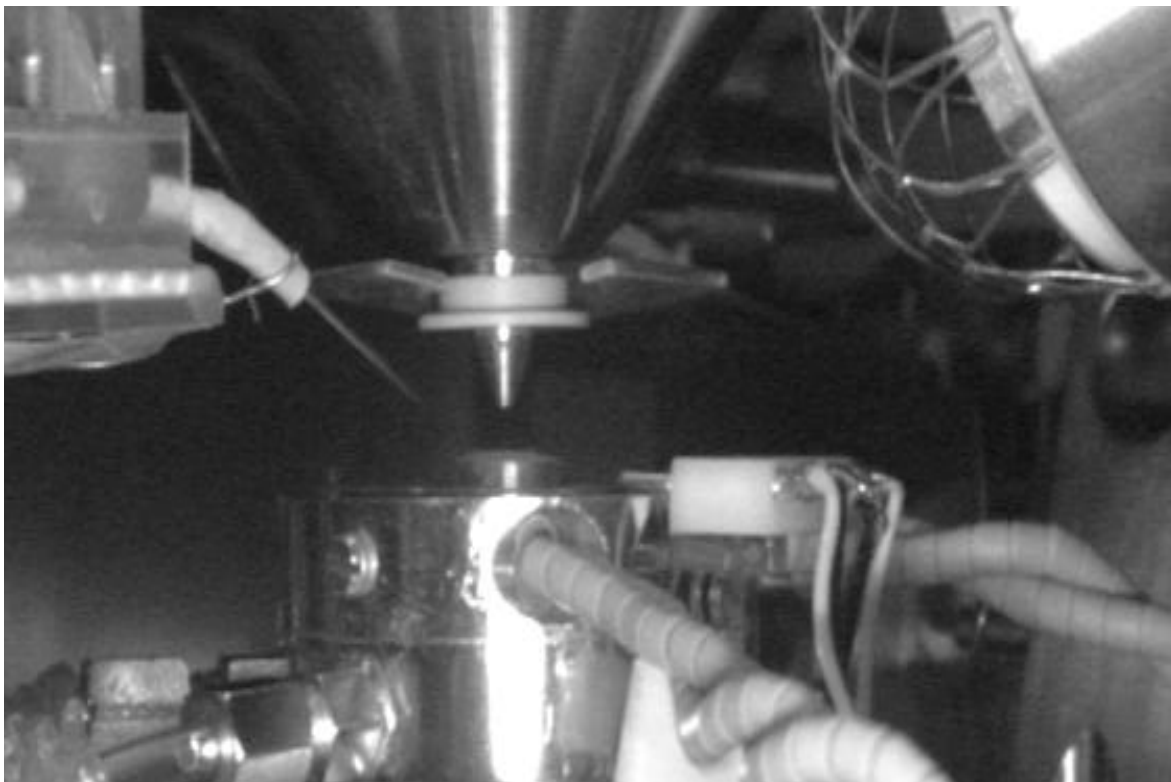


ABBILDUNG 32: PROBENKAMMER ESEM; IN DER MITTE VON OBEN KOMMT DER ELEKTRONENSTRAHL, TRIFFT AUF DIE PROBE, WIRD VON DER LINKS ZU SEHENDEN DETEKTORNADEL DETEKTIERT.

Natürlich hat diese Methode nicht nur Vorteile, sondern auch Nachteile, wie z.B.:

- Langsamere Rastergeschwindigkeit
- Schlechtere Auflösung
- Aufwändigere Röntgenanalyse (EDX)
- Eine Minimalvergrößerung von ca. 50-facher Vergrößerung

All diese Nachteile sind abhängig vom verwendeten Gerät und dem verwendeten Gas im Probenraum.

2.5 Probenherstellung

Die Probenpräparation erfolgte unterschiedlich für die Untersuchungen der zwei im Fokus stehenden metastabilen Phasen und ist im Anschluss dargestellt.

2.5.1 Kubisches Eis

Die gemessenen Emulsionen waren alle gleich aufgebaut, und zwar aus 40%_w wässriger Lösung und 60%_w Öl. Als Emulgator diente Lanolin, welches mit einer Konzentration von 10%_w bei etwa 50°C in das Öl eingerührt wurde. Anschließend wurden 40 Teile der jeweiligen wässrigen Lösung mit 60 Teilen Öl-Emulgator-Gemisch vermennt und mittels Magnetrührer bei 1400 R/min 2 Stunden gerührt, bis sich eine stabile, milchig-weiße Emulsion bildete.



ABBILDUNG 33: EMULSION

Die verwendeten Öle und wässrigen Lösungen sind Tabelle 7 zusammengestellt.

TABELLE 7: ZUSAMMENSTELLUNG DER EMULSIONEN/SÄURELÖSUNGEN

Öl	Säure	Konzentration
Paraffin	Malon	1.0M
Paraffin	Malon	4.5M
Paraffin	Glutar	1.0M
Paraffin	Glutar	4.5M
Paraffin	Wein	1.0M
Paraffin	Wein	4.5M
Halocarbon	Wein	4.5M

2.5.2 Alpha-NAT

Für die Herstellung der amorphen alpha-NAT Probe wurde eine Plexiglasbox (zu sehen in Abb. 34) aufgebaut, die als billige und entsorgbare Glove-box dienen soll (bei der Herstellung entstehende Nebel aus reiner Salpetersäure sind hoch korrosiv).



ABBILDUNG 34: KAMMER FÜR DIE NAT-PROBENPRÄPERATION

Diese Box wurde mit N_2 geflutet und während der Herstellung der Proben weiter durchströmt, um Luft und damit Wasser von den Proben fernzuhalten. In der Box

befand sich weiters ein Dewar mit flüssigem Stickstoff, über dem ein Nebulizer (Fa. Meinhard TR-50-A1) montiert war, welcher die Probe fein dispergierte, so dass sie im Stickstoff amorph ausfror. Als Treibgas für den Nebulizer wurde Argon verwendet. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 35 gezeigt, in der man den Dewar gefüllt mit flüssigem Stickstoff, einen blechernen Trichter, den Nebulizer und einen Probenauffangbehälter sieht. Für die XRD-Messungen am XRC wurde die Probe in Teflondöschen aufgefangen, während für die Neutronendiffraktion direkt in die Vanadiumprobenküvetten gesprüht wurde, was ein erneutes Öffnen und Umleeren eliminierte. Nach der Herstellung wurden die Probenbehälter in einem Transportdewar gelagert.

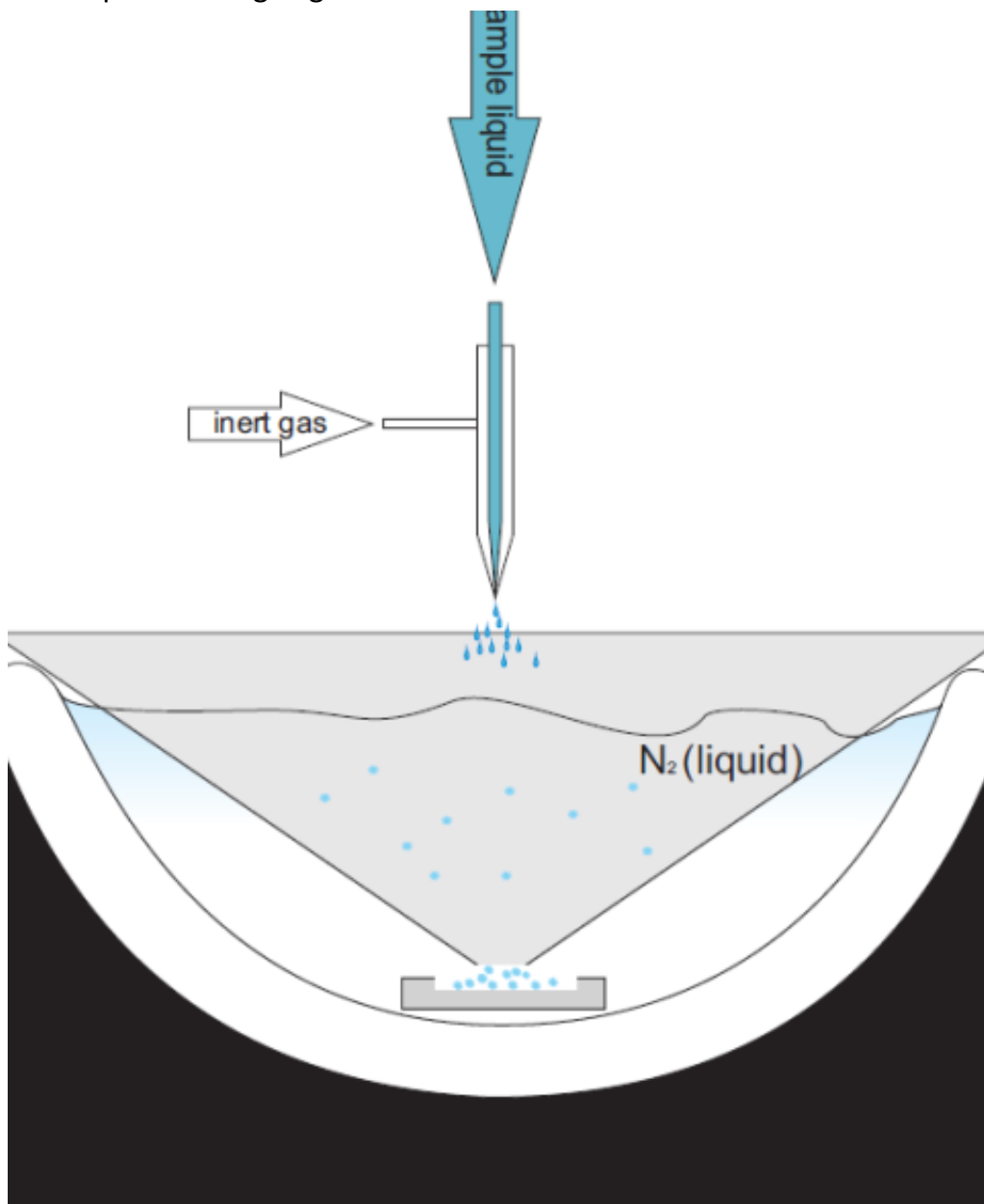


ABBILDUNG 35: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES AUFBAUS ZUR HERSTELLUNG VON AMORPHEN NAT

3. Experimente

3.1 Zum Thema kubisches Eis

Für die Experimente zur Erforschung von kubischem Eis wurden verschiedene Säuren mittels XRD und ESEM vermessen. Die ursprüngliche Idee war, eine Reihe an organischen Säuren zu vermessen, angefangen von sehr kleinen Molekülen, hin zu immer längeren Ketten und mehr funktionellen Gruppen, mit der Intention Zusammenhänge zwischen den Funktionalitäten des Moleküls in Lösung und der Bildung von kubischem Eis zu erkennen. Leider wiesen zu viele der benötigten Modellsubstanzen eine zu geringe Löslichkeit auf, um kubisches Eis zu bilden, sodass die Zielstellung umgestellt wurde. Versucht wurde durch Variation der Konzentration der Säurelösungen, kubisches Eis darzustellen und die Herstellung bei atmosphärischen Abkühlraten (d.h. langsameren Raten) zu wiederholen. Die ESEM Messungen wurden hauptsächlich durchgeführt, um die Morphologie der Eiskristalle und Partikel zu erkennen und um Entmischungseffekte aufzudecken. Die hier erfolgreich vermessenen Säurelösungen waren Malonsäure, Glutarsäure und Weinsäure.

3.1.1 Malonsäure

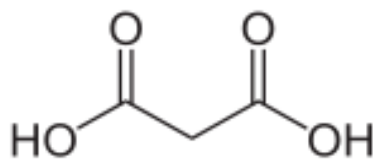


ABBILDUNG 36: MALONSÄURE

Malonsäure oder auch Propandisäure ist eine Dicarbonsäure, die z.B. in Zuckerrüben vorkommt. Eine Übersicht über die relevanten physikalischen Eigenschaften und allgemeinen Daten ist in Tabelle 8 angegeben. Als kleinste der untersuchten Säurelösungen wurde diese als erstes untersucht.

TABELLE 8: ALLGEMEINE DATEN UND EIGENSCHAFTEN VON MALONSÄURE

Trivialname	Malonsäure
Systematischer Name	Propandisäure
Summenformel	$C_3H_4O_4$
CAS-Nummer	141-82-2
Molare Masse	104,06 g·mol ⁻¹
Dichte	1,62 g·cm ⁻³
Schmelzpunkt	136 °C
Löslichkeit in Wasser	1390 g·l ⁻¹ 22 °C

3.1.1.1 Malonsäure 1.0M XRD

Als erstes wurde die Säure in niedriger Konzentration vermessen. Die Erwartung war, hier, wie bei allen anderen 1 molaren Lösungen, nur hexagonales Eis vorzufinden.

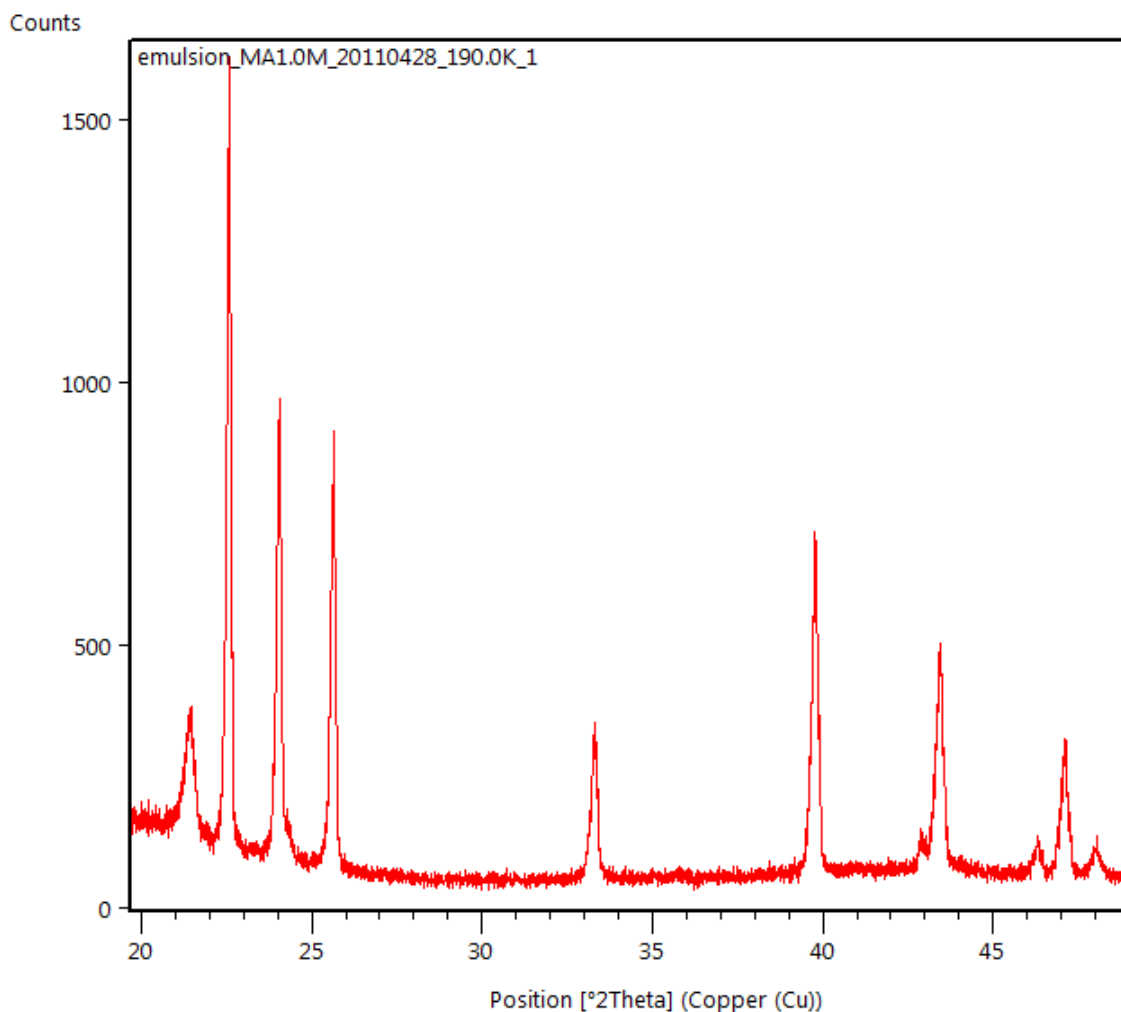


ABBILDUNG 37: MALONSÄURE 1.0M XRD

Wie in Abbildung 37 zu erkennen ist und bereits zu erwarten war, bildet sich bei niedriger Malonsäurekonzentration tatsächlich nur hexagonales Eis. Der erste Reflex bei einem Winkel von 21.5° ist auf das Paraffinöl zurückzuführen, welches zur Emulsionsherstellung benutzt wurde. Alle anderen Reflexe gehören zum hexagonalen Eis.

3.1.1.2 Malonsäure 4.5M XRD

Im nächsten Schritt wurde die Säure mit einer hohen Konzentration gemessen, wobei die Konzentration hoch genug gewählt wurde, um theoretisch kubisches Eis zu erhalten.

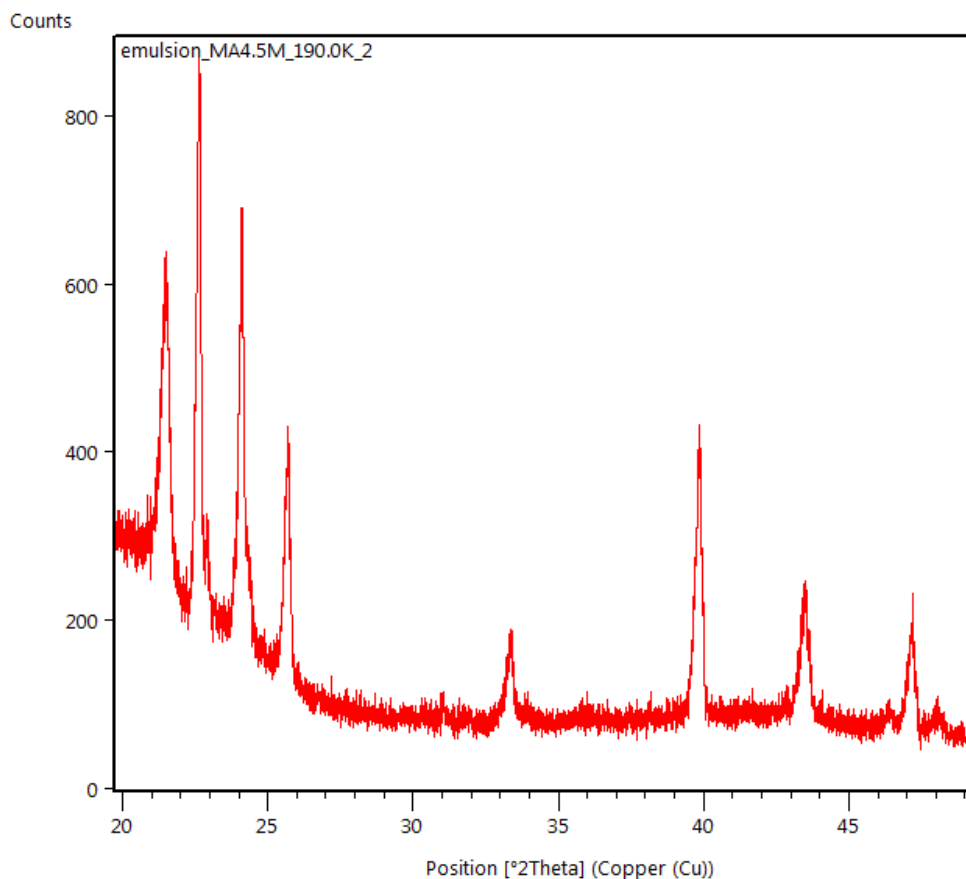


ABBILDUNG 38: MALONSÄURE 4.5M XRD

Auch bei der höher konzentrierten Malonsäureemulsion gab es keine Anzeichen auf kubisches Eis. Es war jedoch zu beobachten, dass sich ein Buckel am Anfang

des Diffraktogrammes bildete, der mit dem Anstieg an amorphem Eis korrelierte. Auch zu bemerken ist eine eindeutige Verschlechterung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses der Messung bei 4.5M gegenüber der Messung bei 1.0M.

3.1.1.3 Malonsäure 1.0M ESEM

Die ESEM-Aufnahmen zeigen den Nukleationsprozess aus der amorphen Phase. Die Probe wurde also vom amorphen Stadium kommend langsam aufgewärmt, kristallisiert und begann schließlich zu evaporieren.

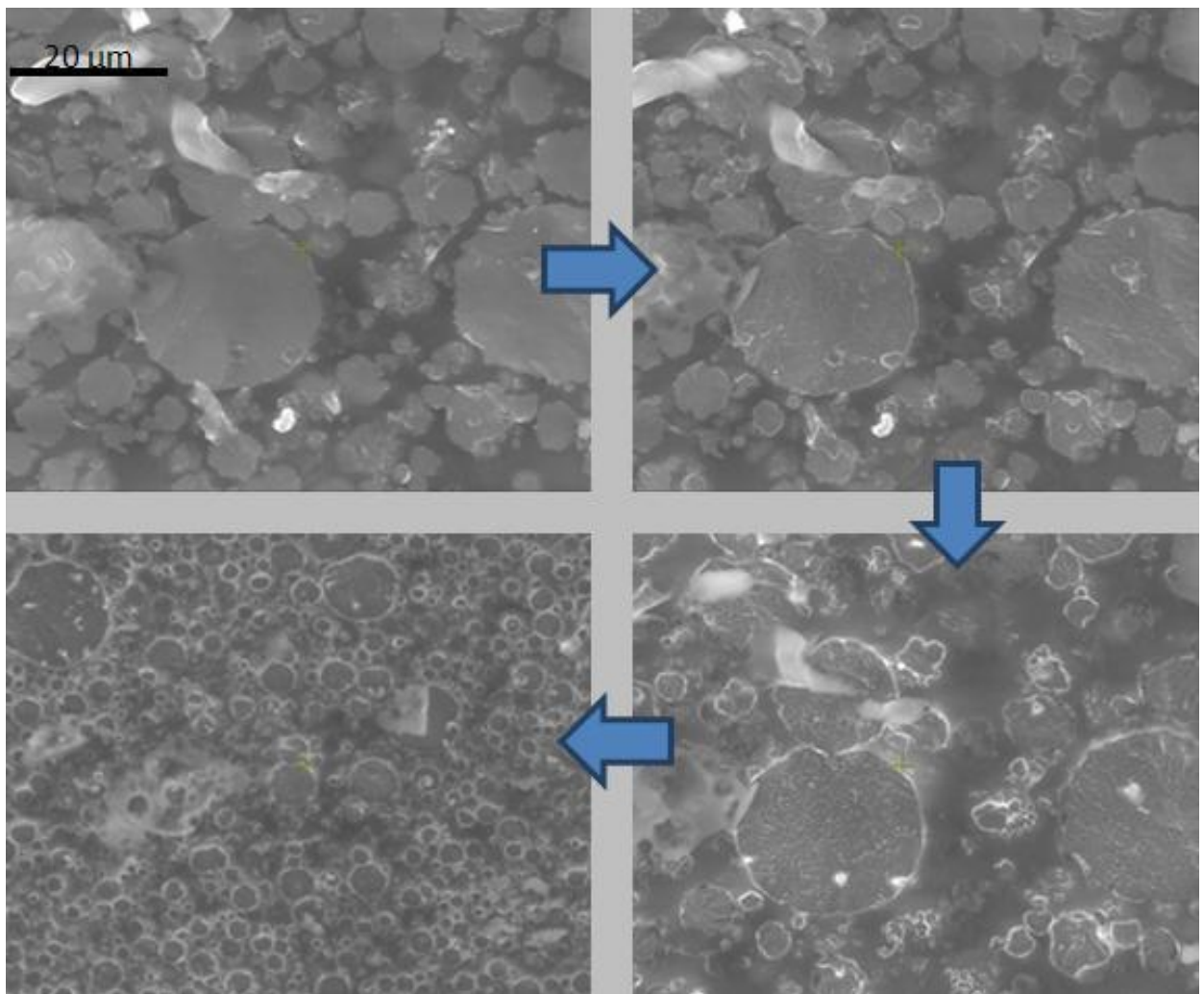


ABBILDUNG 39: MALONSÄURE 1.0M ESEM

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 39 wurden bei 203K gemacht, wobei das erste Bild den Status nach 2 Minuten zeigt. Die darauf folgenden Bilder wurden im Minutentakt aufgenommen

3.1.2 Glutarsäure

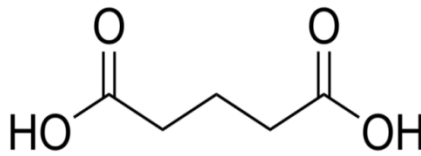


ABBILDUNG 40: GLUTARSÄURE

Ebenso wie Malonsäure kommt auch Glutarsäure in Pflanzen vor. Wie in Tabelle 9 zu sehen ist, ist sie gut wasserlöslich und eignet sich damit hervorragend zur Herstellung von hochkonzentrierten wässrigen Lösungen.

TABELLE 9: GLUTARSÄURE EIGENSCHAFTEN UND ALLGEMEINE DATEN

Trivialname	Glutarsäure
Systematischer Name	Pentandisäure
Summenformel	$C_5H_8O_4$
CAS-Nummer	110-94-1
Molare Masse	$132,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Dichte	$1,42 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Schmelzpunkt	$98 \text{ }^\circ\text{C}$
Löslichkeit in Wasser	$640 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{ } 20 \text{ }^\circ\text{C}$

3.1.2.1 Glutarsäure 1.0M XRD

Wiederum wurde zu Beginn ein Diffraktogramm einer niedrig konzentrierten Lösung aufgenommen.

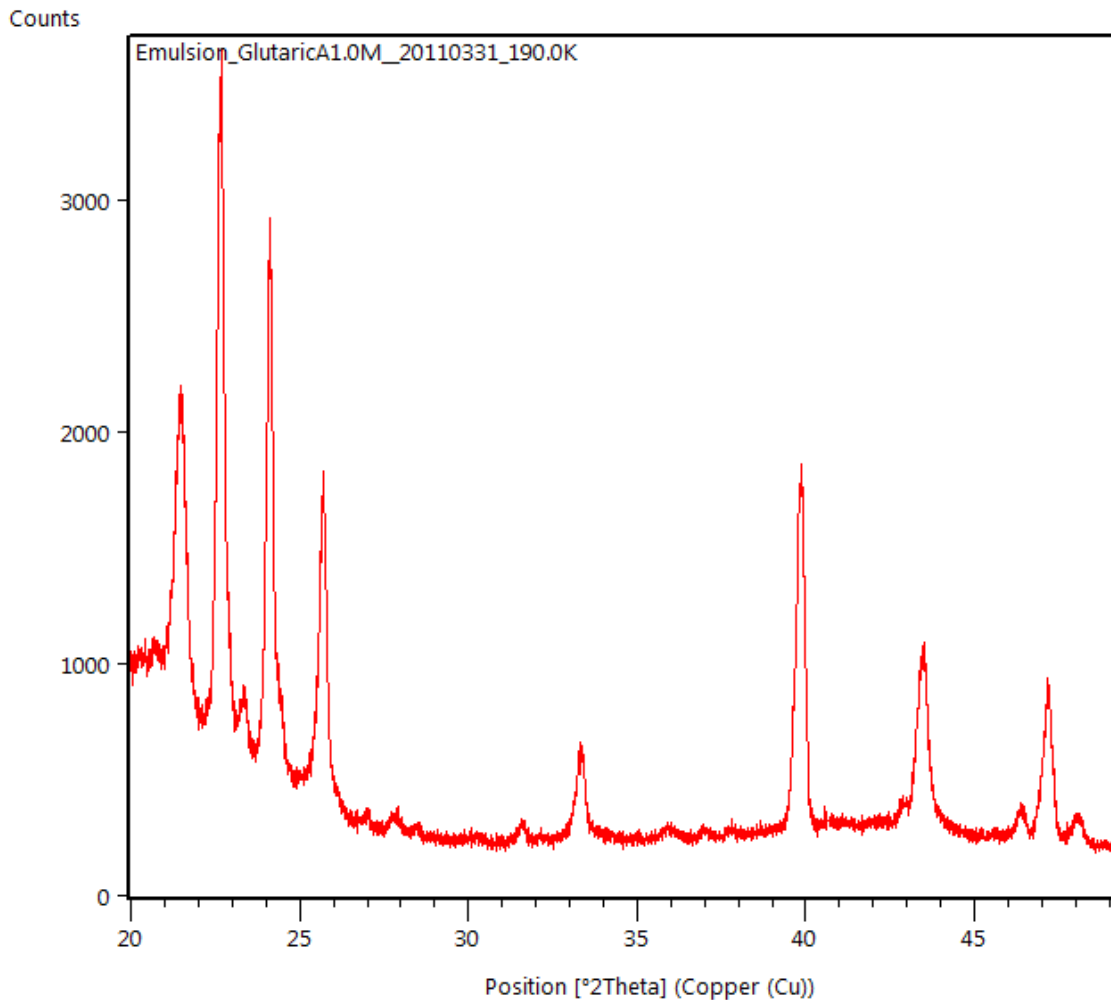


ABBILDUNG 41: GLUTARSÄURE 1.0M XRD

In Abbildung 41 erkennt man wieder die Reflexe von hexagonalem Eis (22.5°, 24°, 25.5°, 33.5°, 40°, 43.5°, 46.5°, 47.2°, 48°), den des Öles bei 21.5° und einige nur ansatzweise vorhandene Reflexe (23.3°, 26.8°, 27.9°, 28.5°, 31.5°, 36°, 37°, 37.8°), die auf die Hydrate der Glutarsäure zurückzuführen sind.

3.1.2.2 Glutarsäure 4.5M

Die nächste Abbildung zeigt ein Diffraktogramm der hochkonzentrierten Glutarsäurelösung.

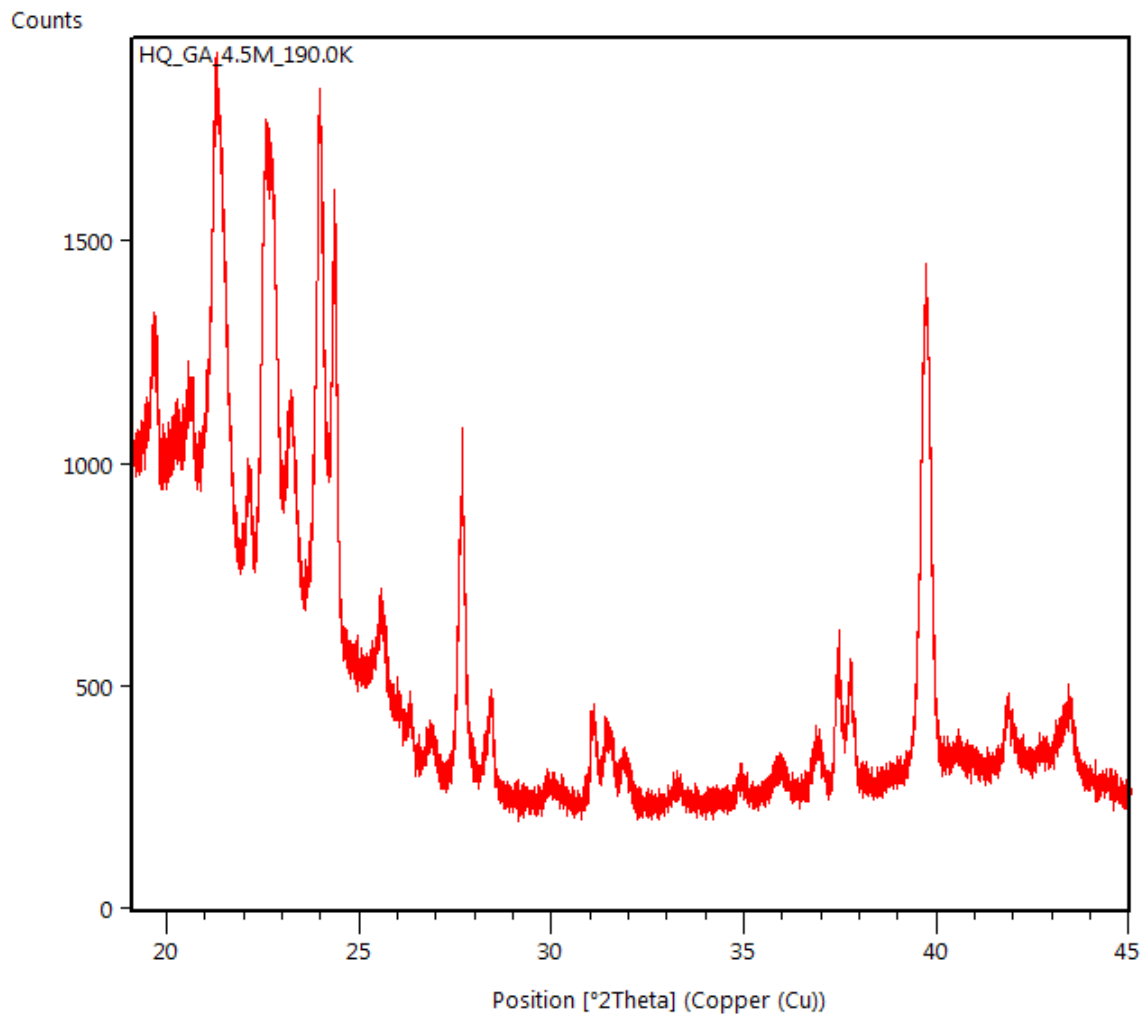


ABBILDUNG 42: GLUTARSÄURE 4.5M XRD

In Abbildung 42 ist gut zu sehen, dass die Glutarsäurehydrate in der konzentrierten Lösung deutlich zunehmen. Auf der anderen Seite kann kein Indiz auf kubisches Eis gefunden werden. Auch die Anteile an hexagonalem Eis sinken aufgrund der vermehrten Hydratbildung.

3.1.2.3 Glutarsäure 1.0M ESEM

Auch bei den ESEM-Aufnahmen zur Glutarsäure gilt, dass aus der amorphen Phase kristallisiert wurde.

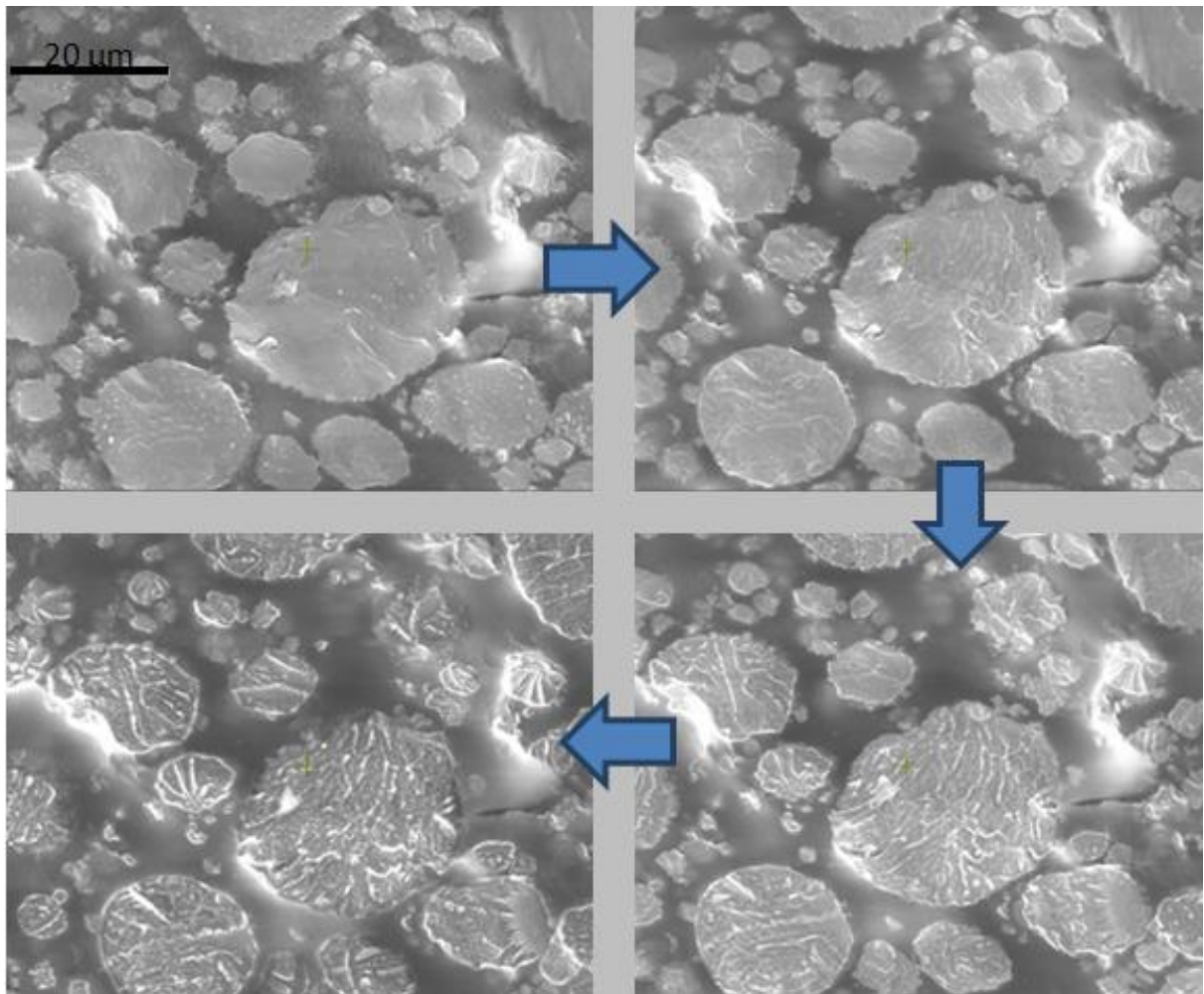


ABBILDUNG 43: GLUTARSÄURE 1.0M ESEM

Die Bilder in Abbildung 43 zeigen die Kristallisation einer amorphen, wässrigen Glutarsäurelösung bei 203K und 0.4mbar, wobei die erste Aufnahme nach 4 Minuten bei dieser Temperatur entstand und die folgenden im 30 Sekundentakt.

3.1.3 Weinsäure

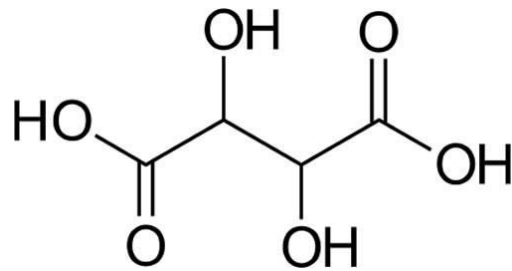


ABBILDUNG 44: WEINSÄURE

Weinsäure ist die dritte der untersuchten organischen Säuren. Von ihrem Aufbau her ähnelt sie der Glutarsäure mit dem Unterschied, dass sie noch 2 zusätzliche funktionelle Gruppen in Form von Hydroxygruppen aufweist. Vom natürlichen Vorkommen her ist die Weinsäure die am weitesten verbreitete der drei Säuren. Erstens kommt sie in vielen unterschiedlichen Pflanzen vor und zweitens wird sie auch als Lebensmittelzusatzstoff unter der Bezeichnung E 334 verwendet.

TABELLE 10: WEINSÄURE EIGENSCHAFTEN UND ALLGEMEINE DATEN

Trivialname	Weinsäure
Systematischer Name	2,3-Dihydroxybutandisäure
Summenformel	$C_4H_6O_6$
CAS-Nummer	87-69-4
Molare Masse	$150,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Dichte	$1,76 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Schmelzpunkt	$168\text{--}170 \text{ }^\circ\text{C}$
Löslichkeit in Wasser	$1394 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{ } 20 \text{ }^\circ\text{C}$

3.1.3.1 Weinsäure 1.0M XRD

Als erster Schritt wurde eine Lösung mit niedriger Konzentration betrachtet.

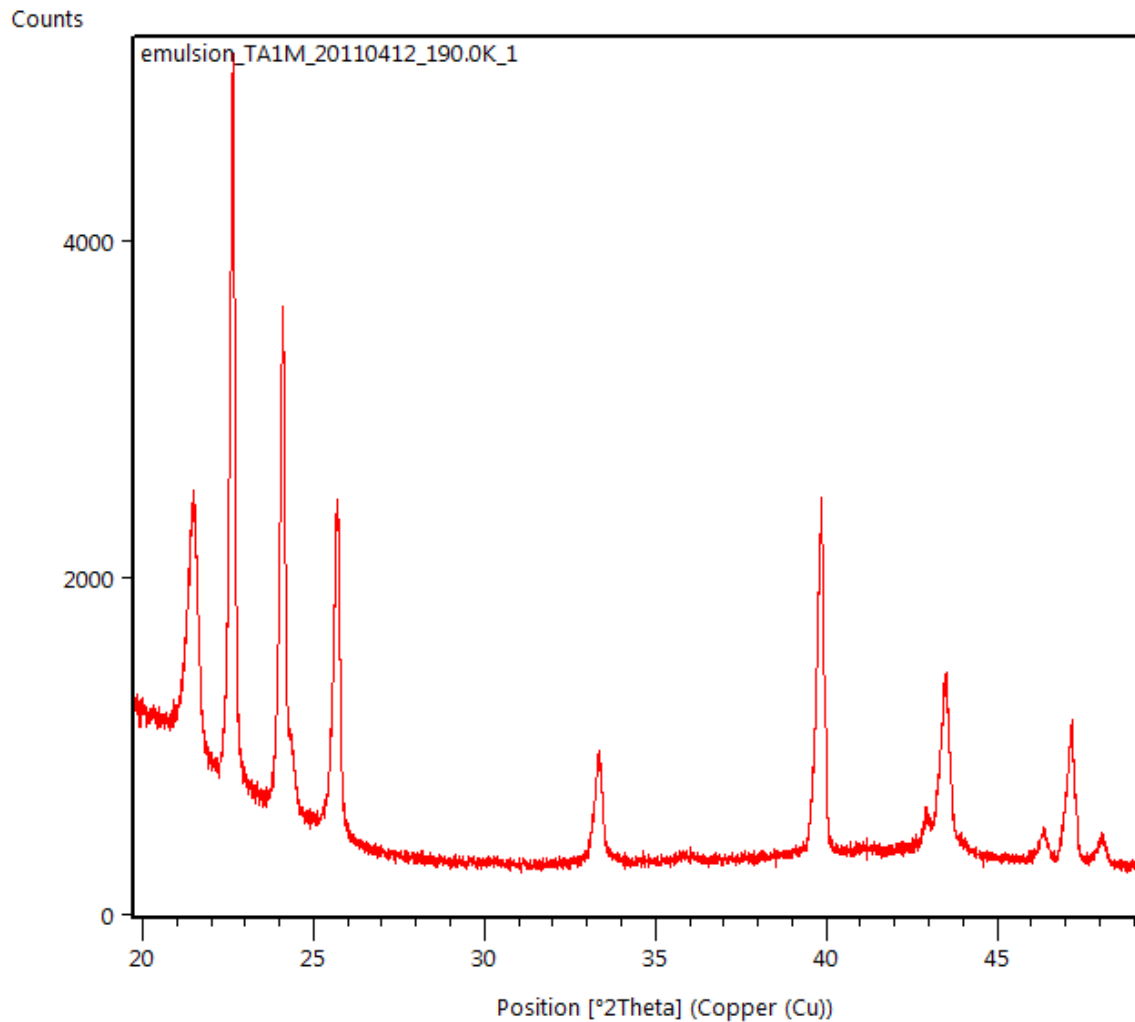


ABBILDUNG 45: WEINSÄURE 1.0M XRD

Wie schon bei allen anderen 1 molaren Lösungen zeigt sich auch hier kein Einfluss der Säure auf das homogene Nukleationsverhalten der wässrigen Lösung. Es bildet sich hexagonales Eis und der Reflex des Paraffinöles (21.5°) ist zu sehen.

3.1.3.2 Weinsäure 4.5M XRD

Abbildung 46 zeigt ein Diffraktogramm der hoch-konzentrierten Weinsäurelösung.

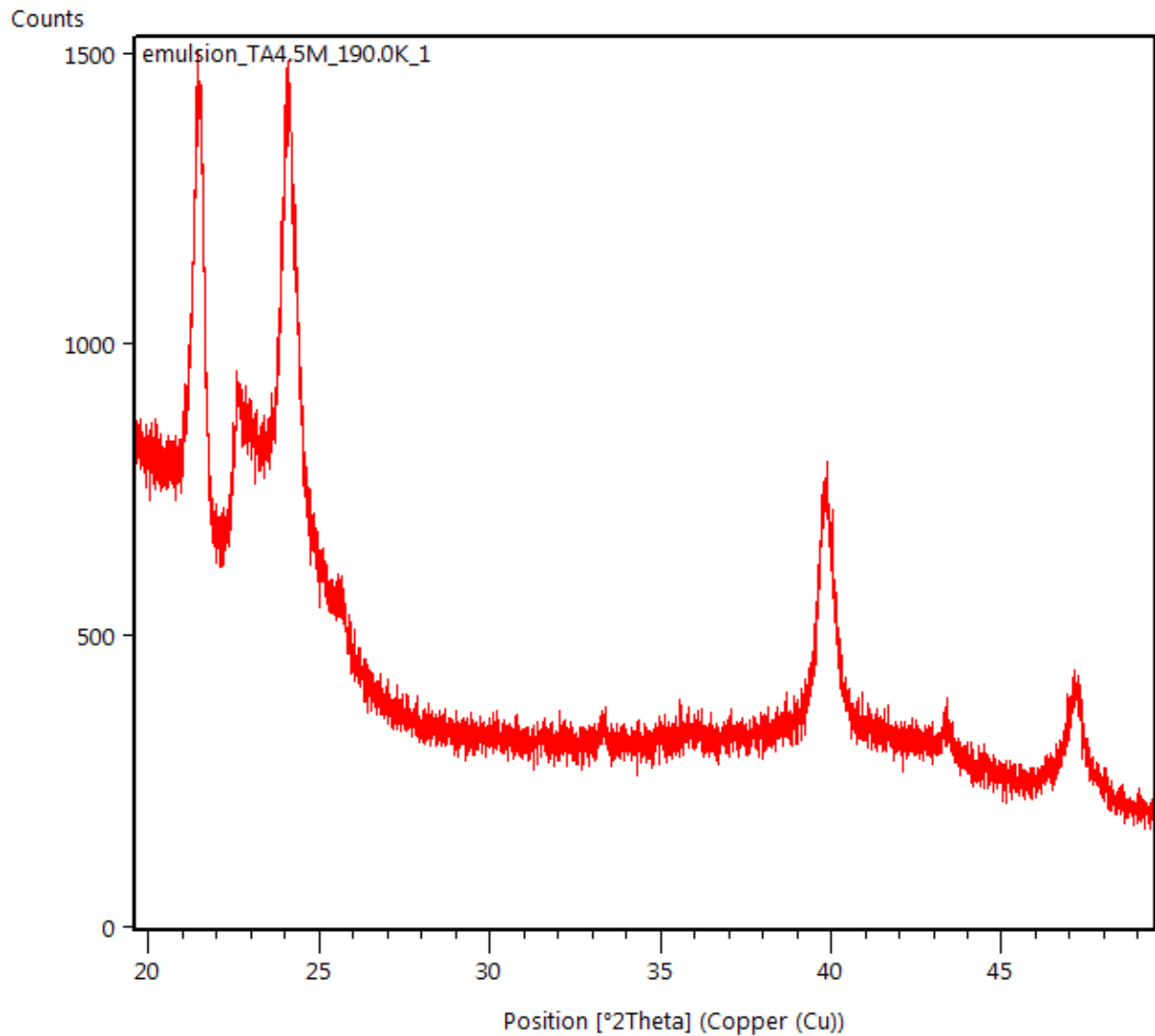


ABBILDUNG 46: WEINSÄURE 4.5M XRD

Es ist zu erkennen, dass bei der 4.5 molaren Weinsäurelösung größtenteils kubisches Eis vorliegt (Reflexe bei: 24°, 40°, 47,5°). Die Reflexe von hexagonalem Eis sind nur mehr in Ansätzen zu erkennen (22,5°, 25,5°) und die Reflexe der Ölmatrix treten in den Vordergrund.

3.1.3.3 Weinsäure 4.5M mit atmosphärischer Abkühlrate XRD

Da 4.5 molare Weinsäurelösung offensichtlich große Anteile an kubischem Eis bildet, lag es nahe die Messbedingungen noch näher an die natürlichen Verhältnisse anzupassen. In der oberen Troposphäre liegen die adiabatischen Abkühlraten zwischen 0.1 und 0.001 K/Min. Eine Aufnahme bei einer Abkühlrate von 0.1 K/Min ist in Abb. 47 zu sehen.

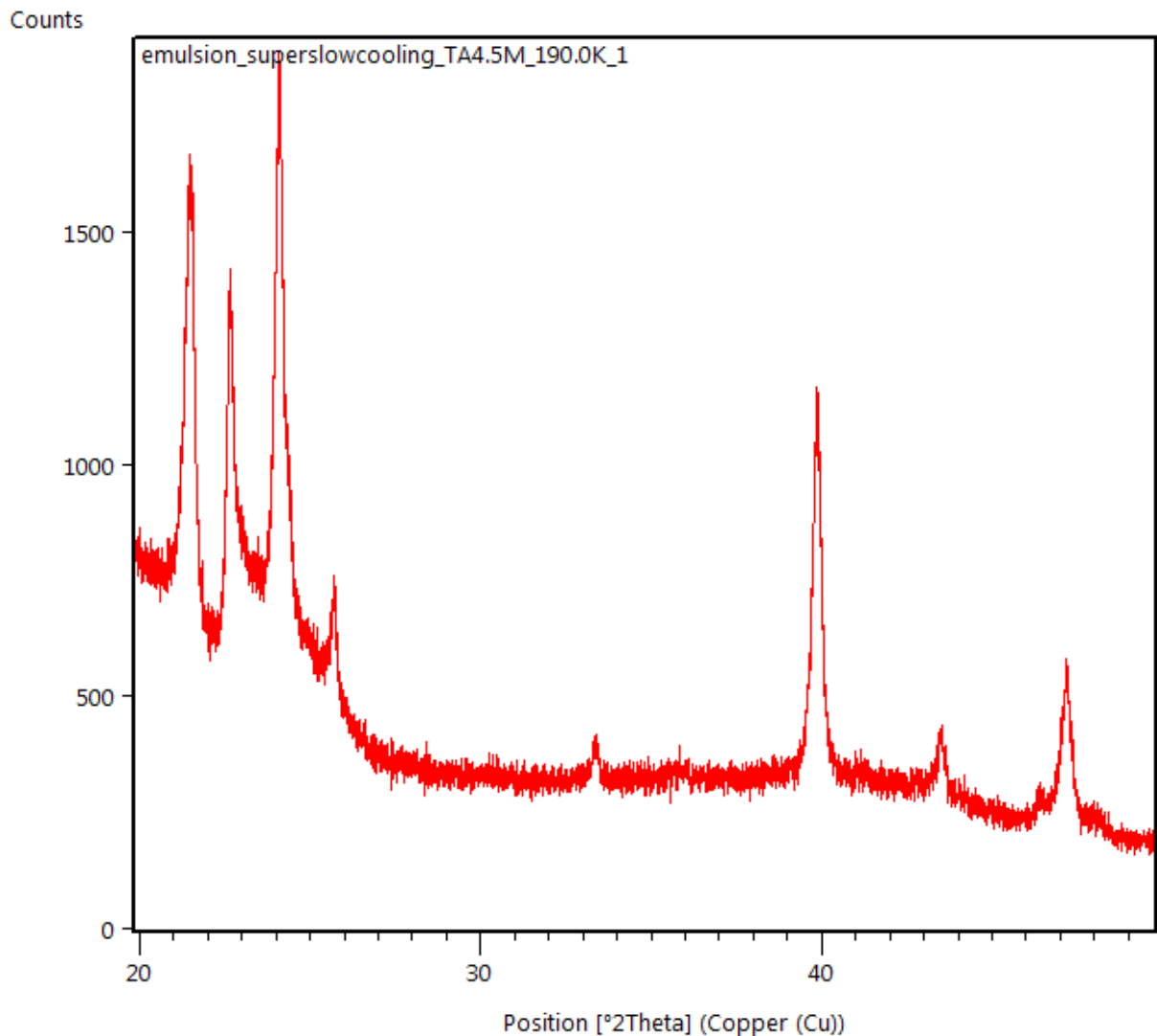


ABBILDUNG 47: WEINSÄURE 4.5M XRD 0.1K/MIN ABKÜHLRATE

Hier kommt es trotz sehr langsamer Abkühlrate, welche die Bildung der stabileren hexagonalen Eisphase begünstigen sollte, zur Bildung von kubischem Eis, welches gemeinsam mit hexagonalem Eis vorliegt.

3.1.3.4 Weinsäure 1.0M ESEM

Im Anschluss sind die ESEM Aufnahmen der Weinsäurelösung dargestellt.

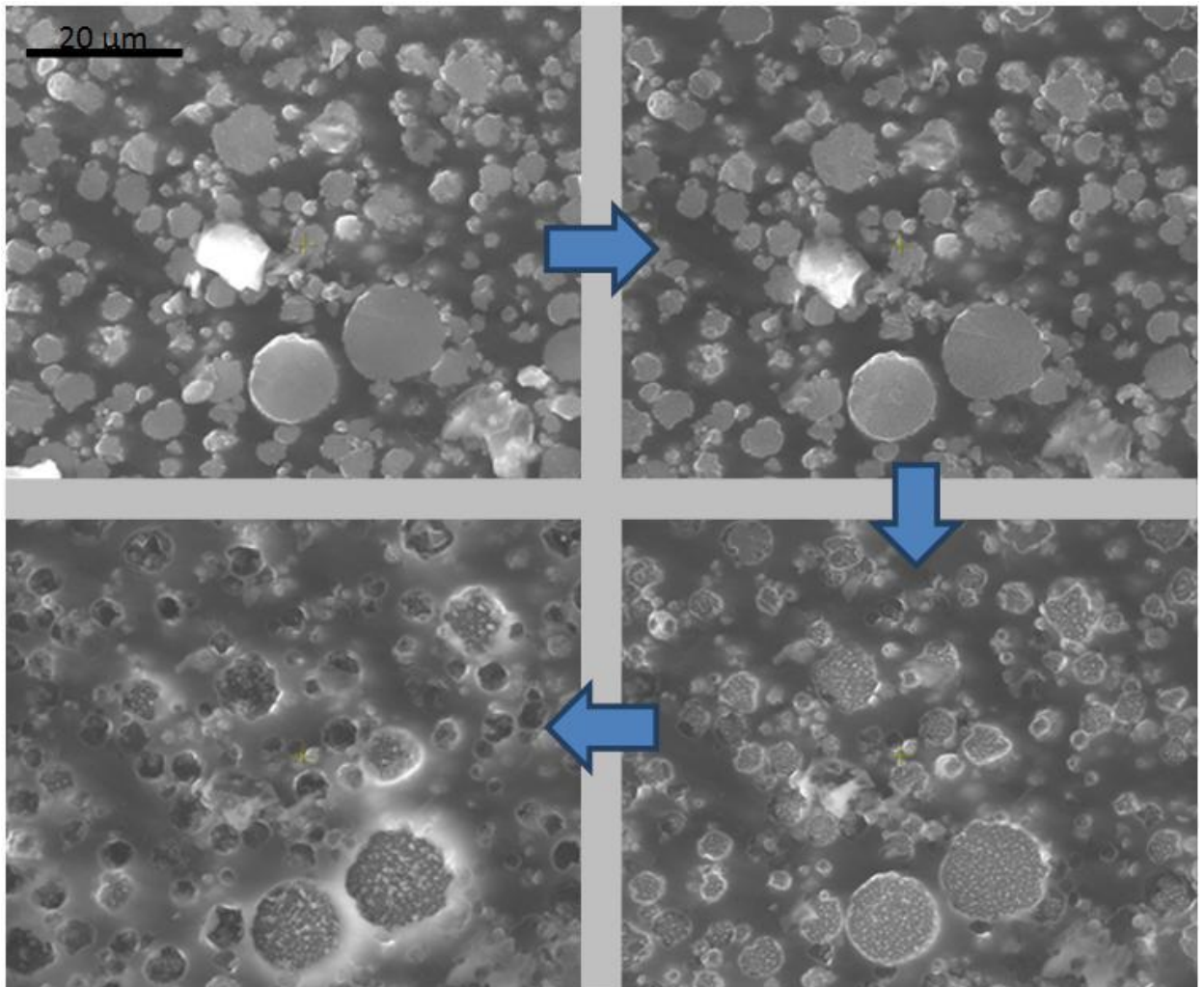


ABBILDUNG 48: WEINSÄURE 1.0M ESEM

Die Bilder in Abbildung 48 zeigen die Veränderungen einer gequenchten, amorphen Weinsäurelösung bei 196K und 0.4 mbar. Die erste Aufnahme fand nach 2 Minuten statt und alle weiteren folgten nach je 30 Sekunden.

3.2 Zum Thema Salpetersäuretrihydrat

Für die Messungen zum Thema Salpetersäuretrihydrat wurde eine 25%_{mol} (53.8%_w) wässrige Salpetersäurelösung mit der im Kapitel Methoden – Probearbeitung beschriebenen Apparatur in flüssigem Stickstoff dispergiert, um amorphes NAT zu erhalten. Die Idee dabei ist, dass die alpha-Phase aus der amorphen Phase hergestellt werden kann. Zuerst sollen Messungen mittels Pulverdiffraktion gemacht werden, um die zu erwartenden Ergebnisse zu verifizieren und in weiterer Folge Neutronendiffraktion für die Strukturaufklärung zu betreiben.

3.2.1 NAT XRD

Nachdem die Probe amorph in der Präparations-Box hergestellt wurde (siehe Kapitel 2.5.2), wird sie bei 90K in den Kryostaten direkt eingebracht, indem sie in flüssigem Stickstoff auf den Probenträger überführt wird, und das Diffraktogramm aufgenommen. (Abb. 49)

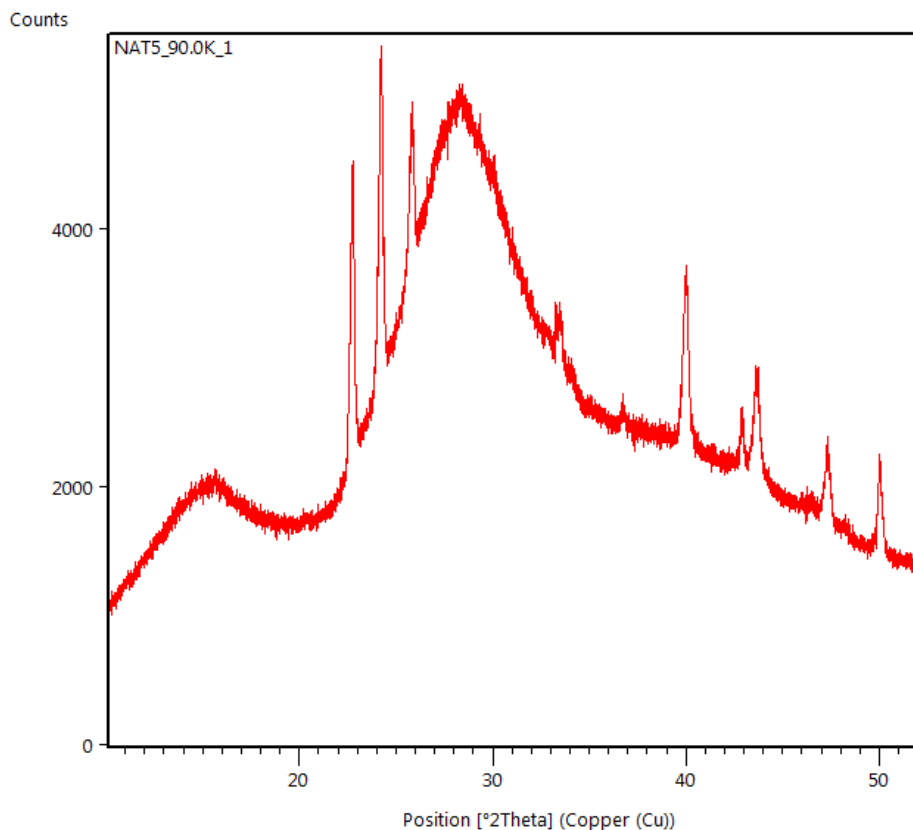


ABBILDUNG 49: AMORPHES NAT XRD BEI 90K

Der große, breite „Reflex“ von 20° bis 35° repräsentiert die amorphe Probe. Auf dem amorphen NAT sitzt hexagonales Eis, welches sich zwangsweise beim Überführen der Probe in den Kryostaten bei flüssig- Stickstoff Temperatur bildet. Der Kryostat wird nach Überprüfung der Amorphizität der Probe auf 155K aufgewärmt, wobei sich die Alpha-Phase des NATs bildet, zu sehen in Abb. 50.

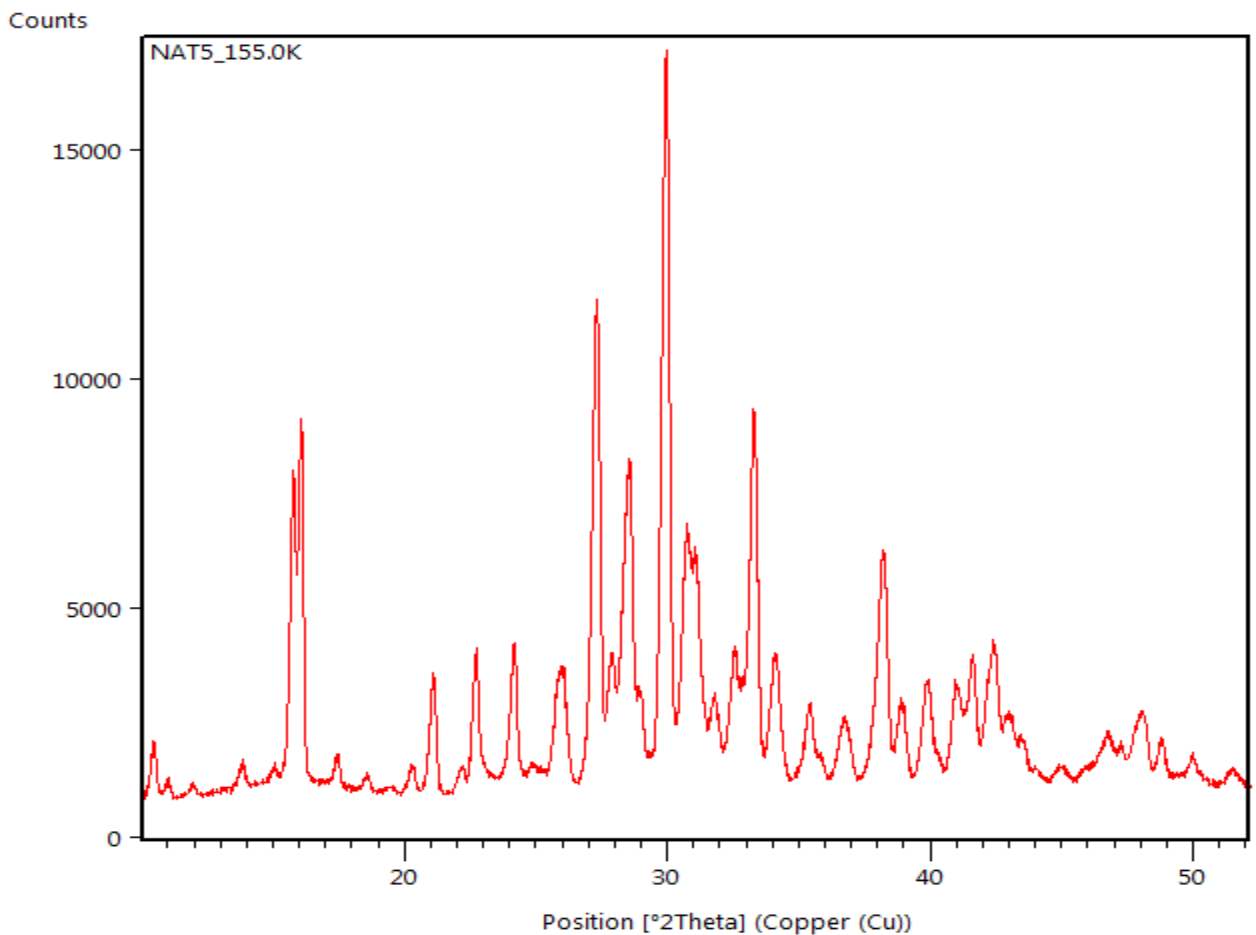


ABBILDUNG 50: ALPHA NAT XRD BEI 155K

Mit diesem Diffraktogramm wurden bereits erste Strukturmodelle erstellt, jedoch konnte keine hinreichende Stukturlösung gefunden werden, da die Qualität nicht ausreichend war. Deshalb wurden die Versuche am FRM II wiederholt, um mittels Neutronendiffraktion hochqualitative Ergebnisse zu erhalten.

3.2.2 NAT Neutronendiffraktion

Die Messungen wurden am SPODI durchgeführt, welches im Kapitel Methoden beschrieben wurde. Die gravierenden Unterschiede im Vergleich zur Röntgendiffraktion aus der Sicht der Probenpräparation sind:

- Wasserstoff musste durch Deuterium ersetzt werden.
- Während beim XRD immer nur geringe Probenmengen gemessen wurden, konnten hier durch Probenpräparation direkt in die Vanadium-Messküvetten mehrere Gramm amorphes NAT vermessen werden (siehe Kapitel Probenpräparation 2.5.2) .

Für die Temperaturen bei den Neutronendiffraktionsmessungen gilt folgendes: Erst wurde die Probe aus dem Transportdewar in ein Becken mit flüssigem Stickstoff transferiert. Hier wurde dann der Probenstab auf die Messküvetten aufgebracht und die Probe schnellst möglich in den Kryostaten, der auf etwa 40K vorgekühlt war, überführt. Das heißt, die amorphe Probe erreicht an keinem Punkt die kritische Temperatur von etwa 150K, bei der Kristallisation einsetzen kann. Nachdem die Probe im Kryostaten angekommen war, wurde auf Temperaturkonstanz gewartet und die erste Messung durchgeführt, um die Amorphizität zu überprüfen.

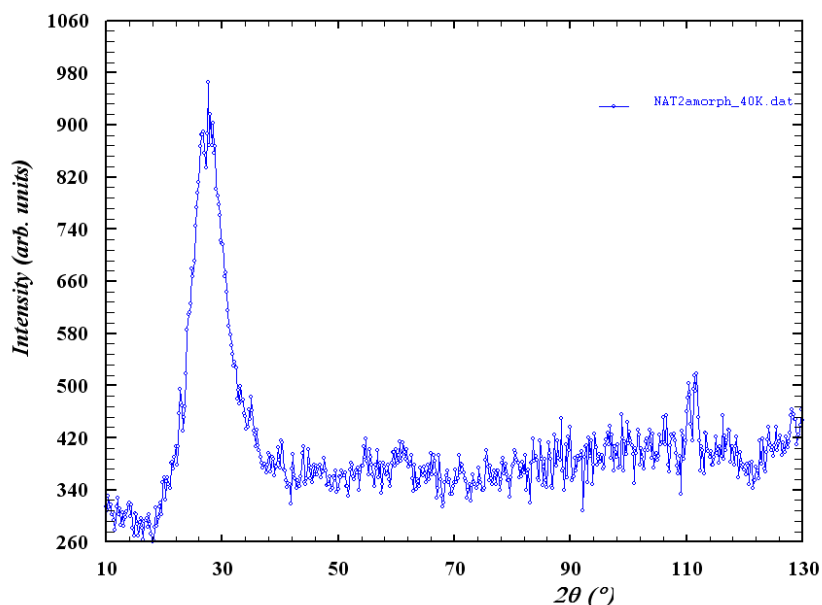


ABBILDUNG 51: AMOPHES NAT NEUTRONENDIFFRAKTION BEI 40K

Im nächsten Schritt wurde die Temperatur erhöht, erst schnell bis ca. 130K und dann immer langsamer bis 150K, an diesem Punkt wurde die Temperatur nur mehr sehr langsam erhöht und nach jedem Temperaturschritt ein Diffraktogramm aufgenommen. Den Temperaturverlauf der Probe im kritischen Bereich kann man in Abb. 52 betrachten, wobei der Punkt der Kristallisation eindeutig durch die frei werdende Kristallisationsenthalpie zu erkennen ist, was zu einer Erwärmung der Probe führt.

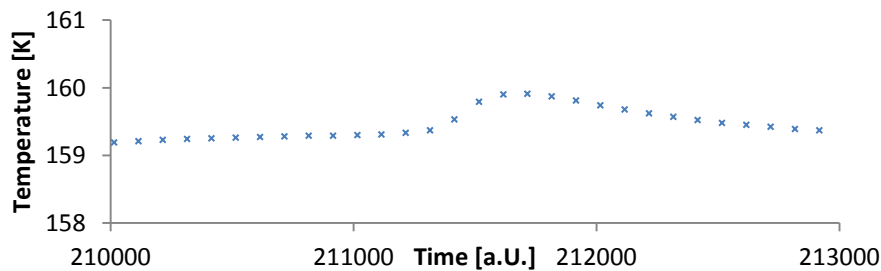


ABBILDUNG 52: TEMPERATURPLOT DER UMWANDLUNG VON AMORPHEM NAT ZU ALPHA NAT

An diesem Punkt wurde die Probe auf 4K runtergekühlt, eine mehrstündige Messung gestartet und das Diffraktogramm in Abb. 53 erhalten.

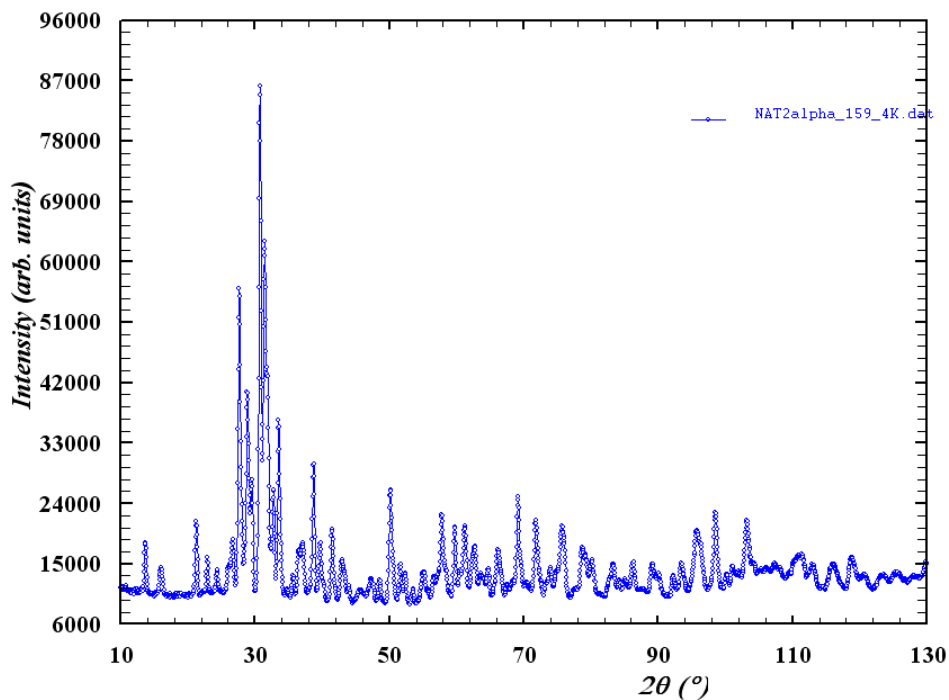


ABBILDUNG 53: ALPHA NAT NEUTRONENDIFFRAKTION BEI 4K

In weiterer Folge wurde die Probe nach Abschluss der Messung wieder erwärmt, diesmal jedoch auf 240K, um die Beta-Phase des NATs zu erhalten. Siehe Abb. 54.

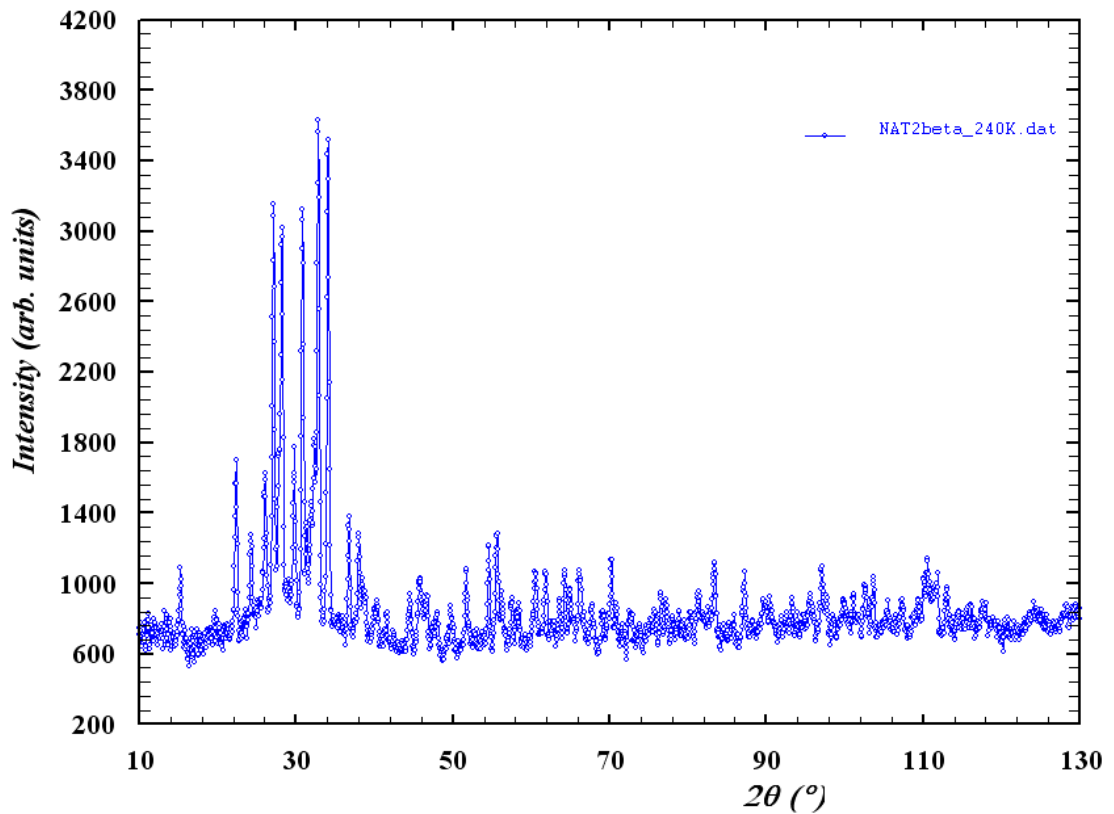


ABBILDUNG 54: BETA NAT NEUTRONENDIFFRAKTION BEI 240K

Die Messungen erstreckten sich über 3 Tage, an denen insgesamt 3 Proben vermessen wurden. Exemplarisch sind in Abbildung 55 noch einmal alle Phasen, die im Verlauf des Besuches am FRM II gefunden wurden, zum Vergleich dargestellt.

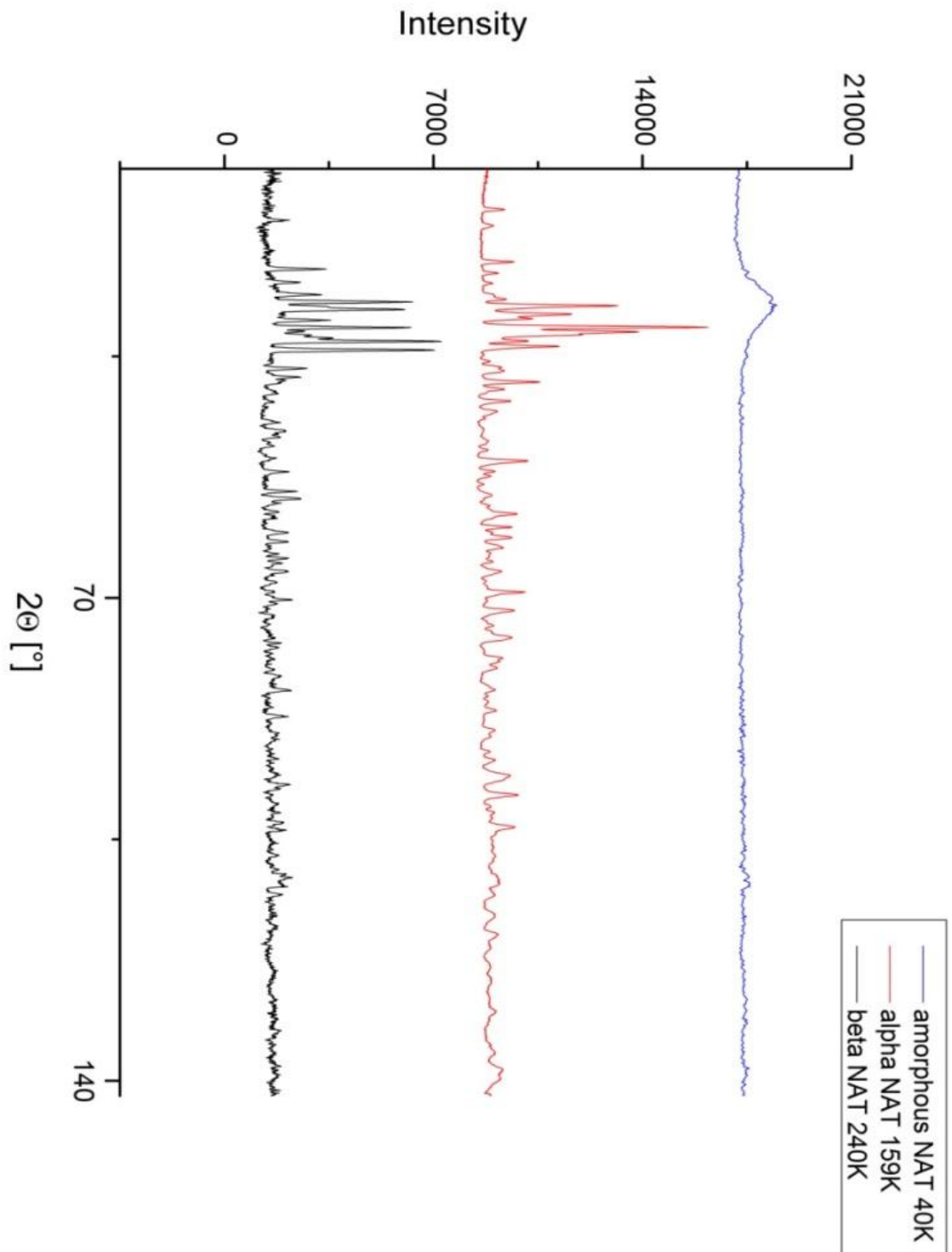


ABBILDUNG 55: ZUSAMMENSTELLUNG DER MITTELS NEUTRONENDIFFRAKTION AUFGENOMMENEN NAT PHASEN

4. Resultate und Diskussion

4.1 Kubisches Eis

Die diffraktometrischen Messungen zur Bildung von kubischem Eis durch höhere Carbonsäuren ergaben folgendes Bild:

- Für Malonsäure konnte keine Bildung von kubischem Eis nachgewiesen werden.
- Gefrorene Glutarsäurelösungen weisen kein kubisches Eis auf.
- Weinsäure bildet in niedriger Konzentration hexagonales Eis und in hoher Konzentration kubisches Eis.

In der folgenden Abbildung sind die drei vermessenen Säurelösungen in ihrer jeweils höchsten Konzentration noch einmal vergleichend dargestellt.

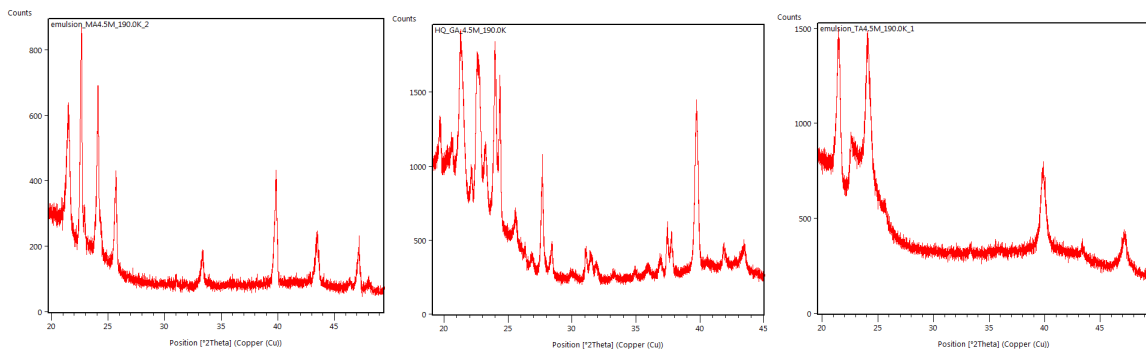


ABBILDUNG 56: LINKS: MALONSÄURE 4.5M; MITTE: GLUTARSÄURE 4.5M; RECHTS: WEINSÄURE 4.5M

Die Strategie für die Messungen von kubischem Eis konnte nicht wie am Anfang der Arbeit geplant durchgeführt werden. Das ursprüngliche Ziel, eine Aussage darüber zu treffen, wie der Einfluss der molaren Masse und der funktionellen Gruppen auf die kubische Eisnukleation ist, konnte mangels Löslichkeit mehrerer Modellsubstanzen und Hydratbildung einiger weniger Substanzen nicht erreicht werden, da sich kein ausreichender Datensatz erstellen ließ.

Dadurch verlagerte sich die Zielsetzung auf zwei weitere Punkte:

- Das Auffinden einer Säure, die große Anteile an kubischem Eis nukleieren kann.
- Der Nachweis darüber, ob die Bildung von kubischem Eis auch bei atmosphärischen Abkühlraten möglich ist.

Diese zwei Punkte ließen sich hervorragend an der Weinsäure darstellen, die in hochkonzentrierter Lösung eingesetzt wurde. Zum Vergleich sind die beiden relevanten Diffraktogramme abgebildet. Diese zeigen, wie immens der Unterschied ist, der alleine durch Variation der Abkühlrate entsteht. Die beiden Diffraktogramme befinden sich in einer anschaulicheren Variante im Kapitel Experimente im Unterkapitel Weinsäure (3.1.3). Jedoch kann man die signifikanten Unterschiede auch hier erkennen. Die ersten relevanten Reflexe, das Triplet bei 23° , 24.5° und 26° , ändern sich drastisch durch die Veränderung der Abkühlrate. Während das Triplet in der linken Abbildung (schnelle Abkühlrate von 6K/Min) eindeutig auf fast nur kubisches Eis deutet (23° Reflex kommt Großteils von der Matrix und der Reflex bei 26° ist nur in Ansätzen vorhanden), ist beim Diffraktogramm auf der rechten (langsame Abkühlrate 0.1K/Min) der Reflex bei 26° sehr viel ausgeprägter, was auf einen steigenden Anteil an hexagonalem Eis hinweist. Weiters sind die Reflexe bei 33.5° und 43.5° , die jeweils wieder in der 6K/Min Variante gerade so zu erkennen sind und in der 0.1K/Min Variante stark an Intensität zunehmen, klare Zeichen für einen steigenden Anteil an thermodynamisch stabiler Phase mit sinkender Abkühlrate. Das letzte Reflexpaar, das in diesen Diffraktogrammen wichtig ist, ist das Triplet/Singulett bei 47° . Denn während ein Singulett an dieser Position kubischem Eis zugeordnet wird, spricht ein Triplet klar für hexagonales Eis. Im rechten Diffraktogramm ist ein Triplet zu erkennen, allerdings verglichen mit reinem hexagonalem Eis (vgl. Abb. 37) ist es wieder nur in Ansätzen vorhanden. All diese Argumente sprechen für eine Mischung aus kubischer und hexagonaler Phase in der Weinsäurelösung bei atmosphärischer Abkühlrate.

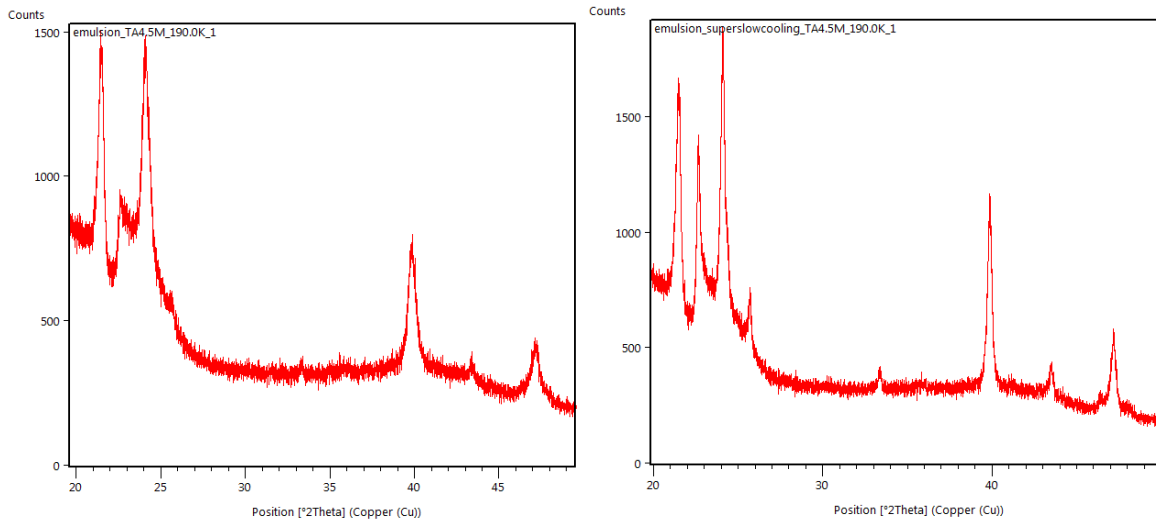


ABBILDUNG 57: LINKS: WEINSÄURE 4.5M 6K/MIN; RECHTS: WEINSÄURE 4.5M 0.1K/MIN

4.1.1 Diskussion

Weinsäure kommt in der Natur, bzw. in der Atmosphäre mit einer durchschnittlichen Konzentration von 5.1 ngm^{-3} [Röhrl et al, 2004] vor. Dies mag gering erscheinen, jedoch soll sie primär als Modellsubstanz dienen, um die Nukleation zu simulieren, die z.B. bei secondary organic aerosols (SOA) auftreten kann. In bisherigen Laborexperimenten wurde als Modellsubstanz meist nur Zitronensäure verwendet.

Deshalb macht es Sinn, die Ergebnisse, die mit diesen beiden Säuren erzielt wurden zu vergleichen, und Unterschiede, aber auch Gemeinsamkeiten in Bezug auf die Bildung von kubischem Eis herauszuarbeiten.

Der wichtigste Parameter, über den die organische Säure den Gefrierprozess beeinflussen, ist die Viskosität. Dabei kommt es zu einer Reduktion der Diffusionsgeschwindigkeit der Wassermoleküle in der hochviskosen Lösung, wodurch der Kristallisationsvorgang und das Wachstum der Eiskristalle gestört werden [Koop et al]. Da die Viskosität einer Lösung leider kein lineares Verhalten aufweist und das Messen der Viskosität einer Flüssigkeit direkt bevor sie gefriert, bzw. am besten im Zustand der unterkühlten Lösung, hier nicht möglich war, können an dieser Stelle nur theoretische Überlegungen folgen. Den größten Einfluss auf die Mobilität innerhalb der Lösung nimmt sicher die Stärke der Hydrathülle der gelösten Moleküle, da ein großes Molekül mit einer großen, stark gebundenen Hydrathülle die Mobilität stark herabsetzt. Ein Faktor, den man hier nicht vernachlässigen darf, ist die Geometrie der Hydrathülle, was für organische

Säuren direkt mit ihren funktionellen Gruppen und deren Position zusammen hängt.

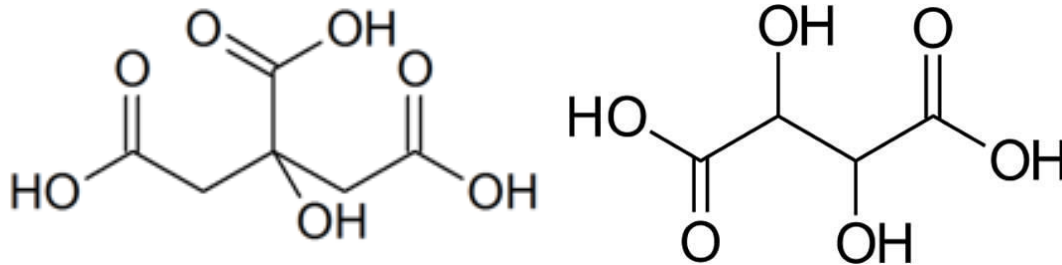


ABBILDUNG 58: LINKS: ZITRONENSÄURE; RECHTS: WEINSÄURE

Zu diesen Überlegungen konnten leider keine Experimente durchgeführt werden, da ein Teil der dafür vorgesehenen Modellsubstanzen nicht die notwendige Wasserlöslichkeit für die Untersuchungen erfüllten. Was jedoch deutlich gezeigt werden konnte, ist, dass kleinere Dicarbonsäuren ohne zusätzliche funktionelle Gruppen, z.B. Malonsäure, nicht in der Lage sind, kubisches Eis zu nukleieren.

In einem zweiten Experiment wurden Weinsäurelösungen atmosphärischen Abkühlraten unterworfen, mit dem Ziel, eine Relevanz der Ergebnisse für die Atmosphäre zu untermauern. Abb. 57 zeigt ein unerwartetes Ergebnis: Es wird sowohl hexagonales als auch kubisches Eis gebildet, wobei der kubische Anteil bei einer Erhöhung der Abkühlrate signifikant ansteigt. Dieser Umstand unterstützt die These von Kuhs et al, dass kubisches Eis nur eine ungeordnete Form von hexagonalem Eis ist. Bei niedrigeren Abkühlraten bekommen die Moleküle mehr Zeit, um Nuklei zu bilden und um stabile Nuklei wachsen zu lassen. Dies begünstigt die thermodynamisch stabile Phase, also das hexagonale Eis. Auf der anderen Seite unterstützt das Ergebnis auch die Theorie von Gao et al, denn die Theorie des Ice of complex habit entspricht, zumindest bezüglich des reinen Eises, also ohne die Oberflächenbesetzung durch NAT, genau dem in diesem Experiment erhaltenen Ergebnis.

4.2 Salpetersäure Trihydrat

Die in Kapitel 3 präsentierten Pulverdiffraktionsaufnahmen wurden sowohl mittels Röntgenstrahlung als auch mittels Neutronen aufgenommen und wurden dazu verwendet, die bisher unbekannte Struktur von alpha NAT zu bestimmen. Diese Berechnungen wurden von Univ.Prof. Dr. Frank Kubel vom Institut für Mineralogie und Kristallographie (TU Wien E164) durchgeführt. Prof. Kubel verfügt über ein breites Erfahrungsspektrum bei der Strukturfindung aus Pulverdaten. Das grundsätzliche Problem der Strukturlösung auf der Grundlage von Pulverdaten besteht darin, dass im Gegensatz zu Daten aus Einkristallmessungen sehr viele unterschiedliche Kristalle verschiedenster Orientierungen vorliegen und somit das resultierende Diffraktogramm nur einen Durchschnittswert aller Kristalle darstellt. In der Vergangenheit durchgeführte Berechnungen, die ausschließlich auf der Grundlage von Röntgendaten erstellt worden waren, hatten bereits einen Strukturvorschlag ergeben. Dieser wurde aber nun mithilfe der neu gemessenen Neutronendaten verworfen und es konnte ein neuer Strukturvorschlag aufgestellt werden, der sowohl die Röntgendaten als auch Neutronendaten richtig reproduziert.

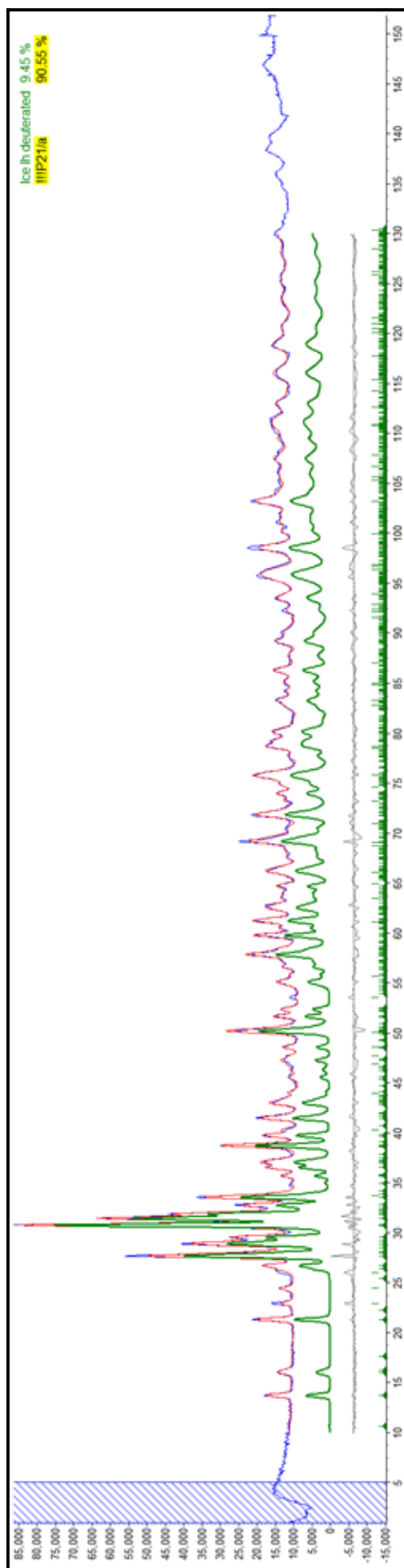


ABBILDUNG 59: RIETVELD ANPASSUNG DER NEUTRONENDATEN VON ALPHA NAT

Die am FRM II gemessenen Daten wurden in Wien zu x/y-Daten transformiert und in das Programm Topas eingespeist. Fremdphasen wurden durch Vergleiche mit der amorphen Phase, der beta NAT Phase (siehe Tabelle 11) und bereits bekannten anderen Hydraten von Salpetersäure bestimmt und subtrahiert. Bis auf hexagonales Eis wurden so alle anderen Reflexe, die nicht zur unbekanntem alpha NAT gehören, ausgeschlossen und ein neuer Strukturvorschlag erstellt, dessen Eckdaten in den folgenden Tabellen angeführt sind.

TABELLE 11: STRUKTURDATEN BETA NAT

Name	beta NAT
Formel	H ₇ N O ₆
Raumgruppe	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Zelllängen [nm]	A: 9.48 B: 14.68 C: 3.43
Zellwinkel [°]	a:90 b:90 g:90
Zellvolumen [nm ³]	478.45

TABELLE 12: STRUKTURDATEN ALPHA NAT

Name	alpha NAT
Formel	H ₇ N O ₆
Raumgruppe	P 2 ₁ /a
Zelllängen [nm]	A:12.97 B:10.97 C:3.35
Zellwinkel [°]	a:90 b:87.254 g:90
Zellvolumen [nm ³]	476.535

TABELLE 13: ATOMPOSITIONEN ALPHA NAT

Name	X	Y	Z
N	0.9083	0.2884	0.2528
O1	0.9489	0.3845	0.3461
O2	0.9592	0.1882	0.2736
O3	0.8219	0.2842	0.1066
O11	0.6441	0.2748	0.6262
D11	0.5808	0.2875	0.4814
D21	0.6985	0.289	0.4149
O22	0.1537	0.996	1.0383
D12	0.1459	1.0744	0.8694
D22	0.1139	0.9325	0.915
O33	0.3368	0.9391	0.0633
D13	0.2576	0.9653	0.0644
D23	0.3464	0.8566	0.202
D33	0.379	1.0019	0.203

Mit den errechneten Atompositionen lässt sich nun graphisch eine Struktur darstellen, die in Abbildung 60 gezeigt wird. Hier sind die roten Atome Sauerstoff, die blauen Stickstoff und die silbernen Wasserstoff (bzw. Deuterium). Die originale Struktur wurde mit Deuterium errechnet, allerdings konnten mit der gefundenen Strukturlösung auch die Röntgendaten verfeinert werden. An dieser Stelle wurde die in der Natur vorkommende Struktur gezeigt und nicht die künstliche deuterierte Form.

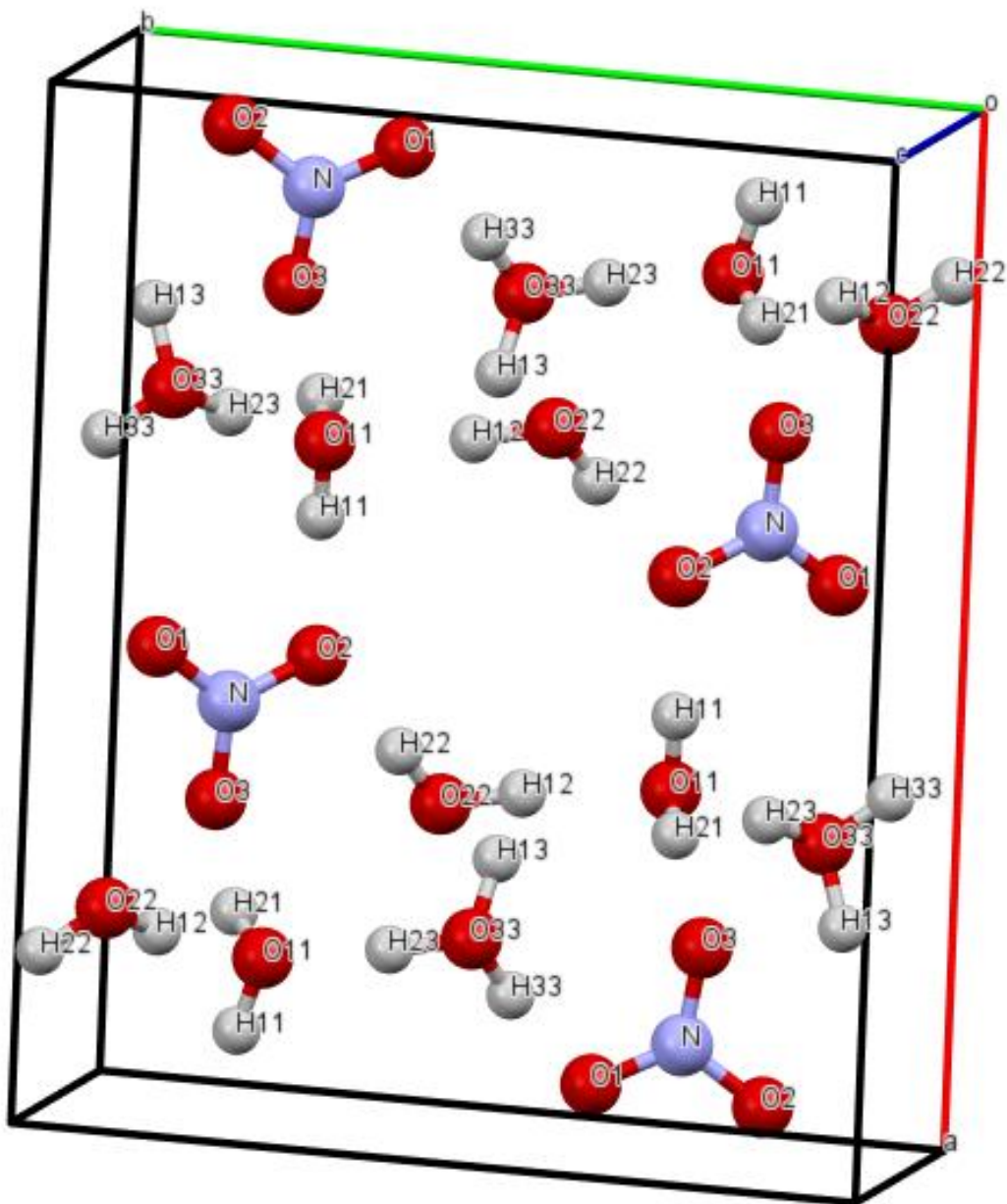


ABBILDUNG 60: ALPHA NAT STRUKTUR

Abb. 60 zeigt die Struktur mit Beschreibung der einzelnen Atome so, wie sie in Tabelle 13 mit den Atompositionen angeführt sind. Erweitert man nun diese Zelle um Wasserstoffbrückenbindungen, so erhält man Abb. 61.

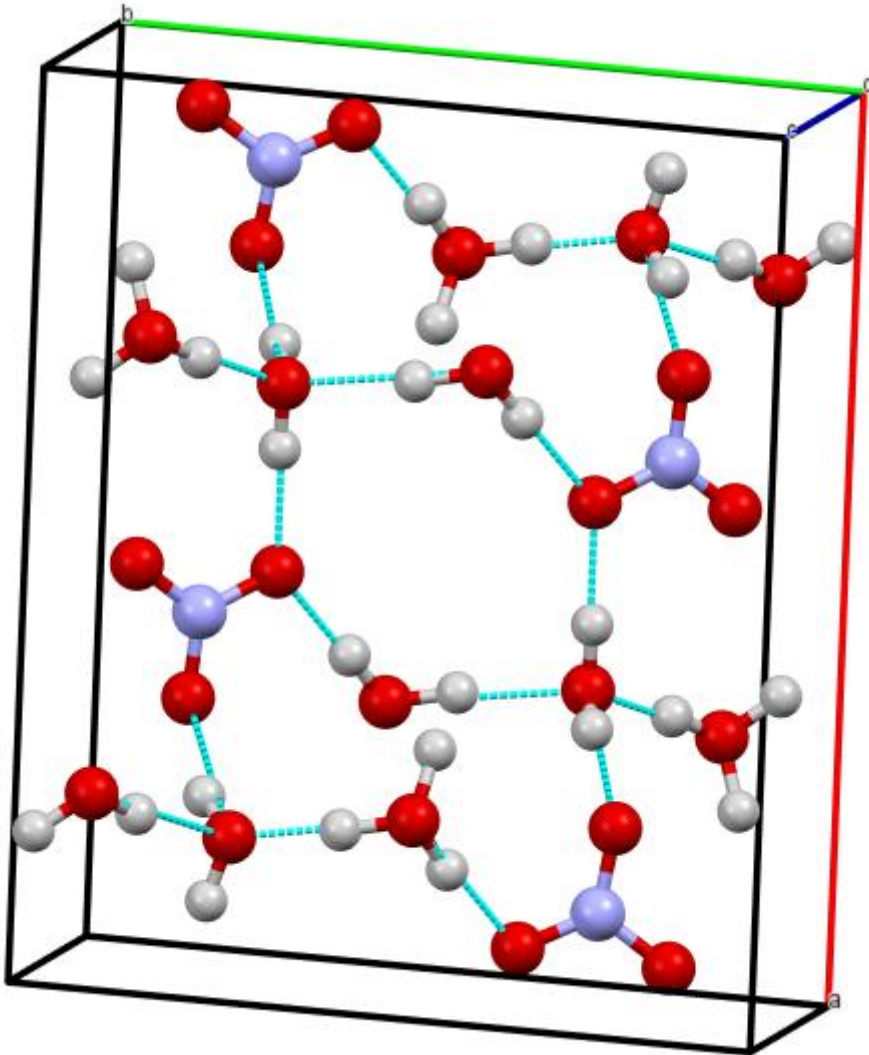


ABBILDUNG 61: ALPHA NAT STRUKTUR MIT WASSERSTOFFBRÜCKENBINDUNGEN

4.2.1 Diskussion

Die Experimente und Berechnungen zum NAT müssen als außerordentlicher Glücksfall gewertet werden, da es möglich war, nur aus Pulverdaten einen vernünftigen Strukturvorschlag zu extrahieren. Wenn man diese Struktur nun kritisch betrachtet, dann sollte man sie zur Validierung mit der beta-NAT-Phase

vergleichen, die in Abb. 62 dargestellt ist und eine orthorhombische Struktur mit der Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$ aufweist (siehe Tabelle 11).

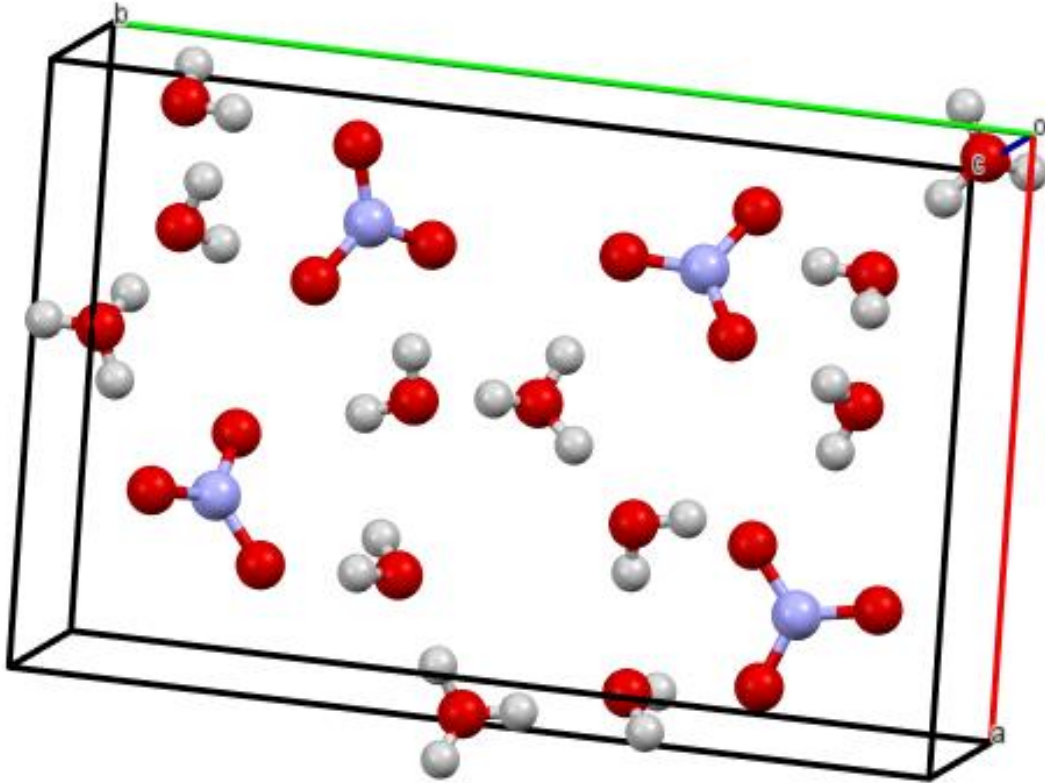


ABBILDUNG 62: BETA NAT STRUKTUR

Die Symmetrie der neuen alpha Struktur ist ein monoklines Kristallsystem, das relativ niedersymmetrisch ist und zu dem es jedenfalls theoretisch auch eine Alternative geben könnte, die eine höhere Symmetrie aufweist, vor allem wenn man in Betracht zieht, dass für die gefundene Struktur eine Probenverkipfung von 4° bezüglich der zentralen Goniometerachse notwendig war, was aufgrund des soliden Aufbaus des Geräts (siehe Abb. 30) und der Gerätekonfiguration zumindest auffällig erscheint. Was dieses Argument wiederum abschwächt, ist die Tatsache, dass die Röntgendaten mit denselben Strukturdaten angepasst werden konnten, ohne die Geräteparameter zu verändern.

Das zweite Kriterium zur Beurteilung ist die Überprüfung des Zellvolumens. Hier hat die beta-NAT Phase ein Volumen von 478.45 \AA^3 , was in einer vernünftigen Relation zum Zellvolumen der alpha Phase steht, die in Tabelle 10 aufgeführt ist und 476.54 \AA^3 beträgt. Diese Übereinstimmung und der Umstand, dass die Verfeinerung mittels der Strukturparameter sowohl für die Neutronendaten als

auch für die Röntgendaten gute Ergebnisse geliefert hat, lassen vermuten, dass hier tatsächlich eine globale Strukturlösung gefunden wurde.

Um den Strukturvorschlag noch stärker zu untermauern, wurden von Kollegen in Spanien und England die IR Spektren und die INS Spektren berechnet, welche in den Abbildungen 63 und 64 zu sehen sind. Dabei muss man berücksichtigen, dass die Bandenpositionen mit relativ hoher Genauigkeit gefunden werden, während die integralen Intensitäten sehr viel ungenauer sind. Die hier dargestellten Halbwertsbreiten der Banden sind aber nur selbstgetroffene Annahmen und dürfen daher nicht als real wahrgenommen werden. Ein Großteil der Banden konnte reproduziert werden. Im Modell fehlt natürlich die Bande bei 530 Wellenzahlen, welche hexagonalem Eis zugeordnet wird.

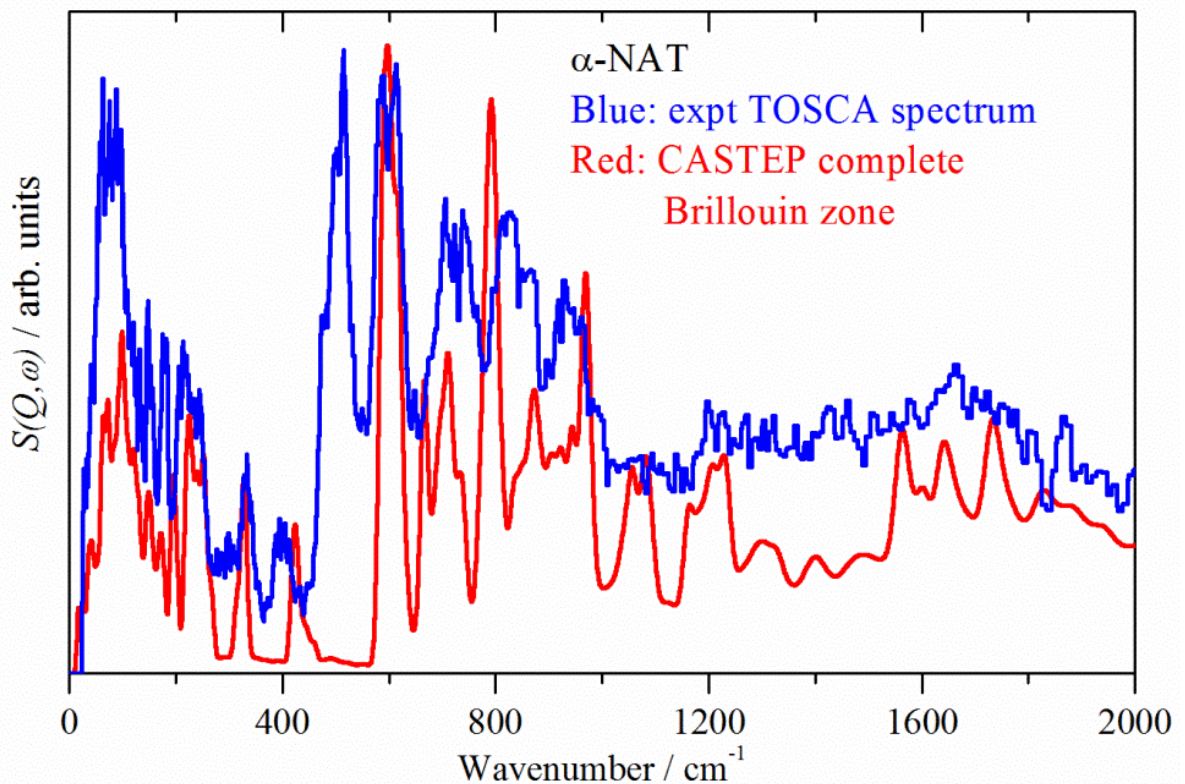


ABBILDUNG 63: ALPHA NAT INELASTISCHE NEUTRONENSTREUUNG; BLAU: EXPERIMENT; ROT: MODELL

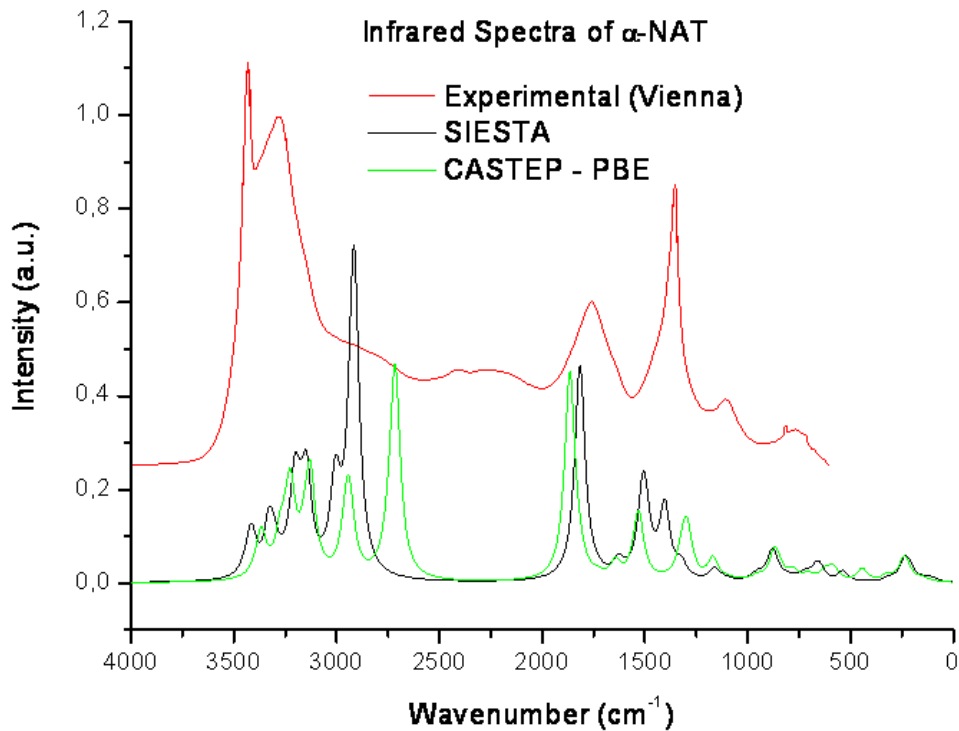


ABBILDUNG 64: ALPHA NAT INFRAROTSPEKTRUM; ROT: EXPERIMENT; BLAU/GRÜN: MODELL

Die 3μ (bei 3333cm^{-1}) Bande in Abb. 64 zeigen ein markantes Muster. Die Vermutung liegt nahe, dass hier nicht die Absorption von reinem NAT beobachtet wird, sondern dass in der Probe sehr kleine Eiscluster vorliegen, die zu einer entsprechenden Bande mit geringer Halbwertsbreite führen sollten (hochfrequente Seite der 3μ Bande). Der Grund für die Tatsache, dass sich alpha NAT nie wasserfrei darstellen ließ, mag sich aus seiner Struktur begründen lassen. Im Zentrum der Struktur findet man ein Sechsecks aus OH Gruppen und Wassermolekülen (Abb. 61), dieses könnte auch die hohe Affinität von alpha NAT zu Eis erklären. In vorangegangenen Untersuchungen wurde bereits eine solche Wechselwirkung zwischen alpha NAT und Wasser-Eis dokumentiert. So wird metastabiles alpha NAT in einer Eismatrix stabilisiert und kann sehr viel höhere Temperaturen überstehen als in seiner Reinform [Tizek et al.2006]. Wandelt sich das kubische Eis schliesslich in hexagonales Eis um, so erfolgt zeitgleich auch der Phasenübergang von alpha NAT zu beta NAT.

5. Zusammenfassung und Ausblick

In den Experimenten dieser Arbeit wurden folgende Erkenntnisse erzielt:

- Weinsäure eignet sich zum Herstellen der kubischen Eis Phase.
- Kleine Dicarbonsäuren sind nicht dazu in der Lage, kubisches Eis zu nukleieren.
- Unter atmosphärisch relevanten Abkühlraten entsteht auch in hochkonzentrierter Säurelösung ein Mix aus kubischem und hexagonalem Eis.
- Ein neuer Strukturvorschlag für alpha NAT wurde erbracht.
- Die Struktur von alpha NAT lässt eine starke Affinität zu Eisclustern vermuten.

Nachdem in dieser Arbeit einige Punkte geklärt, bzw. zumindest vorschlagsmäßig geklärt wurden, erkennt man, dass unser Wissen über Wolkenbildungsprozesse und die darin involvierten Phasen und Bestandteile noch immer sehr gering ist. Es wird noch viel Forschungsarbeit notwendig sein, um daran signifikant etwas zu ändern.

Einer der Punkte, die dabei in Betracht gezogen werden sollten, ist, dass die Verwendung einer Emulsion als Modell einige Problematiken mit sich bringt. So kann z.B. der Einfluss der Matrix nie 100%ig ausgeschlossen werden, weswegen es naheliegt verschiedenste Matrizzenmaterialien auszuprobieren. Ansatzweise wurde dies im Rahmen dieser Arbeit versucht, jedoch in Ermanglung der dafür notwendigen Zeit konnten keine endgültigen Resultate daraus gewonnen werden. Ein anderer Punkt, der einen Einfluss haben könnte, ist die Wahl des Emulgators. Auch hier muss in Zukunft Arbeit und Zeit investiert werden, um das derzeitige verwendete Modellsystem abzusichern.

Bezüglich der alpha NAT Messungen sind zumindest keine systematischen Fehlerquellen vorhanden, die das Ergebnis verfälschen könnten. Jedoch gilt hier, dass die präsentierte Struktur im Grunde nur einen Vorschlag, wenn auch einen sehr soliden, repräsentiert.

6. Literaturverzeichnis

M. B. Baker and T. Peter. Small-scale cloud processes and climate. *Nature*, 451: 299-300, 2008.

Ben. J. Murray. Inhibition of ice crystallisation in highly viscous aqueous organic acid droplets. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8:54235433, 2008a.

Ben. J. Murray. Enhanced formation of cubic ice in aqueous organic acid droplets. *Environmental Research Letters*, 3:1-7, 2008b.

B. Kärcher and T. Koop. The role of organic aerosols in homogeneous ice formation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5:703-714, 2005.

B. Zobrist, C. Marcolli, T. Koop, B. P. Luo, D. M. Murphy, U. Lohmann, A. A. Zardini, U. K. Krieger, T. Corti, D. J. Cziczo, S. Fueglistaler, P. K. Hudson, D. S. Thomson, and T. Peter. Oxalic acid as a heterogeneous ice nucleus in the upper troposphere and its indirect aerosol effect. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6:31153129, 2006.

B. Zobrist, C. Marcolli, D. A. Pedernera, and T. Koop. Do atmospheric aerosols form glasses? *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8:5221-5244, 2008.

K. D. Beyer and A. R. Hansen. Phase diagram of the nitric acid/water system: Implications for polar stratospheric clouds. *Journal of Physical Chemistry A*, 106:10275-10284, 2002.

H. Grothe, H. Tizek, D. Waller, and D. J. Stokes. The crystallization kinetics and morphology of nitric acid trihydrate. *PCCP*, 8:22322239, 2006b.

B. J. Murray, D. A. Knopf, and A. K. Bertram. The formation of cubic ice under conditions relevant to earth's atmosphere. *Nature*, 434:202-205, 2005.

T. Koop, B. Luo, A. Tsias, and T. Peter. Water activity as the determinant for homogeneous ice nucleation in aqueous solutions. *Nature*, 406:611-614, 2000.

M. P. McCormick, H. M. Steele, P. Hamill, W. P. Chu, and T. J. Swissler. Polar stratospheric cloud sightings by sam ii. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 39: 1387-1397, 1982.

N. Lebrun, F. Mahe, J. Lamiot, M. Foulon, J. C. Petit, and D. Prevost. Kinetic behavior investigations and crystal structure of nitric acid dihydrate. *Acta Crystallographica Section B*, B57:27-35, 2000.

T. Peter, C. Marcolli, P. Spichtinger, T. Corti, M. B. Baker, and T. Koop. When dry air is too humid. *Science*, 314:1399-1402, 2006.

R. Escribano, M. Couceiro, P. C. Gomez, E. Carrasco, M. A. Moreno, and V. J. Herrero. The nitric acid hydrates: Ab initio molecular study, and rair spectra of the solids. *Journal of Physical Chemistry A*, 107:651-661, 2003.

J. L. Stanford and J. S. Davis. a century of stratospheric cloud reports: 1870-1972. Bulletin American Meteorological Society, 55:213-219, 1974.

H. Stanley, S. V. Buldyrev, M. Canpolat, S. Havlin, O. Mishima, M. R. Sadr-Lahijany, A. Scala, and F. W. Starr. The puzzle of liquid water: a very complex uid. Physica D, 133:453462, 1999.

H. Tizek, E. Knözinger, and H. Grothe. X-ray di_raction studies on nitric acid dihydrate. PCCP, 4:51285134, 2002.

H. Tizek, E. Knözinger, and H. Grothe. Formation and phase distribution of nitric acid hydrates in the mole fraction range hno₃;25PCCP, 6:972-979, 2004.

T. C. Hansen, M. M. Koza and W. F. Kuhs. Formation and annealing of cubic ice: I. Modelling of stacking faults. J. Phys.: Condens. Matter 20:285104, 2008.

T. C. Hansen, M. M. Koza and W. F. Kuhs. Formation and annealing of cubic ice: II. Kinetic study. J. Phys.: Condens. Matter 20:285105, 2008.

A. Röhrli, G. Lammel .Determination of malic acid and other C₄ dicarboxylic acids in atmospheric aerosol samples. Chemosphere 46:1195–1199, 2002.

Gao, R., P. Popp, D. Fahey, T. Marcy, R. L. Herman, E. Weinstock, D. Baumgardener, T. Garrett, K. Rosenlof, T. Thompson, T. P. Bui, B. Ridley, S. C. Wofsy, O. B. Toon, M. Tolbert, B. Kärcher, Th. Peter, P. K. Hudson, A. Weinheimer, and A. Heymsfield. Evidence That Nitric Acid Increases Relative Humidity in Low-Temperature Cirrus Clouds, Science, 303:516-520, 2004.

Internetresourcen:

www.ipcc.ch

www.noaa.gov

www.frm2.tum.de

www.geodz.com

en.wikipedia.org

www.radiologie-bingen.de

7. Anhang

TABELLE 1: WOLKENFAMILIEN	9
TABELLE 2: WOLKENGATTUNGEN	9
TABELLE 3: PSC-TYPEN LAUT P11	14
TABELLE 4: EIS PHASEN	18
TABELLE 5: XRD MESSEINSTELLUNGEN	31
TABELLE 6: XRD KALIBRATIONSEINSTELLUNGEN.....	32
TABELLE 7: ZUSAMMENSTELLUNG DER EMULSIONEN/SÄURELÖSUNGEN	41
TABELLE 8: ALLGEMEINE DATEN UND EIGENSCHAFTEN VON MALONSÄURE.....	44
TABELLE 9: GLUTARSÄURE EIGENSCHAFTEN UND ALLGEMEINE DATEN	47
TABELLE 10: WEINSÄURE EIGENSCHAFTEN UND ALLGEMEINE DATEN	51
TABELLE 11: STRUKTURDATEN BETA NAT	68
TABELLE 12: STRUKTURDATEN ALPHA NAT.....	68
TABELLE 13: ATOMPOSITIONEN ALPHA NAT.....	68
FORMEL 1: BAROMETRISCHE HÖHENFORMEL.....	2
FORMEL 2 ÜBERSÄTTIGUNG	15
FORMEL 3: BRAGG GLEICHUNG	28
ABBILDUNG 1: DARSTELLUNG DER UNTERSCHIEDLICHEN SCHICHTEN DER ATMOSPHÄRE MIT T-GRADIENT; © NOAA.....	2
ABBILDUNG 2: SCHICHTEN INNERHALB DER TROPOSPHÄRE	3
ABBILDUNG 3: NOCTILUCENTE WOLKEN	4
ABBILDUNG 4: STRAHLUNGSBILANZ; © IPCC FOURTH ASSESSMENT REPORT: CLIMATE CHANGE 2007 (AR4)	6
ABBILDUNG 5: EINFLÜSSE VERSCHIEDENSTER FAKTOREN AUF DIE STRAHLUNGSBILANZ; © IPCC FIFTH ASSESSMENT REPORT: CLIMATE CHANGE 2013 (AR5)	7
ABBILDUNG 6: TYPISCHE WOLKEN UND IHRE HÖHE.....	8
ABBILDUNG 7: ZIRRUS WOLKEN.....	10
ABBILDUNG 8: POLARSTRATOSPHERISCHE WOLKEN.....	11
ABBILDUNG 9: SCHEMATISCHE BILDUNG VON PSCS	12
ABBILDUNG 10: LIDAR MESSUNGEN DER ARKTISCHEN STRATOSPHERE; ROT: BACKSCATTER RATIO; SCHWARZ: DEPOLARISATION; © PITTS [2009]	13
ABBILDUNG 11: EINTEILUNG DER PSC-TYPEN ANHAND VON DEPOLARISATION UND BACKSCATTER RATIO; © PITTS [2011].....	14
ABBILDUNG 12: PERLMUTTWOLKEN.....	15
ABBILDUNG 13: 3 FÄLLE DER ZIRREN-BILDUNG; © PETER [2006].....	16
ABBILDUNG 14: EIS-PHASENDIAGRAMM; © AG CAESAR	19
ABBILDUNG 15: STRUKTUR VON KUBISCHEM EIS	20
ABBILDUNG 16: DIFFRAKTOGRAMM VON ZITRONENSÄURELÖSUNGEN UNTERSCHIEDLICHER KONZENTRATION.....	21
ABBILDUNG 17: KUBISCHE/HEXAGONALE STAPELABFOLGE; © MUSKID	22
ABBILDUNG 18: PHASENDIAGRAMM NAT	23
ABBILDUNG 19: VERGLEICH ZWISCHEN HEXAGONALEM EIS UND „DELTA EIS“; © GAO [2000]	24
ABBILDUNG 20 MODELL EINER INVERSEN MICELLE.....	26

ABBILDUNG 21: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINER RÖNTGENRÖHRE.....	27
ABBILDUNG 22: GRAPHISCHE DARSTELLUNG DER BRAGG-BEDINGUNG	29
ABBILDUNG 23: BRAGG-BRENTANO GEOMETRIE	30
ABBILDUNG 24: PANALYTICAL XPRT PRO DES RÖNTGENZENTRUMS AN DER TU WIEN	31
ABBILDUNG 25: KRYOSTAT	32
ABBILDUNG 26: FISSIONSREAKTION	34
ABBILDUNG 27: FRM II	34
ABBILDUNG 28: NEUTRONENLEITER	35
ABBILDUNG 29: SKIZZE SPODI	36
ABBILDUNG 30: SPODI.....	37
ABBILDUNG 31: FUNKTIONSSKIZZE SEM	38
ABBILDUNG 32: PROBENKAMMER ESEM; IN DER MITTE VON OBEN KOMMT DER ELEKTRONENSTRAHL, TRIFFT AUF DIE PROBE, WIRD VON DER LINKS ZU SEHENDEN DETEKTORNADDEL DETEKTIERT.....	39
ABBILDUNG 33: EMULSION	40
ABBILDUNG 34: KAMMER FÜR DIE NAT-PROBENPRÄPERATION	41
ABBILDUNG 35: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES AUFBAUS ZUR HERSTELLUNG VON AMORPHEN NAT .	42
ABBILDUNG 36: MALONSÄURE	43
ABBILDUNG 37: MALONSÄURE 1.0M XRD	44
ABBILDUNG 38: MALONSÄURE 4.5M XRD	45
ABBILDUNG 39: MALONSÄURE 1.0M ESEM	46
ABBILDUNG 40: GLUTARSÄURE.....	47
ABBILDUNG 41: GLUTARSÄURE 1.0M XRD.....	48
ABBILDUNG 42: GLUTARSÄURE 4.5M XRD.....	49
ABBILDUNG 43: GLUTARSÄURE 1.0M ESEM	50
ABBILDUNG 44: WEINSÄURE.....	51
ABBILDUNG 45: WEINSÄURE 1.0M XRD.....	52
ABBILDUNG 46: WEINSÄURE 4.5M XRD	53
ABBILDUNG 47: WEINSÄURE 4.5M XRD 0.1K/MIN ABKÜHLRATE	54
ABBILDUNG 48: WEINSÄURE 1.0M ESEM	55
ABBILDUNG 49: AMORPHES NAT XRD BEI 90K.....	56
ABBILDUNG 50: ALPHA NAT XRD BEI 155K.....	57
ABBILDUNG 51: AMORPHES NAT NEUTRONENDIFFRAKTION BEI 40K.....	58
ABBILDUNG 52: TEMPERATURPLOT DER UMWANDLUNG VON AMORPHEM NAT ZU ALPHA NAT.....	59
ABBILDUNG 53: ALPHA NAT NEUTRONENDIFFRAKTION BEI 4K.....	59
ABBILDUNG 54: BETA NAT NEUTRONENDIFFRAKTION BEI 240K	60
ABBILDUNG 55: ZUSAMMENSTELLUNG DER MITTELS NEUTRONENDIFFRAKTION AUFGENOMMENEN NAT PHASEN.....	61
ABBILDUNG 56: LINKS: MALONSÄURE 4.5M; MITTE: GLUTARSÄURE 4.5M; RECHTS: WEINSÄURE 4.5M	62
ABBILDUNG 57: LINKS: WEINSÄURE 4.5M 6K/MIN; RECHTS: WEINSÄURE 4.5M 0.1K/MIN	64
ABBILDUNG 58: LINKS: ZITRONENSÄURE; RECHTS: WEINSÄURE	65
ABBILDUNG 59: RIETVELD ANPASSUNG DER NEUTRONENDATEN VON ALPHA NAT	67
ABBILDUNG 60: ALPHA NAT STRUKTUR	69
ABBILDUNG 61: ALPHA NAT STRUKTUR MIT WASSERSTOFFBRÜCKENBINDUNGEN	70
ABBILDUNG 62: BETA NAT STRUKTUR	71
ABBILDUNG 63: ALPHA NAT INELASTISCHE NEUTRONENSTREUUNG; BLAU: EXPERIMENT; ROT: MODELL ...	72
ABBILDUNG 64: ALPHA NAT INFRAROTSPEKTRUM; ROT: EXPERIMENT; BLAU/GRÜN: MODELL.....	73