

4 Die homogene Nukleation

In jedem übersättigten Dampf und in jeder unterkühlten Flüssigkeit gibt es auf Grund der thermischen Bewegung der Moleküle Fluktuationen¹, die zu mikroskopischen Variationen von Dichte, Druck und Temperatur führen. Durch diese Fluktuationen lagern sich ständig Moleküle in wechselnder Anzahl zu Aggregaten (*Cluster, Embryonen*) zusammen, welche die Struktur der zugehörigen thermodynamisch stabilen Phase der betreffenden Substanz besitzen und nach kurzer Lebensdauer wieder zerfallen. Kommt es allerdings zufällig zur Entstehung eines Clusters, der eine bestimmte, thermodynamisch definierte kritische Größe überschreitet, so zerfällt dieses Aggregat nicht, sondern wächst durch Anlagerung zusätzlicher Moleküle weiter. Wir wollen diesen Cluster kritischer Größe als *Keim* oder *Nukleus* bezeichnen. Mit der Bildung mindestens eines Keims in der thermodynamisch metastabilen Phase wird der Übergang in die zugehörige thermodynamisch stabile Phase eingeleitet. Der Keim wächst weiter, bis die metastabile Phase nicht mehr vorhanden ist.

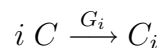
Im folgenden betrachten wir zunächst die Thermodynamik der Embryobildung und fragen anschließend nach der Größenverteilung der Embryonen in der Mutterphase, um schließlich die Bildungsrate der Keime, die sogenannte *Nukleationsrate* abzuleiten. Dabei wollen wir uns vorerst auf die Nukleation bei der Kondensation aus der Dampfphase beschränken. Im Abschnitt 4.4 werden wir dann die Theorie auf die Nukleation im flüssigen Wasser erweitern. Die Ausführungen orientieren sich an einer Reihe von Standardwerken [Hobbs, DuDe, PruKle, Debe, Flet, SeiPa98, Roedel, RoYau, Volmer], die dem interessierten Leser zum tiefergehenden Studium empfohlen seien.

¹ Diese Aussage gilt selbstverständlich auch für Dampf und Flüssigkeit im thermodynamisch stabilen Zustand. Wir wollen uns jedoch hier auf den thermodynamisch metastabilen Zustand beschränken.

4.1 Klassische thermodynamische Beschreibung der Nukleation in der Dampfphase

Die thermodynamische Beschreibung der Bildung von Embryonen und Keimen geht auf *Gibbs* [Gibbs], *Volmer* [Volmer] und *Weber* (1925) [VoWe], *Farkas* (1927), *Becker* und *Döring* (1935) [BeDö35] sowie *Zeldovitch* (1942) [Zeldo42] zurück.

Zunächst betrachten wir die Bildung eines Clusters C_i , der aus i Molekülen C besteht und gemäß der Reaktion



in einem Schritt entsteht. Die molekulare Struktur des Clusters soll im folgenden unberücksichtigt bleiben. Wir setzen voraus, daß sich die makroskopischen thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten ohne weiteres auf die Cluster übertragen lassen. Die Freie Bildungsenthalpie² G_i beträgt dann

$$G_i = i\Delta\mu_{lv} + \gamma\sigma_{lv}i^{\frac{2}{3}}. \quad (4.1)$$

Darin ist $\Delta\mu_{lv} = \mu_l - \mu_v$ die chemische Potentialdifferenz pro Molekül zwischen der flüssigen (liquiden) und der dampfförmigen (vapour) Phase. Diese Differenz ist für übersättigte Dämpfe definitionsgemäß negativ und sowohl eine Funktion des Dampfdruckes in der Dampfphase als auch der Temperatur. σ_{lv} ist die Grenzflächenenergie der Phasengrenzfläche A zwischen dem Cluster und der umgebenden Dampfphase. γ ist ein geometrischer Formfaktor, so daß für die Grenzfläche A gilt:

$$A = \gamma i^{\frac{2}{3}}. \quad (4.2)$$

σ_{lv} und γ sollen unabhängig von i sein. Das System sei ferner isotherm.

Offenbar entspricht der erste Term in der Summe in (4.1) einem Volumenanteil, der zweite einem Oberflächenanteil. Während bei der Bildung der thermodynamisch stabilen Phase im Volumen des Clusters Energie frei wird, muß Energie aufgewendet werden, um die Grenzfläche des Clusters zu bilden.

Aus (4.1) folgt die thermodynamische Triebkraft $-dG_i/di$ für Wachstum bzw. Zerfall des Clusters C_i durch Differentiation (Übergang vom Differenzenquotienten zum Differentialquotienten für große i):

$$-\frac{dG_i}{di} = -\Delta\mu_{lv} - \frac{2}{3}\gamma\sigma_{lv}i^{-\frac{1}{3}}. \quad (4.3)$$

Die Funktion besitzt ein Maximum im Punkt mit den Koordinaten

² Zu der kontrovers diskutierten Frage, ob an dieser Stelle mit der Freien Enthalpie oder mit der Freien Energie zu rechnen ist, lese man nach in [PruKle] auf der Seite 195 Mitte.

$$i = g = \left(-\frac{2\gamma\sigma_{lv}}{3\Delta\mu_{lv}} \right)^3, \quad (4.4)$$

$$G_g = \frac{4\gamma^3\sigma_{lv}^3}{27\Delta\mu_{lv}^2}. \quad (4.5)$$

Wir legen für die Cluster C_i die folgende Nomenklatur fest:

$i = g$	Keim, Nukleus, kritischer Cluster;
$i < g$	Embryo, unterkritischer Cluster;
$i > g$	überkritischer Cluster.

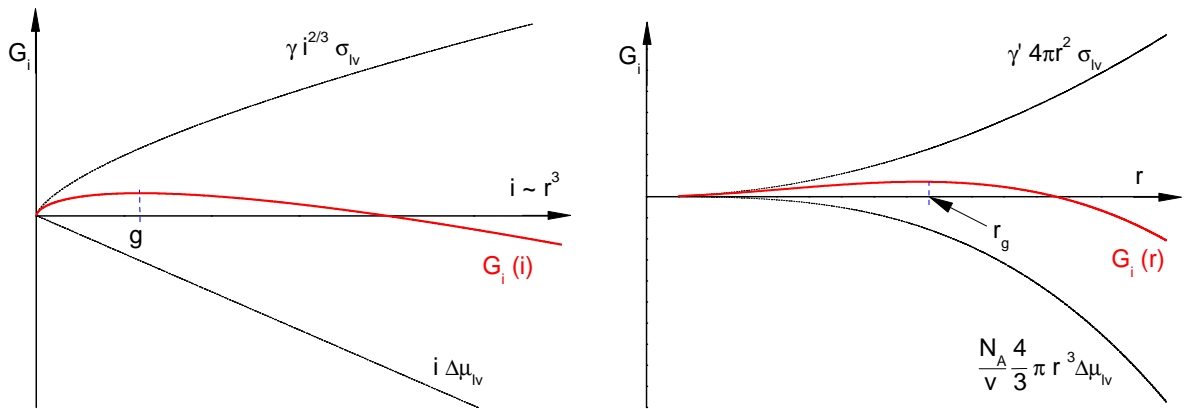


Abb. 4.1: Freie Clusterbildungsenthalpie G_i als Funktion der Molekülzahl i bzw. des Kugelradius r des Keims. Für den Fall der Nukleation von Eis in unterkühltem Wasser ist **l** durch **s** (solid) und **v** durch **l** (liquid) zu ersetzen.

Unter der Annahme, daß der Keim kugelförmig ist, erhalten wir aus (4.2) und (4.4) seinen Radius r_g :

$$r_g = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\gamma}{\pi}} i^{\frac{1}{3}} = -\frac{\sigma_{lv} \gamma^{\frac{3}{2}}}{3\sqrt{\pi} \Delta\mu_{lv}}. \quad (4.6)$$

Zusammen mit (4.5) können wir nun für die Freie Keimbildungsenthalpie eines kugelförmigen Keimes vereinfacht schreiben

$$G_g = \frac{4\pi r_g^2 \sigma_{iw}}{3}. \quad (4.7)$$

Weiterhin stellen wir fest, daß der Cluster für

$$\frac{dG_i}{di} < 0 \quad \text{spontan wächst und für}$$

$$\frac{dG_i}{di} > 0 \quad \text{spontan schrumpft.}$$

Die unter- bzw. überkritischen Cluster sind demnach thermodynamisch instabil. Der Keim hingegen ist thermodynamisch stabil.

In Abb. 4.1 ist der Verlauf von G_i als Funktion von i bzw. r dargestellt.

4.2 Die Größenverteilung der Cluster im Gleichgewicht

Obwohl alle beteiligten Spezies für sich genommen thermodynamisch instabil sind, kann sich trotzdem eine stationäre Population der Cluster (Embryonen) einstellen (dynamisches Gleichgewicht, vgl. chemisches Gleichgewicht). Da es sich um eine stark verdünnte Lösung der Cluster in der Flüssigkeit (bzw. Dampfphase) handelt, gilt für die Anzahl N_i^e der Cluster C_i im Gleichgewicht (equilibrium) näherungsweise die folgende Boltzmann-Verteilung:

$$N_i^e \approx N e^{-\frac{G_i}{kT}}. \quad (4.8)$$

Darin ist N die Gesamtzahl aller Moleküle im System. Wie bereits diskutiert wurde, ist die Freie Bildungsenthalpie G_i im Exponenten von (4.8) eine Funktion von i . In Abb. 4.2(a) ist G_i für verschiedene Übersättigungen S der Dampfphase dargestellt. Die Übersättigung (Verhältnis von Dampfdruck zu Sättigungsdampfdruck) korrespondiert direkt mit der Unterkühlung im Fall von Flüssigkeiten. Das Maximum G_g der Funktion G_i beim Radius r_g des kritischen Clusters verschiebt sich mit zunehmender Übersättigung bzw. Unterkühlung zu kleineren Radien. Gleichzeitig nimmt dabei die Höhe G_g des Maximums ab. Zur Bildung des kritischen Clusters ist also mit zunehmender Entfernung vom thermodynamischen Gleichgewicht immer weniger Energie erforderlich.

Untersuchen wir nun, wie sich G_i auf die Clustergrößenverteilung nach (4.8) auswirkt. Die Anzahl N_i^e der Embryonen im Gleichgewicht fällt offenbar für $0 < i < g$ monoton, erreicht bei $i = g$ ein Minimum und steigt anschließend wieder an (siehe Abb. 4.2(b)). Dieses Verhalten für $i > g$ ist natürlich physikalisch unsinnig. Es liegt in der fälschlichen Annahme eines echten thermodynamischen Gleichgewichts für die Clusterverteilung begründet. In Wirklichkeit werden dem Gleichgewicht ständig durch irreversibles Keimwachstum Cluster kritischer Größe entzogen. Die reale Nichtgleichgewichtsverteilung $\tilde{N}_i(i)$ wird also für $i \approx g$ stets unter N_i^e liegen. Für $i > g$ besitzt die Funktion $\tilde{N}_i(i)$ keine physikalische Bedeutung mehr. Diese Kurvenäste sind deshalb in Abb. 4.2(b) gestrichelt eingezeichnet.

Zusammenfassend stellen wir fest, daß eine größere Unterkühlung bzw. Übersättigung der metastabilen Phase nicht nur zu einer kleineren kritischen Clustergröße, sondern gleichzeitig auch zu einer flacheren Clusterverteilung führt. Dies ist mit einer erhöhten Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines kritischen Clusters verbunden und resultiert in einer höheren Nukleationsrate.

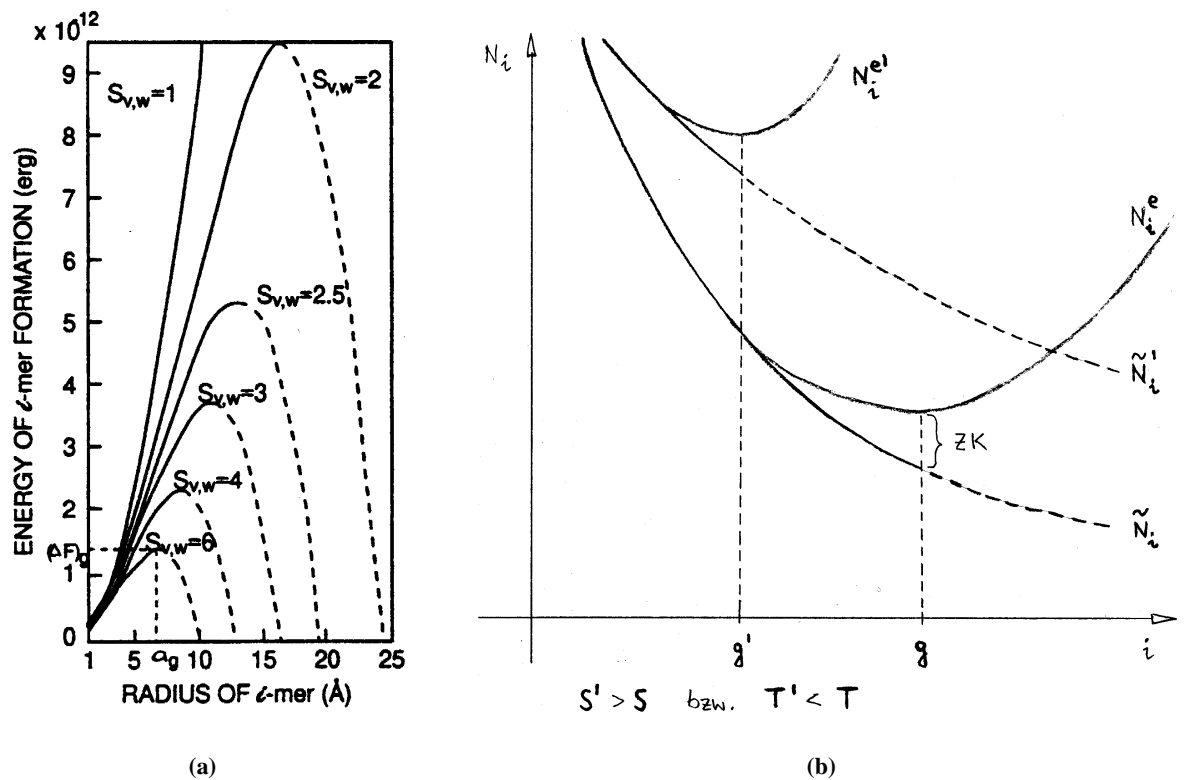


Abb. 4.2: Zur Größenverteilung der Cluster. Es gilt $i \sim r^3$.

a) Abhängigkeit der Freien Clusterbildungsenthalpie G_i vom Clusterradius r . Abbildung aus [PruKle].

b) Anzahl der Cluster C_i als Funktion von i im Gleichgewicht (N_i^e) bzw. im Nichtgleichgewicht (\tilde{N}_i) für zwei verschiedene Übersättigungen S der Dampfphase.

ZK: Zeldovitch-Korrektur (siehe Abschnitt 4.3).

4.3 Nichtgleichgewicht-Clustergrößenverteilung und Nukleationsrate

Um einen Ausdruck für die Nukleationsrate zu finden, muß zunächst die Nichtgleichgewichtsverteilung \tilde{N}_i berechnet werden.

Dazu betrachten wir die folgende der Clusterverteilung zugrunde liegende Reaktionskette:

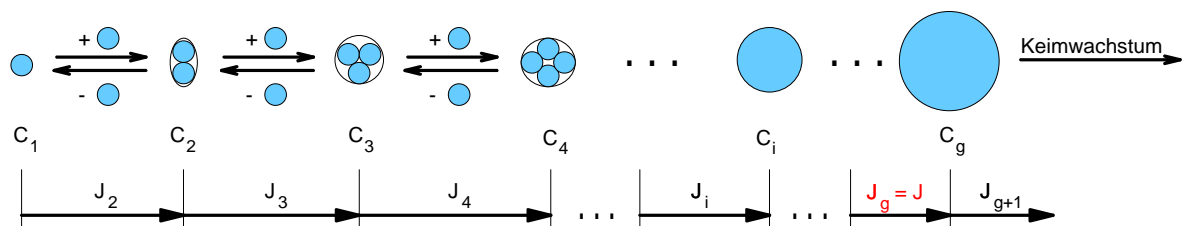


Abb. 4.3: Die Clustergrößenverteilung als Reaktionskette

Am Ende der Kette gehen ständig durch Keimwachstum kritische Cluster verloren. Diese werden durch einen Clusterstrom ersetzt, der durch die Clusterkette C_1, C_2, \dots, C_g fließt. Nach einiger Zeit wird sich ein stationärer Zustand einstellen, in dem die lokalen Stromstärken J_i

$$J_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} \quad (4.9)$$

an allen Orten der Reaktionskette konstant und gleich der *Nukleationsrate* J ist:

$$J_i = \text{konst.} = J. \quad (4.10)$$

Zur Ermittlung der J_i betrachten wir die Bilanz aus Bildung und Zerfall des Clusters C_i (siehe Abb. 4.4)³:

$$J_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{1}{V} \left(\tilde{N}_{i-1} w_{\downarrow} \Omega_{i-1} - \tilde{N}_i w_{\uparrow} \Omega_i \right). \quad (4.12)$$

Darin seien

- \tilde{N}_i die Nichtgleichgewichtszahl der Cluster der Größe i ,
- w_{\downarrow} die Teilchenstoßfrequenz pro Fläche auf der Clusteroberfläche,
- w_{\uparrow} Strom(flächen)dichte der Teilchen, die die Oberfläche des Clusters wieder verlassen,
- Ω_i die Oberfläche eines Embryos der Größe i .

Wir nehmen an, daß jeder Aufprall eines Moleküls auf der Oberfläche eines Clusters zur Integration des betreffenden Moleküls in den Cluster führt⁴.

Während sich die Stoßfrequenzen $w_{\downarrow} \Omega_{i-1}$ pro Teilchen mit den aus der Gaskinetik bekannten Beziehungen leicht berechnen lassen, sind die „Molekülabdampfpraten“ $w_{\uparrow} \Omega_i$ in (4.12) unbekannt. Ein Ausweg besteht in der Eliminierung der w_{\downarrow} mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingung

$$J_i = 0 = \frac{1}{V} N_{i-1}^e w_{\downarrow} \Omega_{i-1} - N_i^e w_{\uparrow} \Omega_i. \quad (4.13)$$

³ Der aufmerksame Leser wird an dieser Stelle bemerken, daß die angegebene Bilanz eigentlich unvollständig ist, weil sie den Abfluß von C_i in Richtung C_{i+1} sowie den Zustrom von C_i aus Richtung C_{i+1} ganz und gar unberücksichtigt läßt (vgl. Abb. 4.4). Unter Berücksichtigung dieser Teilströme müßte die vollständige Bilanz lauten:

$$J_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{1}{V} \left(\tilde{N}_{i-1} w_{\downarrow} \Omega_{i-1} - \tilde{N}_i w_{\uparrow} \Omega_i + \tilde{N}_{i+1} w_{\uparrow} \Omega_{i+1} - \tilde{N}_i w_{\downarrow} \Omega_i \right). \quad (4.11)$$

In den gängigen Lehrbüchern wird jedoch in der Regel immer kommentarlos die unvollständige Bilanz in der Form von (4.12) verwendet. Eine ausführliche Begründung dafür, weshalb diese Vorgehensweise berechtigt ist, findet man in [BoMi01].

⁴ D. h., der Haftkoeffizient der Moleküle auf der Clusteroberfläche ist gleich Eins.

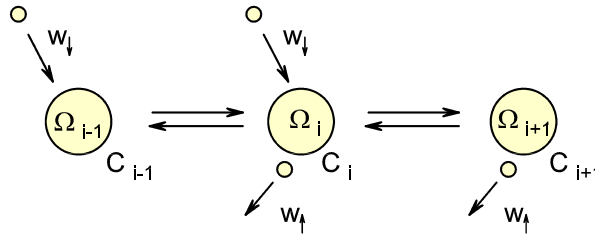


Abb. 4.4: Zur Bilanz von Bildung und Zerfall des Clusters C_i mit der Oberfläche Ω_i .
 w_{\downarrow} = Teilchenstoßfrequenz pro Fläche auf der Clusteroberfläche.
 w_{\uparrow} = Strom(flächen)dichte der Teilchen, die die Oberfläche des Clusters wieder verlassen.

Nach etwas längerer Rechnung, die z. B. in [PruKle] auf den Seiten 200 f. nachgelesen werden kann, gelangen wir schließlich zur Nukleationsrate J für die Kondensation eines Dampfes zur Flüssigkeit:

$$J = \frac{1}{V} w_{\downarrow} \Omega_g \underbrace{Z}_{\text{a}} \underbrace{c_{\text{sat}} e^{-\frac{G_g}{kT}}}_{\text{b}}. \quad (4.14)$$

Darin lassen sich die Terme $w_{\downarrow} \Omega_g$, a und b folgendermaßen interpretieren:

- $w_{\downarrow} \Omega_g$ = Stoßfrequenz zwischen einem Cluster und einzelnen Molekülen,
- a = Gleichgewichtskeimkonzentration,
- b = stationäre Nichtgleichgewichtskonzentration der Keime.

c_{sat} ist dabei die Sättigungsdampfkonzentration.

Für die Nichtgleichgewichtskorrektur der Gleichgewichtskeimkonzentration sorgt der sogenannte *Zeldovitch-Faktor* Z . Er läßt sich für Keime in beliebiger äußerer Form analytisch angeben. Für *kugelförmige Keime* ist Z gegeben durch

$$Z = \frac{2V_1^1}{\Omega_g} \sqrt{\frac{\sigma_{lv}}{kT}}. \quad (4.15)$$

Dabei ist V_1^1 das Volumen eines Moleküls in der flüssigen Phase.

Für diesen Spezialfall wird aus (4.14)

$$J = 2c_{\text{sat}} w_{\downarrow} V_1^1 \sqrt{\frac{\sigma_{lv}}{kT}} e^{-\frac{G_g}{kT}}. \quad (4.16)$$

4.4 Die Nukleation von Eis in unterkühltem Wasser

Die bislang abgeleitete Nukleationsrate gilt zunächst nur für die Kondensation in der Gasphase. In diesem Fall wird das Wachstum der Embryonen durch den Monomerzustrom aus der Gasphase kontrolliert. Bei der Nukleation der festen Phase in einer metastabilen Flüssigkeit sehen die Verhältnisse etwas anders aus. Hier ist jeder Embryo ständig in engem Kontakt mit einer großen Zahl von Molekülen, die entweder ungebunden oder aber selbst bereits Bestandteil eines Clusters sind. Damit ein Molekül in die Festkörperstruktur des Embryos inkorporiert werden kann, muß es sich zunächst aus dem Molekülverband der Flüssigkeit lösen⁵ und sich in eine geeignete Position drehen, die das „Einrasten“ in die Struktur auf der Oberfläche des Clusters ermöglicht. Dabei muß das Molekül eine Aktivierungsbarriere ΔG_1^\ddagger überwinden (siehe Abb. 4.6). Diese molekulare Umorientierung ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Nukleation in der flüssigen Phase.

Abb. 4.5 zeigt die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials pro Molekül in der flüssigen (l) bzw. festen (s) Phase.

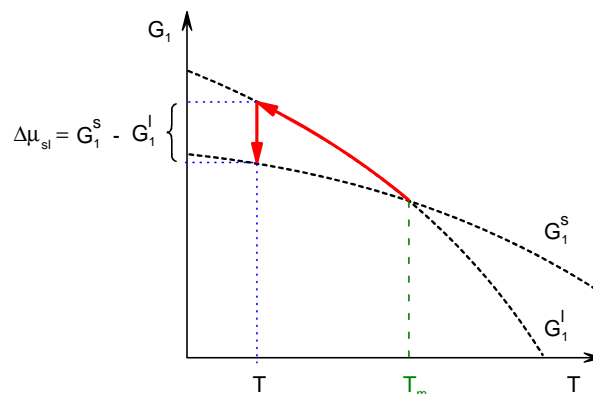


Abb. 4.5: Molekulares chemisches Potential G_1 in der festen (s) bzw. flüssigen (l) Phase als Funktion der Temperatur. T_m = Schmelztemperatur.

Bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur T_m ist die Flüssigkeit thermodynamisch stabil, d. h., sie ist nicht unterkühlt. Dann gilt

$$\Delta\mu_{sl} = \mu_s - \mu_l > 0, \quad (4.17)$$

und gemäß (4.4) wird $g < 0$. In diesem Fall existiert keine kritische Clustergröße und Nukleation findet nicht statt. Für $T < T_m$ kehren sich die Verhältnisse um. Mit weiter fallender Temperatur bzw. zunehmender Unterküh-

⁵ Dies trifft natürlich insbesondere für hochgeordnete Flüssigkeiten wie das Wasser zu, in dem praktisch jedes Molekül eine Anzahl gerichteter Bindungen (H-Brücken) zu Nachbarmolekülen eingeht.

lung der Flüssigkeit wächst $-\Delta\mu_{sl}$ und die kritische Clustergröße g nimmt gemäß (4.4) ab. Im Grenzübergang gilt formal

$$\lim_{T \rightarrow 0} g = 0. \quad (4.18)$$

Allerdings erfolgt bereits bei Temperaturen $T > 0$ der Übergang vom zweistufigen Nukleations- und Wachstumsmechanismus zur *spinodalen Entmischung* (vgl. dazu z. B. Kap. 3.3 in [Debe] oder [Bin87]).

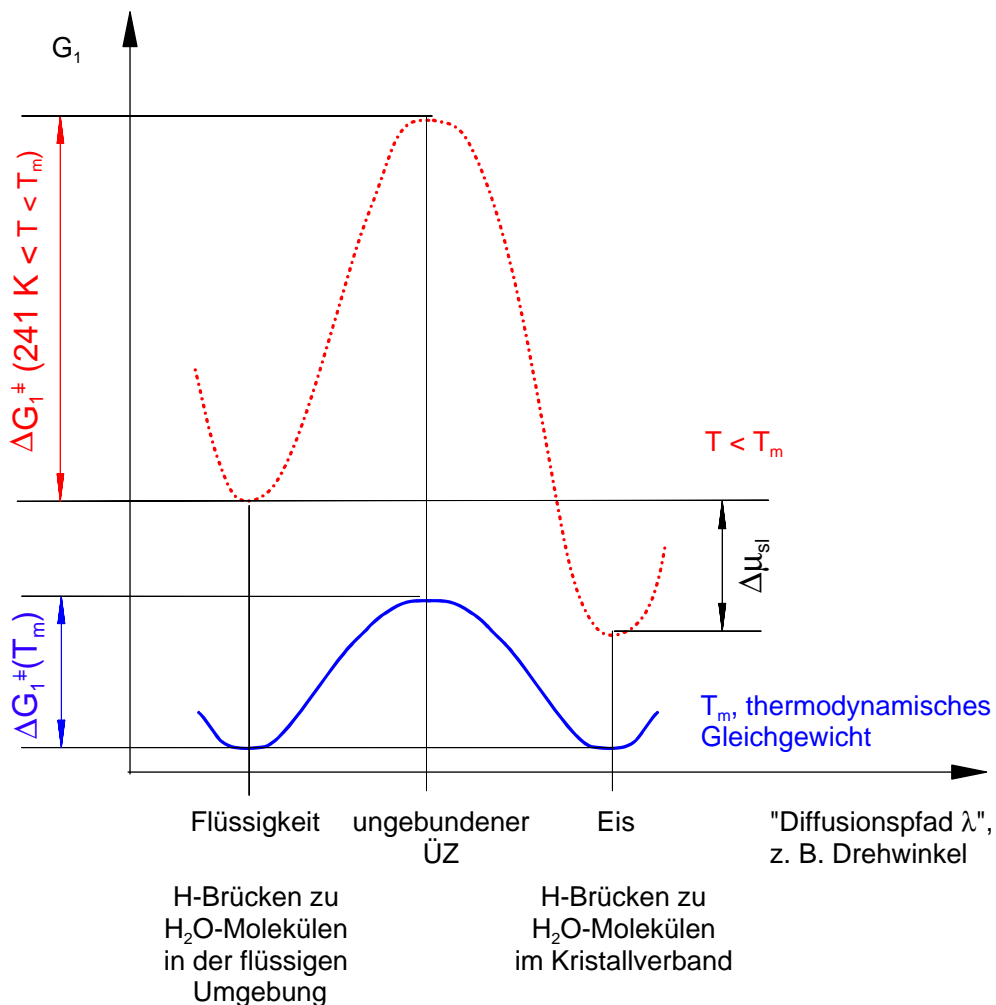


Abb. 4.6: Freie Enthalpie G_1 eines Wassermoleküls für den Übergang des Moleküls aus der flüssigen (l) in die feste(s) Phase. Bei der Schmelztemperatur T_m sind die beiden Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht, d. h., $\Delta\mu_{sl} = G_1^s - G_1^l = 0$. In der unterkühlten Flüssigkeit ($T < T_m$) gilt hingegen $\Delta\mu_{sl} < 0$. Vgl. auch Abb. 4.5. Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG_1^\ddagger wächst mit fallender Temperatur, solange $T > \approx 243$ K gilt. Unterhalb dieser Grenze nimmt ΔG_1^\ddagger mit sinkender Temperatur stark ab und erreicht bei $T \approx 241$ K wieder denselben Wert wie bei der Schmelztemperatur $T_m = 273$ K (siehe [Prup95]).

Turnbull und *Fischer* [TuFi49] haben die Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit (*Glasstone* u. a. 1941; *Eyring* und *Jhon* 1968) auf die Diffusionsflußdichte durch die Eisoberfläche angewendet und erhielten

$$w_{\downarrow}^{\text{diff}} = \frac{N_c k T}{h} e^{-\frac{G_{\ddagger}}{kT}}. \quad (4.19)$$

Darin sind

- N_c = Anzahlflächendichte der mit der Clusteroberfläche in Kontakt (contact) stehenden Wassermoleküle,
 h = Plancksches Wirkungsquantum.

Nach *Dufour* und *Defay* [DuDe] sowie *Eadie* [Ead71] liegt N_c beim Wasser in der Größenordnung von 10^{12} cm^{-2} .

Wir können nun in Analogie zu (4.16) die Rate für die Nukleation von Eis in flüssigem Wasser formulieren:

$$J = 2c_w w_{\downarrow}^{\text{diff}} V_1^i \sqrt{\frac{\sigma_{iw}}{kT}} e^{-\frac{G_g}{kT}}. \quad (4.20)$$

- c_w = Anzahl der Wassermoleküle pro Volumen in flüssigem Wasser,
 V_1^i = Volumen eines Wassermoleküls im Eis,
 σ_{iw} = Grenzflächenspannung zwischen Eis und flüssigem Wasser.

Mit (4.19) und $c_w V_1^i = \varrho_w / \varrho_i$ wird daraus:

$$J = \underbrace{2N_c \frac{\varrho_w k T}{\varrho_i h} \sqrt{\frac{\sigma_{iw}}{kT}} e^{-\frac{G_g}{kT}}}_a \underbrace{e^{-\frac{\Delta G_1^{\ddagger}}{kT}}}_b. \quad (4.21)$$

ϱ = Dichte der betreffenden Phase

Wir können J in zwei Faktoren a und b zerlegen. a entspricht offenbar einer Frequenz von Stößen pro Volumen, von denen nur der durch den Aktivierungsterm b gegebene Bruchteil tatsächlich zum Einbau eines Moleküls in den Festkörperkristallverband führt.

Laut [Flet] liegt der Faktor

$$2 \frac{N_c}{c_w} \frac{\varrho_w}{\varrho_i} \sqrt{\frac{\sigma_{iw}}{kT}} \quad (4.22)$$

in dem üblicherweise interessierenden Temperaturbereich zwischen 0.1 und 10. Da bei der Bestimmung von Nukleationsraten die Unsicherheit oft mehrere Größenordnungen beträgt, wird der Faktor (4.22) oft gleich eins gesetzt. (4.21) vereinfacht sich dann zu ⁶

⁶ Vgl. hierzu die Ausführungen in [Vor98] S. 23.

$$J = \frac{c_w kT}{h} e^{-\frac{G_g}{kT}} e^{-\frac{\Delta G_1^\ddagger}{kT}}. \quad (4.23)$$

Die Nukleationsrate von Eis in flüssigem Wasser läßt sich mit Hilfe von (4.21) oder (4.23) berechnen, wenn die Werte von σ_{iw} , G_g und ΔG_1^\ddagger bei der betreffenden Temperatur bekannt sind.⁷

Genauere Werte für die Grenzflächenspannung σ_{iw} sind kaum verfügbar. Dies ist um so kritischer, als σ_{iw} sogar in der dritten Potenz in die Freie Keimbildungsenthalpie G_g und damit in den Exponenten der Exponentialfunktion eingeht [TaJe97]. Die mit verschiedenen Methoden experimentell bestimmten Daten verschiedener Autoren differieren sehr stark. Übereinstimmung herrscht bei der Beobachtung, daß σ_{iw} mit sinkender Temperatur abnimmt. Dieses Resultat ist ohne weiteres plausibel, wenn man annimmt, daß die Struktur des flüssigen Wassers mit zunehmender Unterkühlung immer der Eises immer ähnlicher wird. Einen alternativen, indirekten Weg zur Bestimmung von σ_{iw} bietet die *Regel von Antonoff* (siehe [PruKle] S. 159). Diese Regel setzt die leichter meßbaren Grenzflächenspannungen σ_{iv} und σ_{wv} der kondensierten Phasen (i und w) gegenüber der Dampfphase (v) zueinander in Beziehung:

$$\sigma_{iw} = \sigma_{iv} - \sigma_{wv}. \quad (4.24)$$

Die Freie Keimbildungsenthalpie G_g kann mit Methoden der statistischen Quantenmechanik theoretisch berechnet werden [HaPlu74, Ead71]. Dazu sind Annahmen bezüglich der Struktur der Cluster nötig. Auch mit den Mitteln der klassischen Thermodynamik ist eine Abschätzung von G_g möglich (vgl. [PruKle] S. 196 ff.), wenn die Grenzflächenspannung σ_{iw} bekannt ist. Die Zuverlässigkeit dieser Rechnungen wird durch die Tatsache beeinträchtigt, daß praktisch alle in die Rechnung eingehenden stoffspezifischen Größen in dem interessierenden Temperaturbereich (starke Unterkühlung) nicht genau bekannt und vor allem stark temperaturabhängig sind.

Die Freie Aktivierungsenthalpie ΔG_1^\ddagger wird gewöhnlich mit der experimentell bestimmbaren Freien Aktivierungsenthalpie für die Selbstdiffusion in Wasser identifiziert [PruKle]. Dies führt allerdings dazu, daß die theoretisch berechneten Nukleationsraten um Größenordnungen unter den experimentell bestimmten Raten liegen. Offenbar ist die tatsächliche Freie Aktivierungsenthalpie ΔG_1^\ddagger kleiner als die Aktivierungsschwelle für die Diffusion einzelner Moleküle. Die Ursache hierfür ist in der hochgeordneten Flüssigkeitsstruktur des Wassers zu suchen (siehe Kapitel 2). Insbesondere bei tieferer Unterkühlung geht das Clusterwachstum sicherlich nicht – wie in der allgemeinen,

⁷ Einen zusammenfassenden Überblick über die damit zusammenhängenden Probleme findet man in [Vor98] auf den Seiten 20 ff..

klassischen Nukleationstheorie angenommen – durch die Anlagerung einzelner Moleküle vonstatten, sondern vielmehr werden ganze Cluster von Wassermolekülen in unterschiedlicher Größe die Eis-Wasser-Grenzfläche übertreten. Die Zahl der pro Molekül zu brechenden Wasserstoffbrückenbindungen ist dann wesentlich kleiner als im Fall des Übertritts von Einzelmolekülen.

4.5 Klassische Nukleationstheorie und Struktur des Wassers

Im Kapitel 2 haben wir uns mit der Struktur des Wassers beschäftigt und festgestellt, daß es sich um eine hochassozierte Flüssigkeit handelt, in der praktisch *keine* freien, ganz und gar ungebundenen Wassermoleküle existieren⁸. Die Kontinuumsmodelle beschreiben das Wasser gar als ein einziges Makromolekül, welches das gesamte Volumen ausfüllt und sich vom Eis eigentlich nur durch die weitaus größere Zahl von Defekten unterscheidet⁹. Unter dem Eindruck dieser Erkenntnis drängen sich natürlich die folgenden Fragen auf: Sind die Annahmen der klassischen Nukleationstheorie unter diesen Umständen überhaupt sinnvoll? Wie können wir das Bild des sukzessiven Clusterwachstums durch Monomeranlagerung und die Vorstellung von einem scharf begrenzten Keim, der durch Anlagerung weiterer Monomere wächst, auf das Wasser übertragen? Welche reale Bedeutung besitzen Größen wie die Grenzflächenspannung σ_{iw} , die Clusteroberfläche Ω , die Freie Clusterbildungsenthalpie ΔG_i oder die Freie Aktivierungsenthalpie ΔG_1^\ddagger tatsächlich?

Die Erörterung dieser bis heute nicht abschließend geklärten Fragen würde den Rahmen der vorliegenden, rein experimentell ausgerichteten Arbeit sprengen und soll deshalb gar nicht versucht werden. Wir wollen uns statt dessen mit einem Zitat aus dem Buch von Lock ([Lock] S. 56 f.) begnügen:

„The structure of pure water is not easily described ... Given a quasi-crystalline model of water, nucleation may be interpreted as the alignment and stiffening of highly flexible lattice networks, whereas a hard sphere model would lend itself to an interpretation of nucleation similar to that described above for the vapour phase. The real situation is perhaps somewhere in between and may be interpreted, at least in part, by either model.

Homogeneous nucleation, namely that occurring spontaneously throughout a supercooled fluid, may be understood in part by examining the behaviour of a single cluster or embryo of the embryonic phase.“

⁸ Beim Schmelzen des Eises werden nur 12 % aller Wasserstoffbrückenbindungen gespalten! Vgl. [Lock] S. 55 oben. Im unterkühlten Zustand bei -30°C sind 95 % aller Wasserstoffbrückenbindungen intakt! Vgl. [PruKle] S. 96 oben.

⁹ Diese Defekte bestehen vor allem in einer Dehnung und Verbiegung der Wasserstoffbrückenbindungen und führen zu einer starken Verzerrung der tetraedrischen Koordination der Moleküle. Die Verzerrungen sind so ausgeprägt, daß im flüssigen H_2O bzw. D_2O selbst bei Beschränkung auf sehr kleine Volumenelemente *keine* Eisstruktur nachgewiesen werden kann [PruKle], [Gmel-6] S. 1952.

4.6 Die Temperaturabhängigkeit der Nukleationsrate

Die Nukleationsrate nimmt mit zunehmender Unterkühlung stark zu¹⁰, und zwar pro Kelvin etwa um den Faktor 10.

In Abb. 4.7(a) wurden die bis 1995 zwischen -32 °C und -45 °C in unterkühltem H₂O gemessenen Nukleationsraten eingetragen und mit verschiedenen berechneten Kurven verglichen.

Kurve (1) zeigt die nach (4.21) berechneten Nukleationsraten. Es wurden die bis 1978 bekannten Werte für σ_{iw} , $\Delta_m H$, ρ_w und ρ_i sowie für ΔG_1^\ddagger die Aktivierungsenergien der Selbstdiffusion verwendet.

Kurve (2) basiert ebenfalls auf (4.21), verwendet aber neuere Meßdaten für die benötigten Größen. ΔG_1^\ddagger fungiert hier als freier Parameter zur Anpassung von J an die experimentellen Daten. Als Randbedingung wurde asymptotisches Verhalten der Nukleationsrate bei Annäherung an die *Angell-Temperatur* (vgl. dazu Kap. 2) gefordert. Dieses Verhalten zeigen allerdings weder das molekulare Modell von *Eadie* [Ead71] (vgl. Seite 6) noch das Ergebnis von *Jeffery* und *Austin* [JeAu97]. Letztere leiten aus einer empirischen Zustandsgleichung Nukleationsraten in einem weiten Temperaturbereich ab und erzielen gute Übereinstimmung mit Daten von *Huang* und *Bartell* [HuBa95], die (allerdings unter extremen Bedingungen) die Nukleation von flüssigem Wasser unterhalb von -70 °C beobachtet haben (siehe Abb. 4.7(b)). In einigen Arbeiten [Tabo85, ReDeSa98, JeAu99] wird die Bedeutung der *Angell-Temperatur* für die homogene Nukleation von H₂O angezweifelt. Die Diskussion über diesen Problembereich ist noch nicht abgeschlossen.

Die Nukleationsrate nach *Jeffery* und *Austin* besitzt unterhalb von -60 °C ein Maximum. Bei tieferen Temperaturen nimmt sie wieder ab. Dieses Verhalten ist typisch für die Nukleation in unterkühlten Flüssigkeiten und bringt den gegenläufigen Einfluß der temperaturabhängigen Größen in (4.21) zum Ausdruck. Mit fallender Temperatur wird zwar einerseits die Nukleation durch die abnehmende Keimgröße erleichtert, aber andererseits durch die zunehmende Viskosität und Freie Aktivierungsenthalpie gehemmt.

4.7 Einfluß von elektrischen Feldern auf die Nukleationsrate

Wasser ist ein ausgeprägtes Dielektrikum. Deshalb kann prinzipiell nicht ausgeschlossen werden, daß starke elektrische Felder die Struktur des unterkühlten Wassers verändern. Es ist denkbar, daß die Felder zu einer Ausrichtung der stark polaren Moleküle bzw. Cluster führen, dadurch die strukturelle Ordnung in der Flüssigkeit erhöhen und die Nukleation begünstigen.

¹⁰ Man kann durch Messung einer stark temperaturabhängigen, bekannten Nukleationsrate sogar indirekt die Temperatur messen (siehe [ShaLa99a]).

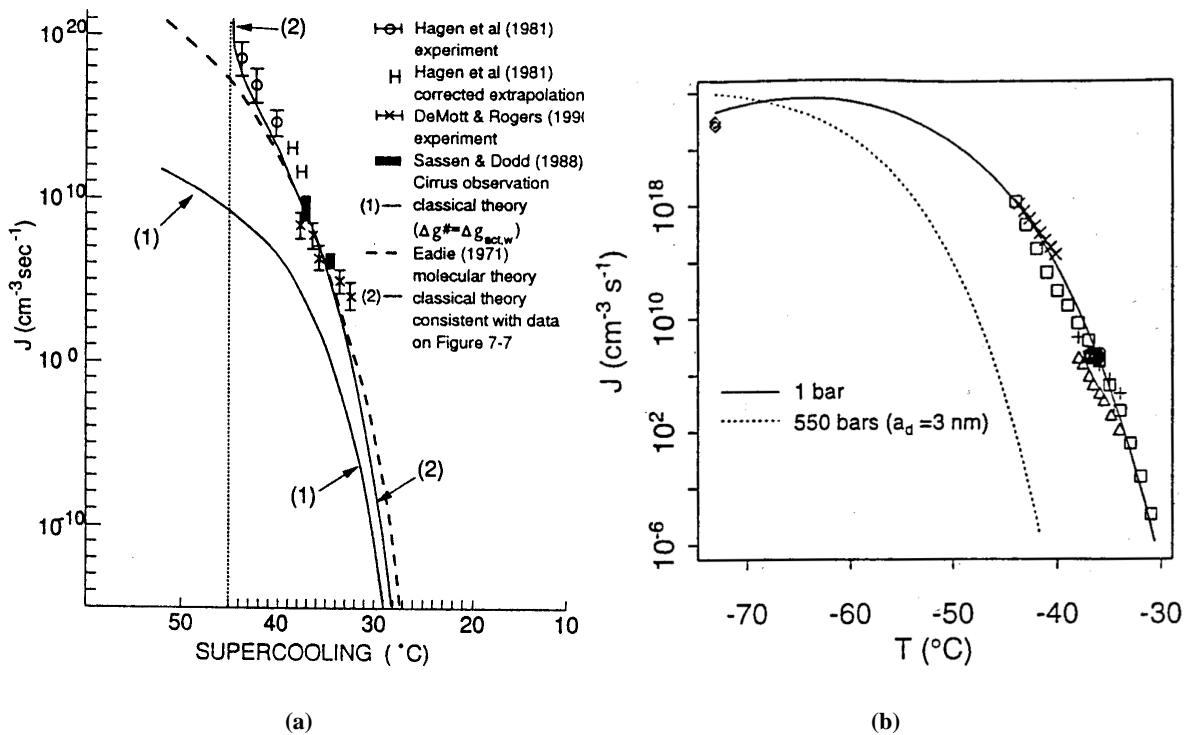


Abb. 4.7: Zur Temperaturabhängigkeit der Nukleationsrate in unterkühltem Wasser.

a) Abbildung aus [PruKle] Seite 210. (1) Klassische Theorie, basierend auf bis 1978 verfügbaren Werten für σ_{iw} , $\Delta_m H$, ρ_w , ρ_i . ΔG_1^\ddagger stammt aus Messungen der Selbstdiffusion bzw. der Viskosität in unterkühltem Wasser. (2) Klassische Theorie mit neueren Werten für σ_{iw} und $\Delta_m H$. ΔG_1^\ddagger wurde als freier Parameter verwendet, um Übereinstimmung mit den experimentellen Daten herzustellen.

b) Abbildung aus [JeAu97], Fig. 6. Nukleationsrate J für zwei verschiedene Drücke berechnet mit Hilfe der empirischen Zustandsgleichung von Jeffery und Austin. Rauten [HuBa95], Quadrate [Prup95], Kreise [WoWa70], Dreiecke [BS72], Plus-Zeichen [RoDe90], Kreuze [Hagen81].

Der Einfluß von elektrischen Feldern auf das Nukleationsverhalten von unterkühltem Wasser wurde von verschiedenen Autoren untersucht. Sie gelangten teilweise zu recht unterschiedlichen Ergebnissen. Einen guten Überblick über die Problematik gibt *Hobbs* ([Hobbs] S. 500 f.). Übereinstimmung besteht in der Aussage, daß elektrische Felder nur dann einen Einfluß haben können, wenn sie mehrere hundert Kilovolt pro Meter betragen.

Derartig hohe Feldstärken werden in unserer Apparatur auf keinen Fall erreicht. In einer elektrodynamischen Falle existieren harmonische Wechselfelder mit relativ niedriger Frequenz und vergleichsweise kleiner Feldstärke (siehe Abschnitt 5.2). Am Ort des Tröpfchens, d. h. im Zentrum der Falle, ist die elektrische Feldstärke besonders gering. Dort hat sie ihre Ursache allein in der Gleichspannung zwischen den beiden Ringen und beträgt wenige Volt pro Millimeter.

Wir können deshalb davon ausgehen, daß der Einfluß des elektrischen Feldes auf die Nukleation in unseren Experimenten vernachlässigbar ist.

4.8 Abhängigkeit der Nukleationsrate von der elektrischen Ladung der Flüssigkeitströpfchen

Die Levitation¹¹ von kleinen Flüssigkeitströpfchen in einer elektrodynamischen Falle setzt voraus, daß die Tröpfchen elektrisch geladen sind (siehe Abschnitt 5.2). Diese Überschußladung liegt unter unseren Bedingungen in Form von Protonen vor (vgl. Abschnitt 6.2.2 auf Seite 108) und ist aus elektrostatischen Gründen auf der Oberfläche des Tropfens lokalisiert. Die Konzentration der beweglichen Ladungsträger ist in reinem Wasser bekanntlich verhältnismäßig gering. Deshalb wird sich an der Oberfläche der Tröpfchen eine diffuse Doppelschicht von einigen 10 Nanometern Dicke ausbilden¹². Das Tröpfcheninnere ist frei von Überschußladungen und elektrischen Feldern.

Prinzipiell ist es möglich, daß die Struktur und damit auch das Nukleationsverhalten des flüssigen unterkühlten Wassers in der diffusen Doppelschicht gegenüber dem Wasser im Tropfeninnern abweichen¹³.

Krämer und Mitarbeiter [Kräm98, Kräm99] haben die Nukleation von unterschiedlich stark geladenen Flüssigkeitströpfchen unter Bedingungen, die mit unseren experimentellen Bedingungen vergleichbar sind, untersucht. Sie konnten keinerlei Einfluß der Ladung auf die Nukleation feststellen. Dieses Ergebnis wird durch eine theoretische Arbeit von *Dubrovich* und anderen [DuKuDo90] bestätigt.

4.9 Die nichtstationäre Nukleationsrate

In der bisherigen Beschreibung der homogenen Nukleation wurde vorausgesetzt, daß sich die Clusterverteilung in der metastabilen Phase im stationären Gleichgewicht befindet, d. h., die Konzentrationen der Cluster sowie die Nukleationsrate sind zeitlich konstant.

Die Größenverteilung der Cluster ist von Druck und Temperatur abhängig. Ändert sich mindestens einer dieser beiden Parameter, so wird das Gleichgewicht in der Clusterverteilung gestört. Die Kinetik der Neueinstellung des Gleichgewichts nach der Änderung der äußeren Parameter ist von den Geschwindigkeitskonstanten aller beteiligten Reaktionen abhängig und erfordert eine von Null verschiedene Zeit. Während dieser Periode ist die Nukleationsrate eine zeitabhängige Größe.

¹¹ Levitation: siehe Fußnote Nr. 1 auf Seite 45.

¹² Die Verhältnisse an der Tropfenoberfläche sind wahrscheinlich nicht grundsätzlich verschieden von der diffusen Doppelschicht in einem Elektrolyten (*Gouy-Chapman-Schicht*) an der Oberfläche einer metallischen Elektrode.

¹³ Vgl. die *Elektrostriktion* in der Elektrochemie.

Die Theorie der nichtstationären Nukleation¹⁴ untersucht die Kinetik der Clustergleichgewichtseinstellung und den zeitlichen Verlauf der Nukleationsrate nach einer sprunghaften Änderung der Übersättigung bzw. Unterkühlung einer Phase.

Nach *Zeldovitch* läßt sich die Zeitabhängigkeit der Nukleationsrate durch folgende Näherungslösung beschreiben [ToGu72]:

$$J(t) = J_0 e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (4.25)$$

Darin ist J_0 die stationäre Nukleationsrate. Der Parameter τ entspricht sinn- und dimensionsgemäß einer Relaxationszeit, die auch als *nichtstationäre Induktionszeit* bezeichnet wird. Laut [ToGu72] läßt sich τ in kondensierten Systemen über die folgende Beziehung näherungsweise berechnen, wenn man kugelförmige Keime voraussetzt:

$$\tau = 1.6 \frac{\sigma_{sl} T_m^2 \delta^5 \eta}{\Delta_m H^2 \Delta T^2} \quad (4.26)$$

mit

- δ = mittlerer Molekülabstand in der Schmelze,
- η = Viskosität der Mutterphase,
- $\Delta_m H$ = Schmelzenthalpie pro Molekül,
- ΔT = $T - T_m$, Unterkühlung der Schmelze.

Die Induktionszeit ist also bei gegebener Temperatur proportional zur Viskosität. Bei glasbildenden Schmelzen sind sehr hohe Induktionszeiten von einigen Stunden bis hin zu Tagen möglich. Für Wasser und organische Flüssigkeiten ergibt (4.26) jedoch sehr kleine τ -Werte im Bereich von $10^{-4} - 10^{-6}$ s, wenn es sich nicht um zu große¹⁵ Unterkühlungen handelt [ToGu72].

Da die im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Flüssigkeitsproben erst Sekunden oder gar Minuten nach dem Temperatursprung nukleieren, können wir die Nukleationsrate als zeitunabhängige Größe betrachten.

¹⁴ Für eine überblicksartige Darstellung siehe z. B. [Debe], [ToGu72] oder [Kash69].

¹⁵ *Toshev* und *Gutzow* ([ToGu72] S. 50) weisen darauf hin, daß der Ansatz in (4.1) für die Freie Bildungsenthalpie des Keimes nur bei mäßigen Übersättigungen zulässig ist. (4.26) setzt jedoch die Gültigkeit von (4.1) voraus.

4.10 Statistik der homogenen Nukleation in unterkühlten Flüssigkeiten

Nach der zufälligen Entstehung des ersten Keims in der metastabilen Flüssigkeit beginnt dieser durch Anlagerung weiterer Monomere kontinuierlich zu wachsen. Wenn dieses Kristallwachstum nicht zu schnell vonstatten geht, können in der verbliebenen Mutterphase weitere Keime gebildet werden, die dann ebenfalls wachsen, bis die Mutterphase vollständig verbraucht ist. Je nachdem, wieviele Keime bis zum Abschluß der Phasenumwandlung entstehen, unterscheiden wir zwischen *Poly-*, *Oligo-* und *Mononukleation*.

In niedrigviskosen Flüssigkeiten wie dem Wasser ist die Kristallwachstumsgeschwindigkeit im stark unterkühlten Zustand in der Regel sehr hoch. Wenn die freiwerdende Schmelzenthalpie schnell genug an die Umgebung der flüssigen Probe abgeführt werden kann, ist die Phasenumwandlung nach erfolgter Nukleation innerhalb sehr kurzer Zeit abgeschlossen. Die in unserem Experiment untersuchten Flüssigkeitströpfchen gefrieren innerhalb von etwa 0.3 s (vgl. Abschnitt 7.7 auf Seite 171) vollständig durch. Bis zur Nukleation vergehen hingegen etliche Sekunden bis einige Minuten. Es ist deshalb sehr unwahrscheinlich, daß innerhalb der kurzen Zeitspanne des Kristallwachstums ein zweiter Keim gebildet wird, d. h., wir haben es mit *Mononukleation* zu tun.

Im folgenden wird die Statistik der homogenen Nukleation näher beschrieben. Die Darstellung folgt dabei in wesentlichen Teilen [Koop97], [PruKle] und [Meli].

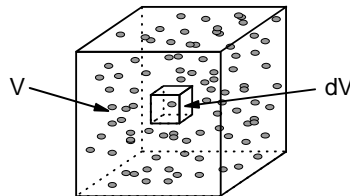


Abb. 4.8: Ensemble von N Molekülen oder Volumenelementen dV im Volumen V .

Wir betrachten ein Ensemble mit N Molekülen oder Volumenelementen im Volumen V (siehe Abb. 4.8)¹⁶. Jedes Molekül bzw. jedes Volumenelement dV soll unabhängig von seiner Umgebung innerhalb der Beobachtungszeit t mit der Wahrscheinlichkeit p Zentrum eines Keims werden können. Dann ist die Wahrscheinlichkeit, in dieser Zeitspanne genau k Keime zu beobachten, durch die *Binomialverteilung* gegeben:

¹⁶ Das Volumen unserer Tröpfchen beträgt etwa 250 pl. Damit umfaßt das betrachtete Ensemble etwa $8.4 \cdot 10^{15}$ Moleküle. Für die nachfolgende Betrachtung spielt es keine Rolle, ob die Keimbildung tatsächlich von einzelnen Molekülen oder aber von Molekülaggregaten mit dem Volumen dV ausgeht.

$$P_k(N) = \binom{N}{k} p^k (1-p)^{N-k}. \quad (4.27)$$

Unter unseren Bedingungen ($N \gg 1$ und $p \ll 1$) können wir die Binomialverteilung durch die *Poisson-Verteilung* ersetzen:

$$P_k(N) = \frac{(Np)^k}{k!} e^{-Np}. \quad (4.28)$$

Die Wahrscheinlichkeit p verhält sich für nicht zu lange Beobachtungszeiten t proportional zu t . Der Proportionalitätsfaktor ist gleich der Nukleationsrate für ein einzelnes Ensembleelement. Die extensive Nukleationsrate ω für das gesamte Ensemble ist dann gegeben durch

$$\omega := \frac{Np}{t}. \quad (4.29)$$

Mit Hilfe von (4.28) können wir nun die Wahrscheinlichkeit formulieren, im Intervall $\langle 0; t \rangle$ genau k Nukleationsereignisse zu beobachten:

$$P_k(t) = \frac{(\omega t)^k}{k!} e^{-\omega t}. \quad (4.30)$$

Für $k = 0$ erhalten wir die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bis zum Zeitpunkt t *keine* Nukleation eintritt, d. h., die Probe soll während dieser Zeit flüssig bleiben:

$$P_0(t) = e^{-\omega t}. \quad (4.31)$$

Um diese Wahrscheinlichkeitsaussagen experimentell überprüfen zu können, müssen wir eine große Anzahl von Gefrierereignissen beobachten und die Ergebnisse statistisch auswerten. Wir haben es in unseren Experimenten mit Mononukleation zu tun, d. h., die Probe kristallisiert nach dem Auftreten des ersten Keims sofort durch. Um die Nukleation erneut beobachten zu können, muß die Probe geschmolzen und anschließend wieder in den metastabilen Zustand überführt werden, oder aber wir untersuchen von vornherein eine große Anzahl gleichartiger Proben parallel.

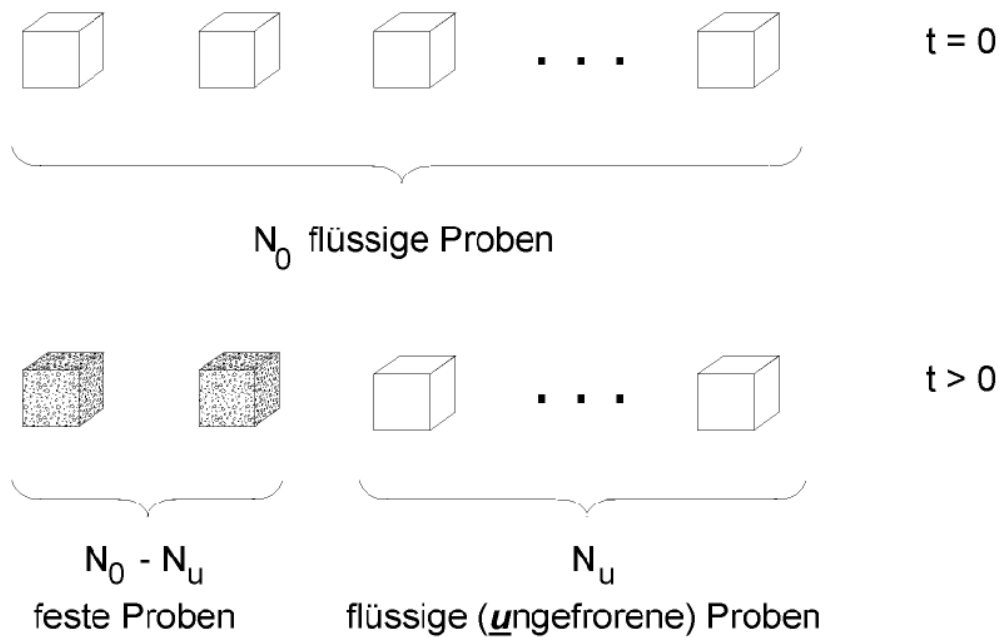


Abb. 4.9: Die Nukleation als statistischer Prozeß: Von anfänglich ($t = 0$) N_0 unterkühlten, flüssigen Proben sind zum Zeitpunkt $t > 0$ nur noch $N_u \leq N_0$ Proben flüssig.

Beginnen wir zum Zeitpunkt $t = 0$ das Experiment mit einer großen Anzahl N_0 identischer, unterkühlter flüssiger Proben (z. B. in Emulsionen oder Aerosolkammern) und überprüfen zu einem späteren Zeitpunkt $t > 0$ den Aggregatzustand der Proben, so stellen wir fest, daß nunmehr noch $N_u \leq N_0$ Proben ungefroren sind. Die restlichen Proben $N_0 - N_u$ sind bereits gefroren (siehe Abb. 4.9).

Auf der Grundlage dieser Beobachtung können wir nun gemäß der statistischen Definition der Wahrscheinlichkeit die Wahrscheinlichkeit $P_0(t)$ aus (4.31) ermitteln:

$$P_0(t) = e^{-\omega t} \approx \frac{N_u(t)}{N_0}. \quad (4.32)$$

Daraus ergeben sich nach Einführung der intensiven, volumenbezogenen Nukleationsrate $J = \omega/V$ die folgenden Beziehungen¹⁷:

$$\frac{N_u}{N_0} = e^{-JVt} \quad \text{und} \quad \ln \frac{N_u}{N_0} = -JVt. \quad (4.33)$$

¹⁷ Wir können für genügend große N_0 statt des \approx -Zeichens ein $=$ -Zeichen schreiben.

Beobachten wir also das Ensemble in Abb. 4.9 kontinuierlich und registrieren $N_u(t)$, so sollte die Auftragung von $\ln \frac{N_u}{N_0}$ über Vt eine Gerade ergeben, deren negativer Anstieg gleich der Nukleationsrate J ist. Das Gefrieren der flüssigen Proben kann offenbar als *Reaktion erster Ordnung* mit der Geschwindigkeitskonstanten JV betrachtet werden. Interessanterweise kann in diesem Fall die Geschwindigkeitskonstante über das Probenvolumen V im Prinzip stufenlos variiert werden.

Als *Nukleationszeit* t_i wollen wir die Zeit bezeichnen, die vergeht, bis die i -te Probe gefriert. Aus (4.33) erhalten wir die Häufigkeitsdichte der Nukleationszeit,

$$-\frac{dN_u}{dt} = JV N_0 e^{-JVt}, \quad (4.34)$$

und die *mittlere Nukleationszeit* \bar{t} (gleich dem *Erwartungswert* der Nukleationszeit)

$$\bar{t} = - \int_0^{N_0} t \frac{dN_u}{N_0} = JV \int_0^{\infty} t e^{-JVt} dt = \frac{1}{JV}. \quad (4.35)$$

Eine Verkleinerung des Probenvolumens V führt also zu einer Verlängerung der mittleren Nukleationszeit, während eine Temperaturerniedrigung die mittlere Nukleationszeit verkürzt, da J mit fallender Temperatur zunimmt (vgl. Abschnitt 4.6). Um Nukleationszeiten messen zu können, müssen sie in einem bestimmten Bereich liegen, der von den experimentellen Gegebenheiten abhängt (vgl. Abschnitt 6.4). Dadurch ist bei gegebenem Volumen auch der zugängliche Temperaturbereich begrenzt. Die Breite dieses Intervalls beträgt unter unseren Bedingungen etwa 1.5 K (vgl. S. 132). Sie läßt sich jedoch prinzipiell mittels Variation des Probenvolumens V beträchtlich erweitern. Gemäß (4.35) kann eine Verkleinerung des Probenvolumens durch eine Temperaturerniedrigung ausgeglichen werden, d. h., ein kleineres Probenvolumen ermöglicht eine stärkere Unterkühlung der Proben.

Diese Strategie wurde von *Huang* und *Bartell* auf die Spitze getrieben [HuBa95]. Sie studierten die homogene Nukleation in Wasserclustern, die aus 4000 bis 6000 Molekülen bestanden, und erreichten eine Unterkühlung von ca. 70 K (vgl. auch Fußnote Nr. 9 auf Seite 10).

4.10.1 Berücksichtigung der Zeitabhängigkeit des Tröpfchenvolumens

Solange die Tröpfchen noch flüssig sind, verdampfen sie ständig (siehe Abschnitt 6.2.5), d. h., ihr Volumen V und die tropfenbezogene, extensive Nukleationsrate ω nehmen allmählich ab. Gemäß (4.31) können wir für die Wahrscheinlichkeit dP_0 , daß das Tröpfchen innerhalb der Zeit dt nicht gefriert, formulieren:

$$d \ln P_0 = -\omega(t)dt \quad (4.36)$$

bzw.

$$\ln P_0(t) = \int_0^t d \ln P_0 = - \int_0^t \omega(t)dt = - \int_0^t JV dt \stackrel{(4.32)}{\approx} \ln \frac{N_u(t)}{N_0}. \quad (4.37)$$

Im Abschnitt 6.2.5 (S. 116 ff.) werden wir sehen, daß unter unseren Bedingungen das Quadrat des Tröpfchenradius gemäß

$$r^2 = r_0^2 - 2\xi t = 2\xi(\tau - t) \quad ((6.21))$$

näherungsweise linear mit der Zeit abnimmt, d. h., das Tröpfchen ist nach der Zeit

$$\tau = \frac{r_0^2}{2\xi} \quad (4.38)$$

vollständig verdampft (ξ = Verdampfungsparameter). Wir können nun das zeitabhängige Tropfenvolumen

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi (2\xi(\tau - t))^{\frac{3}{2}} = V_0 \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (4.39)$$

in (4.37) einsetzen und erhalten nach Ausführung der Integration [Shalla99]

$$\begin{aligned} \ln P_0 &= \frac{2}{5}JV_0\tau \left[\left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^{5/2} - 1 \right] \\ &\stackrel{(4.35)}{=} \frac{2}{5} \frac{\tau}{t} \left[\left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^{5/2} - 1 \right] \\ &\approx \ln \frac{N_u}{N_0}. \end{aligned} \quad (4.40)$$

Innerhalb von kurzen Beobachtungszeiten $t \ll \tau$ ist die Größenänderung des Tröpfchens vernachlässigbar und (4.40) geht durch Reihenentwicklung in (4.33) über:

$$\ln P_0 \approx \ln \frac{N_u}{N_0} \approx -\frac{t}{\tau} = -JV_0 t. \quad (4.41)$$

In unseren Experimenten beträgt τ ungefähr knappe 10 Minuten ($r_0 = 40 \mu\text{m}$, $\xi = 1.4 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$). Die Nukleationszeiten liegen in der Größenordnung von einigen Sekunden bis zu wenigen Minuten. Im Kapitel 7 werden wir untersuchen, inwieweit die Volumenabnahme bei der Auswertung der Daten berücksichtigt werden muß.

