

Kapitel 5

Kinetik des Phasenüberganges

Flüssig \rightarrow Fest

Bei der Betrachtung von Phasenübergängen ist es wichtig, die thermodynamischen Größen von den kinetischen zu trennen. Erstere sind beispielsweise Dichte, Viskosität und Bindungsenergie einer Phase. Die Kinetik hingegen befasst sich mit der zeitlichen Entwicklung einer Phase außerhalb ihres Gleichgewichtes. Eine Flüssigkeit befindet sich unterhalb ihres thermodynamischen Gefrierpunktes nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht. Trotzdem kann sie mitunter über einen sehr langen Zeitraum weiterexistieren. Solche Phasen werden als metastabil bezeichnet. Zusätzlich zu den thermodynamischen Größen müssen in einem solchen Fall noch Aussagen über die Lebensdauer dieser metastabilen Phase und die Geschwindigkeitsrate für Nukleation und Wachstum der stabilen Phase gemacht werden, damit das System vollständig beschrieben ist.

In diesem Kapitel werden die theoretischen Fundamente von Nukleation und Wachstum besprochen. Man unterscheidet in erster Linie zwischen homogener und heterogener Nukleation. Als homogene Nukleation bezeichnet man die Keimbildung ohne Einwirkung fremder Substanzen (Abbildung 5.1 links). Der Übergang aus der unterkühlten bzw. übersättigten Phase erfolgt über statistische Dichtefluktuationen in der metastabilen Phase. Findet die Keimbildung an einer fremden Substanz statt, spricht man von heterogener Nukleation (Abbildung 5.1 rechts).

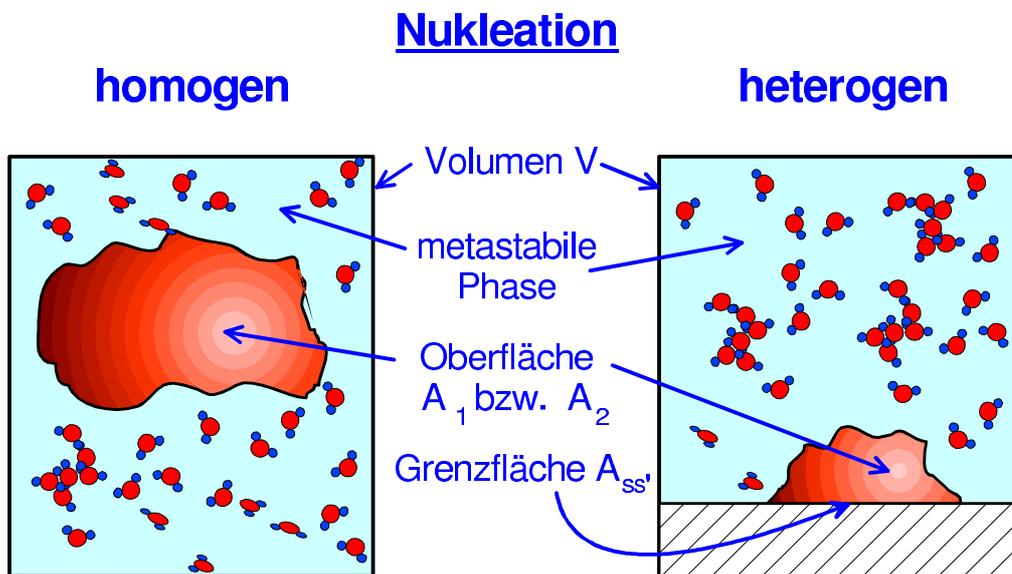


Abbildung 5.1: Keimbildung bei homogener bzw. heterogener Nukleation. (Bild aus Referenz [28])

5.1 Homogene Nukleation

Nach der klassischen Theorie der Phasenübergänge erster Ordnung wird die Kondensation bzw. Kristallisation durch das Auftreten eines kritischen Keims eingeleitet. Durch Molekülfuktuationen innerhalb der unterkühlten Phase entstehen kurzfristig kleinere Cluster. Bleiben diese Cluster unterhalb einer bestimmten Größe, werden sie sich nach einer Weile wieder auflösen. Ist aber einmal bei einem Cluster eine bestimmte Größe überwunden worden, beobachtet man ein schlagartiges Anwachsen dieses Keimes, bis der gesamte Phasenübergang stattgefunden hat.

Im allgemeinen werden diese Cluster durch makroskopische Parameter, wie die Dichte ρ und die Grenzflächenenergie σ charakterisiert. Die Freie Bildungsenthalpie eines solchen Clusters setzt sich aus zwei Termen zusammen. Der eine, positive Term resultiert aus dem Aufbau einer vorher nicht existierenden Grenzfläche, welche Energie benötigt. Dieser Energieaufwand ist proportional zur Oberfläche A des Clusters. Der zweite, negative Term entsteht, da bei der Nukleation die Kristallisationsenthalpie $\Delta G'$ frei wird. Diese Energiefreisetzung ist wiederum proportional zum Volumen V des Clusters.

Für die Änderung der Freien Enthalpie ergibt sich dann [56]:

$$\Delta G = \sigma A - \Delta G' V \quad (5.1)$$

ΔG	Freie Enthalpie
σ	Grenzflächenenergie des Clusters
A	Oberfläche des Clusters
$\Delta G'$	Kristallisationsenthalpie pro Volumen
V	Volumen des Clusters.

In Abhängigkeit von der Form des Clusters weist diese Funktion bei einer bestimmten Anzahl von aggregierten Molekülen ein Maximum auf. Dieses Maximum $\Delta G_{max} = \Delta G_g$ beschreibt die maximale Freie Enthalpie, die für die Entstehung dieses kritischen Clusters benötigt wird. Sie wird Keimbildungsenergie genannt. Ein Cluster dieser Größe initiiert den kompletten Phasenübergang und wird im folgenden als kritischer Keim bezeichnet.

5.1.1 Keimbildungsenergien bei isotropen Keimen

Wie groß die Keimbildungsenergie ΔG_g konkreterweise ist, hängt entscheidend von der Form des Clusters ab. Im einfachsten Modell geht man von einem isotropen kugelförmigen Cluster aus, der sich aus i Molekülen zusammensetzt. Ein solcher Cluster wird beschrieben durch seinem Radius r_i und seine Grenzflächenenergie σ . Diese Annahme trifft weitestgehend zu für Flüssigkeiten, die aus annähernd kugelförmigen Molekülen bestehen. Gleichung 5.1 lässt sich nun folgendermaßen schreiben [57] [58]:

$$\Delta G(r) = 4\pi r_i^2 \sigma - 4/3\pi r_i^3 \Delta G'. \quad (5.2)$$

ΔG_g ergibt sich dann zu:

$$\Delta G_g = \frac{16}{3}\pi \cdot \frac{\sigma^3}{\Delta G'}. \quad (5.3)$$

Für Unterkühlungen nahe dem Gleichgewicht gilt [55]: $\Delta G' \approx \Delta H \cdot \Delta T / T_m$

ΔH	Schmelzenthalpie pro Volumen
T_m	Schmelztemperatur im Gleichgewicht.

Da im Gleichgewicht $\Delta G'(T_m) = 0$ gilt, lässt sich schreiben: $\Delta S = \Delta H/T_m$
Gleichung 5.3 geht damit über in [55]:

$$\Delta G_g = \frac{16}{3} \pi \cdot \frac{\sigma^3}{\Delta S \cdot \Delta T} \quad (5.4)$$

ΔS Schmelzentropie pro Volumen.

5.1.2 Keimbildungsenergien bei zylinderförmigen Keimen

Viele langkettige Moleküle wie z.B. die Alkane können nicht mehr als isotrop angesehen werden. So macht es sicherlich einen Unterschied, ob sich ein Molekül neben oder hinter einem anderen Molekül anordnet. Man unterscheidet nun zwei verschiedene Grenzflächenenergien σ_s für die seitliche Anlagerung und σ_e für die Anlagerung an ein Molekülende. Der Kritische Keim wird nun nicht durch eine Kugel mit Radius r_i approximiert, sondern über einen Zylinder mit Länge l_j und Radius r_i . Die Länge l_j muss ein ganzzahliges Vielfaches der Länge eines gestreckten Moleküls sein. Die Energiebilanz nach Gleichung 5.1 sieht für einen zylinderförmigen Körper folgendermaßen aus:

$$\Delta G(r, l) = 2\pi r_i^2 \sigma_e + 2\pi r_i l_j \sigma_s - \pi r_i^2 l_j \cdot \Delta S \Delta T. \quad (5.5)$$

Gesucht wird nun der kleinste Keim, bestehend aus i Molekülen in radialer- und j Molekülen in Längsrichtung, der sowohl in Längs- als auch in radialer Richtung weiterwachsen kann.

Im Gegensatz zum isotropen System in Gleichung 5.2 hat man es hier mit einem System von 2 Variablen zu tun. Wir sehen deshalb als Nebenbedingung vor, dass der Keim bei einem gegebenen Volumen die Oberflächenenergie minimiert. Dieses Minimum ist gegeben für Kombinationen mit $l_j = \frac{2r_i \sigma_e}{\sigma_s}$. Damit kann Gleichung 5.5 in Abhängigkeit von r_i geschrieben werden als:

$$\Delta G(r) = 6\pi r_i^2 \sigma_e - 2\pi r_i^3 \cdot \frac{\sigma_e}{\sigma_s} \Delta S \Delta T. \quad (5.6)$$

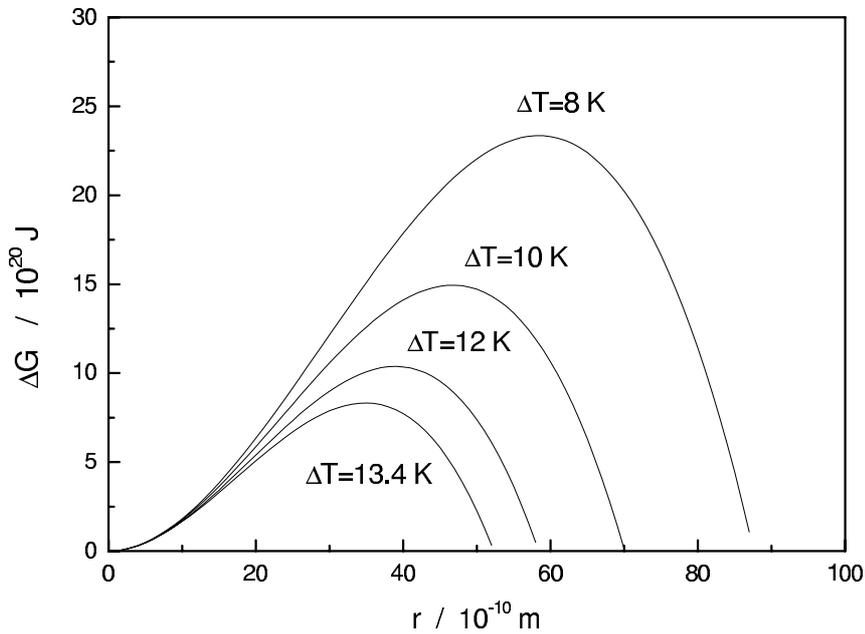


Abbildung 5.2: Freie Enthalpie eines festen Keimes von $C_{17}H_{36}$ als Funktion des Zylinderradius r bei verschiedenen Unterkühlungen mit $\sigma_s = 11.8 \text{ mN/m}$, $\sigma_e = 1.09 \text{ mN/m}$ und $\Delta S = 0.572 \text{ J/gK}$. Die Parameter sind aus Referenz [49] entnommen worden

Abbildung 5.2 zeigt beispielhaft die Kurven der freien Enthalpie als Funktion von r für verschiedene Unterkühlungen. Deutlich zu sehen ist eine Abnahme der Keimbildungsenergie mit zunehmender Unterkühlung. Gleichzeitig nimmt die Größe des kritischen Keimes ab. Diese Effekte führen zu einer stark ansteigenden Gefrierwahrscheinlichkeit mit zunehmender Unterkühlung. Ein Maximum für ΔG ergibt sich bei:

$$r_g = \frac{2\sigma_s}{\Delta S \Delta T} \quad (5.7)$$

und daraus folgend bei:

$$l_g = \frac{4\sigma_e}{\Delta S \Delta T} \quad (5.8)$$

mit der dazugehörigen Keimbildungsenergie: [48]:

$$\Delta G_g = \frac{16}{3} \pi \cdot \frac{\sigma_s^2 \sigma_e}{(\Delta S \Delta T)^2}. \quad (5.9)$$

Berechnet man die Länge l_g des kritischen Keims mit den Parametern für $C_{17}H_{36}$ aus Referenz [49]: $\sigma_s = 11.8 \text{ mN/m}$, $\sigma_e = 1.09 \text{ mN/m}$, $\Delta S = 0.505 \text{ J/cm}^3\text{K}$ und $\Delta T = 13.4 \text{ K}$, so ergibt sich eine kritische Länge von $l_g = 6.44 \text{ \AA}$. Geht man davon aus, dass jede $-CH_2-$ Gruppe in dem Molekül $d = 1.27 \text{ \AA}$ lang ist, ergibt sich für $C_{17}H_{36}$ $l_{17} = 1.27 \text{ \AA} \cdot 17 = 21.59 \text{ \AA}$, d.h., die Länge für einen zylinderförmigen kritischen Keim ist kleiner als die Länge eines einzelnen Moleküls. Da das aber nicht möglich ist, müssen wir l_i in Gleichung 5.5 durch die Länge eines Moleküls der Kettenlänge n , l_n , ersetzen. Die kritische Keimbildungsenergie lautet in diesem Fall:

$$\Delta G_g = \frac{\pi l_n^2 \sigma_s^2}{\Delta S \Delta T l_n - 2\sigma_e}. \quad (5.10)$$

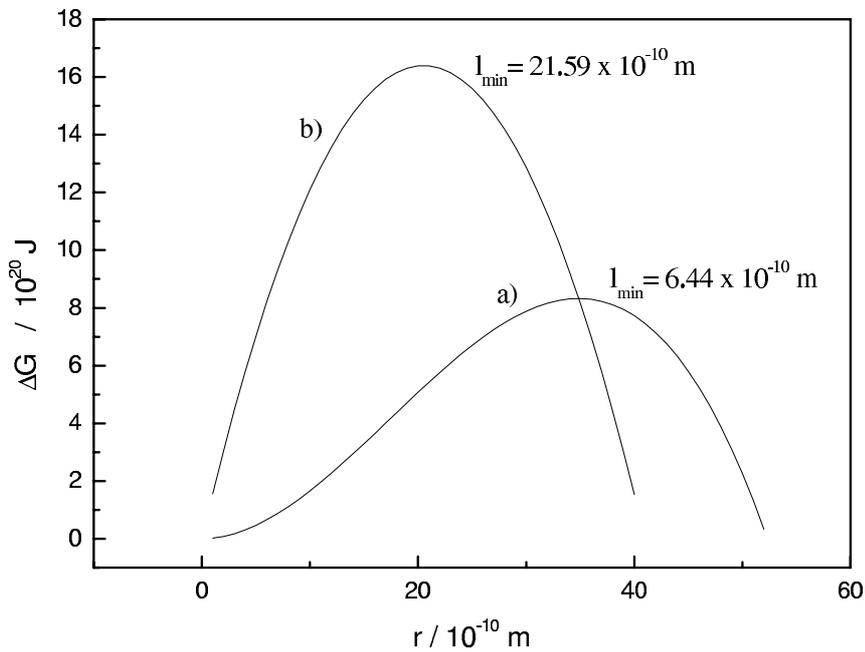


Abbildung 5.3: Vergleich der Freie Enthalpie eines festen Keimes der Rotatorphase von $C_{17}H_{36}$ als Funktion des Zylinderradius r bei $\Delta T = 13.4 \text{ K}$ mit und ohne die Limitation $l_g < l_n$.

Abbildung 5.3 vergleicht die beiden Kurven für ΔG bei einer Unterkühlung von

13.4 K für den Fall a), dass sowohl l als auch r minimiert werden und b), dass l den Wert einer einzelnen Moleküllänge nicht unterschreiten darf. Wie man sieht, wird im zweiten Fall der kritische Keimradius früher erreicht, allerdings bei mehr als doppelt so hoher Keimbildungsenergie.

5.2 Heterogene Nukleation

Von heterogener Nukleation spricht man, wenn fremde Substanzen den Nukleationsprozess in Gang setzen. Die Keimbildung beginnt in diesem Falle an der Fremdschubstanz, wie in Abbildung 5.1 zu sehen ist. Da bereits vor der Entstehung eines kritischen Keims eine Grenzfläche existierte, ist die Keimbildungsenergie gegenüber der homogenen Nukleation herabgesetzt. Die Energiebilanz zwischen positivem Oberflächen- und negativem Volumenterm muss gegenüber Gleichung 5.1 abgeändert werden. Sie ergibt sich nun zu:

$$\Delta G = \sigma_{l,s}A_{l,s} + (\sigma_{s,s'} - \sigma_{l,s'})A_{s,s'} - \Delta G'V \quad (5.11)$$

- $\sigma_{l,s}$ Grenzflächenenergie zwischen flüssiger und fester Phase
- $A_{l,s}$ Oberfläche der festen Phase in Kontakt mit der Flüssigkeit
- $\sigma_{s,s'}$ Grenzflächenenergie zwischen fester Phase und Substrat
- $\sigma_{l,s'}$ Grenzflächenenergie zwischen flüssiger Phase und Substrat
- $A_{l,s'}$ Oberfläche der festen Phase in Kontakt mit dem Substrat.

Wie man an Gleichung 5.11 sehen kann, hängt die Herabsetzung der Keimbildungsenergie im Falle heterogener Nukleation entscheidend von der Beschaffenheit der fremden Oberfläche ab. "Passen" feste Phase und Substrat schlecht zusammen, beeinflusst die fremde Substanz das Nukleationsverhalten kaum. Ist die Fremdschubstanz in ihrer Kristallstruktur der festen Phase sehr ähnlich, kann sie die Aktivierungsenergie in hohem Maße verringern.

Zwei Spezialfälle von Gleichung 5.11 sind für uns von großer Bedeutung. Im ersten Fall besteht das Substrat aus der umgebenden Luft. Wie in Abschnitt 4.3 näher erläutert, geht die Bildung einer festen Oberflächenschicht bei Alkanen einher mit einer Erniedrigung der Oberflächenspannung. In diesem Fall gilt: $\sigma_{s,s'} < \sigma_{l,s'}$. Es ist daher mit einer starken Erniedrigung der Keimbildungsenergie zu rechnen.

Im zweiten Fall besteht das Substrat aus der eigenen festen Phase. Genau genommen kann man in diesem Fall nicht von heterogener Nukleation sprechen, da diese per Definition an einer Fremdschubstanz stattfinden muss. Existiert bereits eine feste Phase, die die Größe eines kritischen Keimes überschreitet, muss nach Gleichung 5.1 für das weitere Wachstum keine Aktivierungsenergie mehr aufgebracht werden.

Betrachtet man aber Gleichung 5.11 ist dies durchaus nicht zwangsläufig der Fall. Für Nukleation an der eigenen festen Phase gilt: $\sigma_{l,s} = \sigma_{l,s'}$ und $\sigma_{s,s'} = 0$. Die Keimbildungsenergie ist unter der Bedingung $A_{l,s'} > A_{s,s'}$ zwar herabgesetzt aber nicht völlig verschwunden. Wir wollen in diesen beiden Fällen den Begriff der heterogenen Nukleation vermeiden und nennen diese Art der Keimbildung Oberflächennukleation.

5.3 Bestimmung der Diffusionsaktivierungsenergie

Die Keimbildungsenergie ist nicht die einzige Aktivierungsenergie, die beim Phasenübergang Flüssig \rightarrow Fest aufgebracht werden muss. Immer, wenn sich ein neues Molekül an den Cluster anlagern will, muss beim Phasendurchtritt des Moleküls erst einmal eine gewisse Energiebarriere überwunden werden. Diese kommt in der Diffusionsaktivierungsenergie ΔG_{act} zum Ausdruck, welche noch zur Keimbildungsenergie hinzuaddiert werden muss [59]. Generell geht man hierbei davon aus, dass der Hauptanteil der Energie für die Reorientierung des Moleküls aufgewendet werden muss, damit es sich in der richtigen Position an den Kristall anlagern kann. Zusätzlich müssen noch Bindungen aufgebrochen und neue geschlossen werden. Diese Energiebarrieren können über den Diffusionsfluß der Moleküle durch die Phasengrenze hindurch bestimmt werden.

Für die Selbstdiffusion in Flüssigkeiten muss ebenfalls eine Aktivierungsenergie aufgebracht werden. Der funktionale Zusammenhang lautet [60]:

$$D(T) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_D(T)}{kT}\right). \quad (5.12)$$

Für nicht zu stark unterkühlte Flüssigkeiten ist der Diffusionskoeffizient invers proportional zur Viskosität des umgebenden Mediums und wir können schreiben: $D \sim T/\eta$

$$\Delta G_D(T) = -k \frac{\partial \ln(\eta/T)}{\partial (1/T)}. \quad (5.13)$$

In der Literatur wird nun häufig diese Diffusionsaktivierungsenergie der Aktivierungsenergie für den Phasendurchtritt gleichgesetzt [61]: $\Delta G_D = \Delta G_{act}$. Da die Energie für die Diffusion von der Viskosität der Flüssigkeit abhängig ist, ist anzunehmen, dass ΔG_{act} mit abnehmender Temperatur ansteigt. Gleichung 5.13 geht allerdings davon aus, dass sich lediglich Monomere an den Kristall anlagern. Bei tiefen Unterkühlungen ist das aber nicht mehr gewährleistet, da sich dort ganze Molekülcluster auf einmal anlagern können. Diffusionsaktivierungsenergien, die mit

Gleichung 5.13 bestimmt werden, zeigen im Vergleich mit den Nukleationsmessungen unvereinbar hohe Werte [61].

Die Diffusionsaktivierungsenergie muss allerdings auch bei der Überschreitung der kritischen Keimgröße weiterhin aufgewendet werden. Somit ist es im Prinzip möglich, ΔG_{act} aus der Geschwindigkeit des Kristallwachstums zu bestimmen [12].

5.4 Die Nukleationsrate

Der gesamte Gefrierprozess läßt sich in zwei verschiedene Stufen zerteilen: Die Keimbildung und das Kristallwachstum. Die Geschwindigkeitsrate des ersten Prozesses wird dementsprechend auch Keimbildungs- bzw. Nukleationsrate genannt und mit dem Symbol J gekennzeichnet. Seine Einheit wird in der Regel mit $[J] = 1 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ angegeben.

Die Höhe der Nukleationsrate hängt direkt von der Wahrscheinlichkeit ab, mit der sich, erstens, ein kritischer Keim in der Flüssigkeit befindet und, zweitens, dieser durch Anlagerung eines weiteren Moleküls zu wachsen beginnt. J ist also eine Funktion der beiden im den vorigen Abschnitten besprochenen Energiebarrieren, der Keimbildungsenergie und der Diffusionsaktivierungsenergie. Die folgende Herleitung der Nukleationsrate ist dem Buch von von Pruppacher und Klett (S.199ff) [61] entnommen. Sie wurde für Wasser entwickelt. Ihre Anwendbarkeit auf andere Flüssigkeiten wird im Anschluss daran diskutiert.

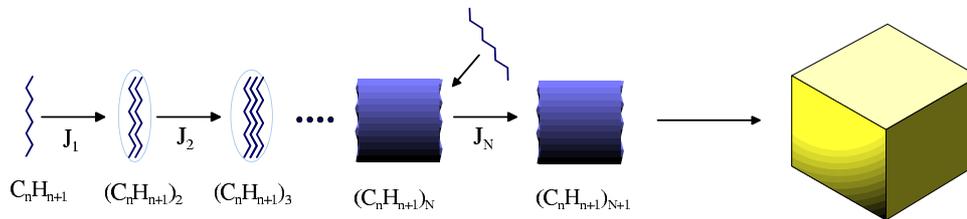


Abbildung 5.4: Reaktionskette bei der Bildung des kritischen Keims

In einem ersten Ansatz wird J als die Stoßrate beschrieben, mit der ein kritischer Keim mit Oberfläche A_g auf ein weiteres Molekül trifft. Unter der Annahme, dass jeder Zusammenstoß auch zu einer Anlagerung des Moleküls führt, können wir schreiben:

$$J = \frac{1}{V} N_g \omega^\downarrow A_g \quad (5.14)$$

- N_g Anzahl der kritischen Keime
 A_g Oberfläche des kritischen Keims
 ω^\downarrow Flussdichte einzelner Moleküle zum Keim.

Um N_g zu erhalten, wird für die Verteilung der Cluster C_i in der unterkühlten Flüssigkeit eine Boltzmann-Verteilung angenommen:

$$N_i = N e^{-\frac{\Delta G_i}{kT}} \quad (5.15)$$

- N Gesamtanzahl der Moleküle
 N_i Anzahl der Moleküle, die einen Cluster mit i Molekülen formen
 ΔG_i Freie Bildungsenthalpie des Clusters.

Diese Verteilung ist allerdings nur im Gleichgewicht gültig. Wie wir in Abschnitt 5.1 aber gesehen haben, erreicht ΔG_i bei dem Cluster kritischer Größe mit g Molekülen ein Maximum. So müsste zwangsläufig ein Strom von Molekülen in Richtung der Cluster mit $i > g$ stattfinden. Das wiederum ist physikalisch nicht möglich, da die Probe in diesem Fall durchgefrieren würde. Die Verteilung muß demnach bei $i = g$ abbrechen.

Das System kann sich aus diesem Grunde nicht im Gleichgewicht befinden. Möglich ist allerdings ein quasistationärer Zustand mit einem konstanten Fluss $J_{i-1} = J_i = J$ von C_{i-1} nach C_i , wie er in Abbildung 5.4 dargestellt ist.

Weiterhin muss noch berücksichtigt werden, dass nicht nur Anlagerung, sondern auch Abspaltung der Moleküle von einem Cluster stattfindet. J ist demnach nur eine resultierende Größe, die sich aus der Stromdichte J_\downarrow zum Cluster hin und einer Stromdichte J_\uparrow vom Cluster weg zusammensetzt.

Alle diese Korrekturen werden in einem Korrekturfaktor Z , dem sogenannten Zeldovich-Faktor [62] zusammengefasst. Gleichung 5.14 ergibt sich dann zu:

$$J = \frac{1}{V} \omega^\downarrow A_g Z N e^{-\frac{\Delta G_g}{kT}}. \quad (5.16)$$

Der letzte Term in Gleichung 5.16 steht für die Verteilung der Keime im Gleichgewicht. Mit zunehmender Unterkühlung wird das Maximum dieser Verteilung zu größeren Clustern hin verschoben. Die Wahrscheinlichkeit für die Bildung eines kri-

tischen Clusters steigt an. Da gleichzeitig auch noch die notwendige Größe für einen solchen kritischen Keim sinkt (Siehe Absatz 5.1.2), erhöht sich die Gefrierwahrscheinlichkeit mit abnehmender Temperatur drastisch.

Der Molekülfluss in Richtung des Clusters wird durch ω^\downarrow beschrieben. Wie wir in Abschnitt 5.3 gesehen haben, benötigt der Phasendurchtritt eines Moleküls eine Aktivierungsenergie ΔG_{act} . ω^\downarrow wird aus der Diffusionsflussdichte gewonnen [63]:

$$\omega^\downarrow = \frac{N_c k T}{h} e^{-\frac{\Delta G_{act}}{k T}} \quad (5.17)$$

N_c Anzahl der Moleküle in Kontakt mit dem festen Keim

h Planck-Konstante.

Eingesetzt in Gleichung 5.16 ergibt sich dann:

$$J = \frac{A_g Z N_{sat}}{V} \frac{N_c k T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_g + \Delta G_{act}}{k T}\right). \quad (5.18)$$

Die Faktoren vor der Exponentialfunktion sind teilweise experimentell schwer zugänglich. Insbesondere wird bei Pruppacher et al. lediglich für kugelförmige Keime der Zeldovich-Faktor angegeben, es wird allerdings darauf verwiesen, dass er für eine beliebige Keimform berechnet werden kann. In Anbetracht der Tatsache, dass der Wert für J hauptsächlich von den Größen im Exponenten beeinflusst wird, hat sich folgende Näherung als sehr hilfreich erwiesen [64, 59, 65]:

$$\frac{A_g Z N_{sat} N_c}{N_e V} \approx 1 \quad (5.19)$$

N_e Anzahl der Moleküle in der Flüssigkeit pro cm^3 .

Die Nukleationsrate ergibt sich mit dieser Vereinfachung zu:

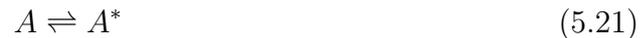
$$J(T) = \frac{N_e k T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_g(T) + \Delta G_{act}}{k T}\right). \quad (5.20)$$

Der Vorfaktor in Gleichung 5.20 liegt in der Größenordnung von 10^{34} . Die Abweichungen von der kugelförmigen Geometrie, welche in die Größen Z , A_g und N_e

eingehen, können so ohne weiteres nicht bestimmt werden. Den maßgeblichen Einfluss auf die Nukleationsrate aber haben die im Exponenten stehenden Größen ΔG_g und ΔG_{act} . Diese Größen können über die Messung der Temperaturabhängigkeit der Nukleationsrate direkt aus dem Experiment bestimmt werden. Gleichung 5.20 kann so auch für zylinderförmige, unpolare Moleküle angewendet werden.

5.5 Messung der Nukleationsrate im Experiment

Experimentell ist die Nukleationsrate zugänglich, falls man eine Möglichkeit besitzt, die Geschwindigkeitsrate zu messen, mit der kritische Keime in der unterkühlten Flüssigkeit entstehen. Zu untersuchen ist demnach folgende theoretische Reaktion:



A beschreibt die Ausgangsflüssigkeit ohne das Vorhandensein von kritischen Keimen. A^* beschreibt einen "angeregten" Zustand der Flüssigkeit A , der kritische Keime beinhaltet. In unserem Experiment ist es allerdings nicht möglich, die Entstehung eines kritischen Keimes oder unterkritischen Clusters direkt zu beobachten. Sowie so ist der angeregte Zustand A^* praktisch unmöglich zu erreichen, da, wie bereits erwähnt, das Auftreten eines einzigen Keimes die Kristallisation der gesamten Probe in Gang setzt. Einfacher zu messen ist demnach die Zeit, die eine Probe im unterkühlten Zustand flüssig bleibt. Die Messung an levitierten Tropfen bietet sich hierbei an, da sehr kleine Probenvolumina erreicht werden können und so die Nukleationszeit zeitlich gut messbar wird. Um eine statistische Auswertung möglich zu machen, muss das Experiment für viele Tropfen bei einer konstanten Temperatur wiederholt werden. Gleichung 5.21 kann in diesem Fall ausgedrückt werden durch:



N_u Anzahl der flüssigen Tropfen

N_g Anzahl der gefrorenen Tropfen.

Gehorcht diese Reaktion einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung, gilt folgende kinetische Gleichung:

$$\frac{dN_u}{dt} = - \sum J_i(T) \cdot V_i(t) N_u. \quad (5.23)$$

Der Ausdruck $\sum J_i(T) \cdot V(t)$ in Gleichung 5.23 entspricht der Geschwindigkeitsrate der Reaktion. Das Summenzeichen berücksichtigt die Tatsache, dass verschiedene Nukleationsmechanismen i mit ihren jeweiligen Nukleationsraten J_i präsent sein können. Jeder dieser Nukleationsmechanismen findet in einem Teilvolumen $V_i(t)$ statt. Sind diese Volumina zeitunabhängig, können die einzelnen Nukleationsraten

im Experiment nicht getrennt werden. Gleichung 5.23 vereinfacht sich in diesem Fall zu:

$$\frac{dN_u}{dt} = -J_{eff}(T) \cdot V_0(t)N_u \quad (5.24)$$

V_0 Gesamtvolumen der Probe

J_{eff} Effektive Nukleationsrate.

Das Produkt JV aus Nukleationsrate und Volumen ist entscheidend dafür, wie viele Gefrierereignisse pro Zeit im Experiment beobachtet werden. Aus diesem Grund wird JV im folgenden auch als Gefrierwahrscheinlichkeit bezeichnet.

5.5.1 Nukleation im Inneren eines Tropfens

In Fall der homogenen Nukleation im Volumen gehen wir davon aus, dass nur ein Nukleationsmechanismus existiert. Alle Moleküle innerhalb eines Tropfens können mit gleicher Wahrscheinlichkeit Zentrum eines kritischen Keims werden. Für V kann demnach das gesamte Volumen des Tropfens verwendet werden. Dieser Nukleationsmechanismus wird deshalb im folgenden auch Volumennukleation genannt. Die Lösung der Differentialgleichung 5.24 lautet in diesem Fall:

$$\ln\left(\frac{N_u}{N_0}\right) = -J_{vol}Vt \quad (5.25)$$

N_u Anzahl der Tropfen, die nach einer Zeit t noch flüssig sind

N_0 Gesamtanzahl der untersuchten Tropfen.

Eine logarithmische Auftragung des Quotienten aus der Anzahl der noch flüssigen zur Gesamtanzahl aller Tropfen, sortiert nach steigenden Produkt aus Vt , muß nach dieser Theorie eine Gerade ergeben [66]. Dieses wurde bei den Experimenten mit Wasser und Schwefelsäure von Krämer et al. [58, 9] und Vortisch et al. [12] auch so beobachtet. Diese hatten allerdings Temperaturen gewählt, bei denen sehr kurzen Nukleationszeiten auftraten. Experimente von Stöckel et al. [10] und Klein [11] mit Wasser und Magnesiumchlorid-Lösungstropfen, die längere Nukleationszeiten beobachteten, zeigten bereits einen oder mehrere "Knicks" in der logarithmischen

Auftragung, so daß in Abhängigkeit von der Nukleationszeit unterschiedliche Nukleationsraten auftraten. In diesen Fällen muss von zeitabhängigen Teilvolumina $V_i(t)$ ausgegangen werden.

Experimentell ist nur die Rate des gesamten Gefrierprozesses zugänglich. Die Nukleationsrate gleich der Gefrierrate zu setzen, ist nur möglich, wenn das Kristallwachstum nach Entstehung des kritischen Keimes vergleichsweise schnell erfolgt. Dieses ist in der Regel bei Flüssigkeiten mit niedriger Viskosität der Fall. Längere Kristallwachstumszeiten wurden bei höher konzentrierten Schwefelsäuretropfen beobachtet [67], die im unterkühlten Zustand Viskositäten von mehreren tausend cp erreichen [68].

5.5.2 Nukleation an der Grenzfläche zur Luft

In Abschnitt 4.3 wurde erwähnt, dass bestimmte Alkane bereits oberhalb von Temperaturen des thermodynamisch definierten Gefrierpunktes eine feste Oberflächenschicht bilden. Diese Schicht wurde als Grund für die mangelnde Unterkühlbarkeit angegeben. Die homogene Nukleation im Volumen kann bei diesen Alkanen demnach gar nicht stattfinden, da die Keimbildung an der Grenzfläche zur Luft stattfindet. Die Energiebilanz aus Gleichung 5.11 muss nun für folgende Bedingungen aufgestellt werden (siehe Absatz 5.1.2 und Abbildung 5.5):

1. Der Keim ist zylinderförmig mit unterschiedlichen Grenzflächenenergien an Seite und Ende des Moleküls.
2. Die Länge des kritischen Keims ist die einer Monolage.
3. Die Moleküle ordnen sich senkrecht zur Tropfenoberfläche an. Aufgrund der Größe des Tropfens kann die Grenzfläche zur Luft als planar angesehen werden.

Die Energiebilanz lässt sich unter diesen Bedingungen schreiben als:

$$\Delta G = (\sigma_{e,l} + \sigma_{e,v} - \sigma_{l,v})\pi r_i^2 + 2\pi r_i l_n \sigma_s - \pi r_i^2 l_n \cdot \Delta S \Delta T \quad (5.26)$$

- $\sigma_{e,l}$ Grenzflächenenergie zwischen dem Moleküle und der Flüssigkeit
 $\sigma_{e,v}$ Grenzflächenenergie zwischen dem Moleküle und der Luft
 $\sigma_{l,v}$ Grenzflächenenergie zwischen der Flüssigkeit und der Luft.

Die Keimbildungsenergie ergibt sich dann zu:

$$\Delta G_g = \frac{\pi l_n^2 \sigma_s^2}{\Delta S \Delta T l_n - (\sigma_{e,l} + \sigma_{e,v} - \sigma_{l,v})}. \quad (5.27)$$

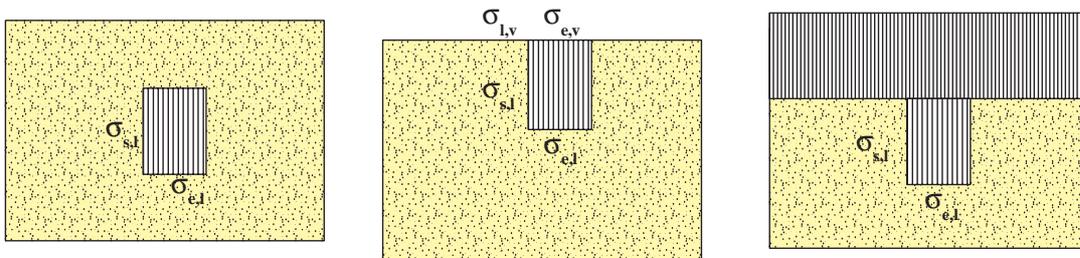


Abbildung 5.5: Die verschiedenen Nukleationsmechanismen: Keimbildung a) im Volumen b) an der Grenzfläche zur Luft c) an der geschlossenen Oberfläche.

Wie in Abschnitt 4.3.1 besprochen, wurde bei Alkanen mit Kettenlängen von 15-50 eine Erniedrigung der Oberflächenspannung beim Übergang von der flüssigen in die feste Phase beobachtet. Es gilt also: $\sigma_{e,v} < \sigma_{l,v}$. Es ist anzunehmen, dass die Keimbildungsenergie erheblich sinkt. Bei gleicher Unterkühlung ist demnach die Oberflächen- und Keimbildungsenergie J_{ob} wesentlich größer als die Volumennukleationsrate J_{vol} . Für die Beobachtung eines Nukleationereignisses ist allerdings nicht nur die Höhe der Nukleationsrate entscheidend, sondern auch die für die Keimbildung zur Verfügung stehenden Moleküle. Im Falle des Oberflächengefrierens kommen dafür nur die Moleküle an der Grenzfläche in Frage. Das verfügbare Teilvolumen ist somit viel kleiner als im Falle der Volumennukleation. Beide Nukleationsmechanismen können auf diese Weise bei einer bestimmten Unterkühlung vergleichbare Gefrierwahrscheinlichkeiten zeigen. Für die Berechnung von Nukleationsraten ist es deshalb unerlässlich, den genauen Nukleationsmechanismus zu kennen.

5.5.3 Nukleation an der geschlossenen Oberfläche

Betrachten wir nun den Fall, dass sich ein Keim an der Tropfenoberfläche gebildet hat. Wie wird er sich weiter ausbreiten? Sicherlich ist es energetisch günstiger an der Tropfenoberfläche weiterzuwachsen, da so die Grenzflächenenergie zwischen Tropfen und umgebender Luft erniedrigt wird. Ist die gesamte Tropfenoberfläche nach einer Weile geschlossen, ergibt sich für das weitere Durchkristallisieren ein Problem. Der Keim überschreitet zwar die Größe des kritischen Keims bei weitem, bietet aber einem neu hinzukommenden Molekül keinen Ansatzpunkt mehr. In Abbildung 5.5 c) ist dieser Fall zu sehen. Das sich anlagernde Molekül baut zwar an einem Ende eine Grenzfläche ab, muss aber am anderen Ende, sowie an der Seite eine neue Grenzfläche aufbauen. Die benötigte Grenzflächenenergie $\sigma_{e,l}$ am einen Ende des Moleküls wird durch das Verschwinden der Grenzfläche am anderen Ende gerade kompensiert. Die Energiebilanz für die Clusterbildung lautet nun:

$$\Delta G = (\sigma_{e,l} - \sigma_{e,l})\pi r_i^2 + 2\pi r_i l_n \sigma_{s,l} - \pi r_i^2 l_n \cdot \Delta S \Delta T \quad (5.28)$$

und die dazugehörige Keimbildungsenergie:

$$\Delta G_g = \frac{\pi l_n \sigma_s^2}{\Delta S \Delta T}. \quad (5.29)$$

Die neue Keimbildungsenergie hat sich gegenüber der Situation, in der sich der Keim an der Grenzfläche zur Luft bilden musste (Abschnitt 5.5.2), sogar erhöht. Es bedarf wieder eines neuen Nukleationsprozesses mit anschließendem Kristallwachstum.

Der gesamte Nukleationsprozess wird durch diese Schalenbildung erheblich kompliziert. Wir können nicht mehr von einer einzigen Nukleationsrate ausgehen, sondern beobachten im Experiment ein Zusammenspiel von mehreren Nukleationsmechanismen, die zu unterschiedlichen Zeiten mehr oder weniger wahrscheinlich sind. Die Wahrscheinlichkeit für die Nukleation im Tropfenvolumen bleibt als einzige Größe zeitlich konstant. Die Wahrscheinlichkeit für die Nukleation an der geschlossenen Oberfläche steigt hingegen an, je weiter das Schalenwachstum an der Grenzfläche vorangeschritten ist. Die Geschwindigkeitsgleichung 5.23 muss demnach ergänzt werden durch mindestens eine zweite Oberflächennukleationsrate, deren zur Verfügung stehendes Teilvolumen zeitlich abhängig ist:

$$\frac{dN_u}{dt} = -J_{vol}V_0N_u - J_{ob}V_{ob}(t)N_u. \quad (5.30)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung hängt ganz entscheidend von der Zeitabhängigkeit des Oberflächenvolumens ab und ist u.U. analytisch gar nicht lösbar. Die logarithmische Auftragung von $\frac{n_{liq}}{n_{tot}}$ ergibt im Falle eines Geschwindigkeitsgesetzes von Gleichung 5.30 allerdings keine Gerade mehr.

5.6 Kristallwachstum

In den vorangegangenen Abschnitten sind wir davon ausgegangen, dass das Kristallwachstum im Tropfenvolumen im Vergleich zur Nukleationszeit sehr schnell verläuft. Aus diesem Grund wird die zeitliche Abhängigkeit des Kristallwachstums in diesen Fällen vernachlässigt. Eine solche Annahme kann aber nicht zwangsläufig auch für das Wachsen der festen Oberflächenschicht gemacht werden. Falls längere Wachstumszeiten beobachtet werden, muss an die Daten eine Wachstumsfunktion angepasst werden. Die zeitliche Abhängigkeit des Schalenwachstums ist dabei zunächst davon abhängig, ob nur ein Keim, oder etwa viele Keime während des Wachstumsprozesses entstehen.

5.6.1 Mononukleation

Im Falle der Mononukleation gehen wir davon aus, dass das gesamte Kristallwachstum an der Oberfläche von einem einzigen Keim ausgeht. Dieser wächst bei einer konstanten Wachstumsgeschwindigkeit zunächst proportional zu seiner Oberfläche. Eine uneingeschränkte Ausbreitung der Oberflächenschicht ist allerdings nur solange möglich, wie weniger als die Hälfte der gesamten Oberfläche bedeckt ist. Danach behindert sich die Oberflächenschicht selber und das Kristallwachstum verlangsamt sich wieder. Im Falle der Mononukleation sollte die Wachstumszeit im Vergleich zur Nukleationszeit nicht zu lange dauern, da es sonst sehr wahrscheinlich ist, dass sich während des Wachstums noch weitere Keime bilden.

5.6.2 Polynukleation

Bei der Polynukleation entstehen mehrere Keime während des Kristallwachstums. Das uneingeschränkte Wachsen wird durch das Aufeinandertreffen der einzelnen Inseln verlangsamt. Avrami löste dieses Problem durch folgenden Ansatz [69, 70, 71]: $\Theta_0(t)$ sei der Bedeckungsgrad der Oberfläche bei uneingeschränktem Wachstum der Keime. $\Theta(t)$ steht für die tatsächliche Bedeckung der Oberfläche. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich der Anteil der bedeckten Oberfläche ändert beträgt $1 - \Theta(t)$. Die tatsächliche Änderung der Bedeckung $d\Theta(t)$ ergibt sich zu:

$$d\Theta(t) = (1 - \Theta(t))d\Theta_0(t) \quad (5.31)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung lautet:

$$\Theta(t) = 1 - e^{-\Theta_0(t)} \quad (5.32)$$

Wenn die Keime statistisch entstehen, ist die Zeitabhängigkeit der Wachstumsfunktion unabhängig von der Geometrie der Oberfläche. $\Theta_0(t)$ wird bei zirkulärem Wachstum eines Keims durch folgende Funktion beschrieben [72, 73]:

$$\Theta_0(t) = \int_0^t J_y \pi r^2 dy \quad (5.33)$$

J_y Nukleationsrate des Keims an der Oberfläche.

r Radius des Keims.

y "Geburtszeitpunkt" des Keims

Unter der Annahme einer konstanten Wachstumsgeschwindigkeit ist der jeweilige Keimradius eine lineare Funktion der Zeit. Gleichung 5.32 ergibt sich somit zu:

$$\Theta(t) = 1 - e^{-k_{ob}t^3} \quad (5.34)$$

k_{ob} Wachstumskonstante der Keime.

Der Verlauf des Bedeckungsgrades ist in Abbildung 5.6 zu sehen.

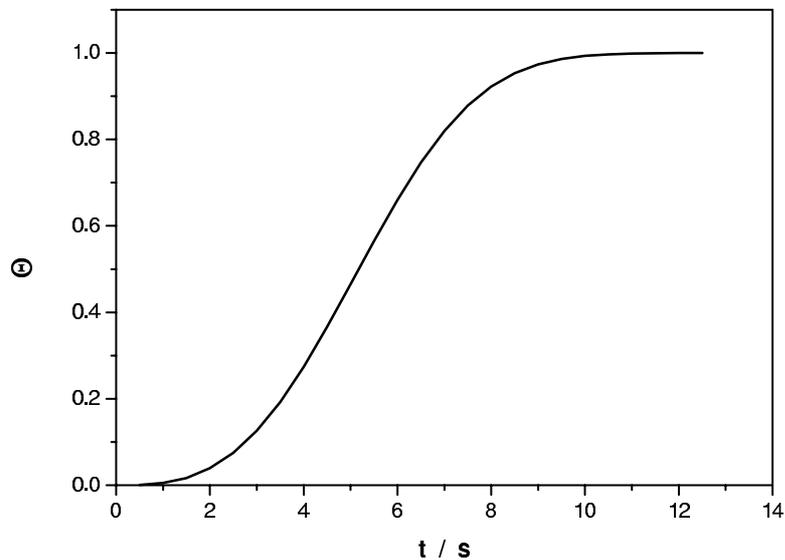


Abbildung 5.6: Zeitabhängigkeit des Bedeckungsgrades bei statistischer Keimbildung für $k_{ob} = 1 \text{ s}^{-3}$

5.7 Einfluss der Ladung auf die Nukleation

Die Tropfen in der Falle müssen elektrisch geladen sein, damit sie in der Schwebelage gehalten werden können. Hat diese Ladung aber nicht u.U. Einfluss auf die Kristallisation?

Der Einfluss der Ladung auf die Nukleation levitierter Tropfen ist theoretisch noch wenig behandelt worden. Prinzipiell kann man davon ausgehen, dass die Keimbildung durch die Anwesenheit von negativen Ionen etwas begünstigt wird [74]. Die Berechnungen von Dubrovich et al. zu diesem Thema beziehen sich allerdings nur auf Wasser. Messungen von Krämer et al. [9] an Wassertropfen ergaben keinerlei Abhängigkeit der Nukleationsrate von der Ladung. Die Wechselwirkung von unpolaren Substanzen wie den Alkanen mit Ionen sind sicherlich weitaus geringer, als die von Wasser. Der Einfluss der Ladung auf die Nukleation ist damit höchstwahrscheinlich vernachlässigbar. Eine Überprüfung dieser Behauptung an experimentellen Daten ist dennoch sinnvoll.

Gerade im Hinblick auf die Bildung einer festen Oberflächenschicht sind allerdings auch Auswirkungen der Ladung auf andere physikalische Größen, wie beispielsweise die Oberflächenspannung interessant.

5.7.1 Einfluss der Ladung auf die Oberflächenspannung

Einen ganz bedeutenden Einfluss haben Ladungen auf die Senkung der Oberflächenspannung. Der Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannungsänderung und dem elektrischem Feld lautet [75]:

$$d\gamma = -qdE \quad (5.35)$$

$q = Q/A$ Ladung Q pro Flächeneinheit A

dE Änderung des elektrischen Potentials durch die Aufladung.

Die Kapazität C ist ein Maß für die Fähigkeit eines Systems, Ladung zu speichern. Sie ist gegeben durch:

$$C = \frac{dQ}{dE} = 4\pi r^2 \frac{dq}{dE}. \quad (5.36)$$

Diese Definition eingesetzt in Gleichung 5.35 ergibt:

$$d\gamma = -4\pi r^2 \frac{q}{C} dq. \quad (5.37)$$

Integriert erhalten wir bei konstanter Kapazität:

$$\gamma_0 - \gamma = 4\pi r^2 \frac{q^2}{2C}. \quad (5.38)$$

Bei den hier besprochenen Messungen handelt es sich um ein geladenes Tröpfchen, welches aus einer elektrisch isolierenden Flüssigkeit besteht. Da aus diesem Grund im Inneren des Tropfens keine Bildladungen entstehen können, wird für C die Kapazität der Kugel

$$C = 4\pi\epsilon r \quad (5.39)$$

angenommen. $\epsilon = \epsilon_0\epsilon_r$ ist hierbei die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums und r der Radius der Kugel. Besteht die Umgebung aus Luft bei Atmosphärendruck, wird $\epsilon_r = 1$ gesetzt. Insgesamt erhalten wir dann folgende Gleichung für die Oberflächenspannungsänderung eines geladenen Tropfens:

$$\gamma_0 - \gamma = r \frac{q^2}{2\varepsilon}. \quad (5.40)$$

Ein Einfluss der Ladung auf die Bildung einer festen Oberflächenschicht ist aber nur dann zu erwarten, wenn die Erniedrigung der Oberflächenspannung bei flüssiger und fester Phase unterschiedlich ist.