

# 10 Theorie der Nukleation bei dem Gefrierprozeß

Die Gefriereigenschaften freischwebender Tropfen aus reinen Flüssigkeiten unterscheiden sich wesentlich von makroskopischen Flüssigkeitsproben in einem Gefäß, da weder Wandkontakte noch Verunreinigungen den Gefrierprozeß beeinflussen. Diese Tropfen gefrieren im allgemeinen bei tieferen Temperaturen. Der Gefrierprozeß wird durch die Theorie der homogenen Nukleation beschrieben. In der Troposphäre sind jedoch meist unlösliche Stoffe in den Wolkentropfen enthalten, daher ist der Gefrierprozeß dort oft heterogener Natur. Der Anteil an festen Verunreinigungen in den Wolken der Stratosphäre ist mit 1% - 2% gering<sup>75</sup>, dort spielt sowohl die heterogene wie auch die homogene Nukleation bei dem Gefrieren der Tropfen eine Rolle.

Der Kondensation von Tropfen aus der Gasphase liegt eine ganz ähnliche Modellvorstellung zugrunde wie der Phasenumwandlung beim Gefrieren. Eine ausführliche Herleitung dieser Theorie findet sich bei Pruppacher und Klett (1978) und in kürzerer Fassung bei Roedel (1992). Beide Autoren leiten zuerst die Theorie der Kondensation her, um sie dann auf den homogenen Gefrierprozeß zu übertragen. Dieses Konzept soll hier übernommen werden, wenn auch nur die zum Verständnis wichtigsten Prozesse dargestellt werden können.

## 10.1 Die Modellvorstellung zur homogenen Kondensation

Durch die Krümmung der Oberfläche eines sehr kleinen Tropfens (mit einem Radius  $r$  von einigen Nanometern und weniger) erhöht sich sein Dampfdruck  $p_T$  gegenüber dem Dampfdruck  $p_F$  einer ebenen Oberfläche gemäß der Kelvin - Gleichung<sup>76</sup>:

---

<sup>75</sup> Sheridan et al. (1994)

<sup>76</sup> Atkins (1990)

$$\frac{p_T}{p_F} = \exp(2\sigma V_m / rRT) \quad \text{Gl. 10.45}$$

Dabei ist  $V_m$  das Molvolumen der Flüssigkeit,  $\sigma$  die Oberflächenspannung und  $R$  die Gaskonstante. Würde die Entstehung des Tropfens kontinuierlich und im thermodynamischen Gleichgewicht ablaufen, wäre die Bildung eines kleinen Tropfens aus der Dampfphase ausgeschlossen. Der benötigte Dampfdruck wäre bei Beginn des Prozesses unendlich groß. Die Experimente zeigen eine hohe, aber doch endliche Übersättigung des Dampfes, bevor der Phasenübergang einsetzt. Die Übersättigung des Dampfes in einer Atmosphäre ist als das Verhältnis von seinem Partialdruck  $p_D$  zu  $p_F$  definiert. Die Bildung der neuen Phase beginnt daher nicht in einem kontinuierlichen Vorgang, sondern durch spontane Dichte- bzw. Temperaturfluktuationen, die lokal die Bedingungen zur Tropfenbildung begünstigen. Die so gebildeten Cluster werden auch als Embryonen bezeichnet. Die Häufigkeit, daß ein Cluster bestimmter Größe entsteht, kann daher nur mit einer geeigneten Statistik beschrieben werden. Besitzt ein Cluster eine ausreichende Größe, so daß sein Dampfdruck  $p_T$  bei genügend hoher Übersättigung kleiner ist als der Partialdruck  $p_D$ , kann er weiter anwachsen. Diese Größe läßt sich sofort aus der Kelvin - Gleichung herleiten. Bei einer gegebenen Übersättigung  $S_{v,w} = p_T/p_F$  muß der Keim folgenden Mindestradius  $r_{\text{krit.}}$  besitzen:

$$r_{\text{krit.}} = \frac{2\sigma V_m}{RT \cdot \ln S_{v,w}} \quad \text{Gl. 10.46}$$

Je höher die gegebene Übersättigung des Dampfes, desto kleiner kann der kritische Keim sein und desto wahrscheinlicher ist seine Bildung durch spontane Fluktuationen im Medium. Ein solcher Cluster wird (kritischer) Keim genannt, der Prozeß Nukleation. Überträgt man diesen Prozeß auf das Gefrieren von Tropfen, so ist eine ausreichende Unterkühlung (statt der Übersättigung des Dampfes) der Flüssigkeit notwendig, damit ein (gefrorener) Keim entsteht. An die Stelle der Oberflächenspannung tritt die Grenzflächenspannung zwischen Kristall und Flüssigkeit. Die Kristallisation beschreibt das Wachsen des Keimes, bis der Tropfen vollständig durchgefroren ist. Auch wenn das weitere Anwachsen des Keimes keine Beschreibung in der Nukleationstheorie findet, kann seine Beobachtung im Experiment in Erfahrung bringen, wie schnell Moleküle zum Keim diffundieren und dort anhaften. Dieser Fluß von Molekülen ist in der Theorie der Nukleation eine wichtige Größe (siehe Kapitel 10.3). Der Prozeß der Kristallisation ist - anders als bei der Nukleation - nicht statistischer Natur.

Ein mikrophysikalischer Ansatz zur Beschreibung der Keimbildung beim Gefrierprozeß ist schwierig, da für die gefrorenen Embryonen in Abhängigkeit von

ihrer Größe das Wechselwirkungspotential zwischen den einzelnen Molekülen bekannt sein müßte. Ein solches Potential, das die Abhängigkeit von Bindungswinkeln, Bindungslängen und Polarisierung richtig beschreibt, ist mathematisch schwer zu beschreiben. Das liegt daran, daß das Potential stark von der Orientierung der einzelnen Moleküle zueinander bestimmt ist. Ein Ausweg liegt in der numerischen Berechnung der Potentiale von Clustern spezieller Geometrien. Diese Rechnungen zeigen allerdings noch keine höhere Genauigkeit wie die nachfolgend dargestellte klassische Theorie der Nukleation, die auf der klassischen Thermodynamik beruht<sup>77</sup>.

## 10.2 Die klassische Theorie der homogenen Nukleation

Die klassische Theorie fußt auf drei Grundannahmen:

1. Die Keime haben sphärische Gestalt.
2. Dichte und Oberflächenspannung können durch makroskopische Größen beschrieben werden.
3. Die Keime sind nach dem Boltzmanngesetz verteilt.

Erfolgt die Keimbildung aus der Gasphase, ist die Annahme eines sphärischen Keims begründet. Bildet sich während des Gefrierprozesses aber ein kristalliner Keim, wird er nur annähernd sphärische Gestalt besitzen. Das Hauptproblem in der klassischen Theorie liegt jedoch in der Annahme, die Dichte und Oberflächenspannung aus makroskopischen Größen abzuleiten. Die gute Übereinstimmung der Theorie mit Messungen zeigt, daß bei der Kondensation diese Näherung durchaus zweckmäßig ist. Bei dem Gefrierprozeß zeigt sich, daß ein winziger kristalliner Keim in seinen Eigenschaften durchaus von einem großen Kristall abweichen kann. Zudem werden die makroskopischen Größen meist bei relativ hohen Temperaturen gemessen. Bei starken Unterkühlungen können Flüssigkeiten andere Eigenschaften zeigen, als sich durch eine Extrapolation der Messungen erwarten ließe. Die Annahme der Boltzmannverteilung ist begründet, da die Energien der Cluster im thermischen Gleichgewicht Boltzmann verteilt sind. Daraus läßt sich durch eine statistische Betrachtung zeigen, daß auch die Häufigkeit  $N_i$  der Cluster aus  $i$  Molekülen diese Verteilung besitzt<sup>78</sup>. Sie läßt sich folgendermaßen berechnen:

---

<sup>77</sup> Vergleiche die Zusammenfassung in Pruppacher und Klett (1978)

<sup>78</sup> Siehe Pruppacher und Klett (1978)

$$N_i = N_{\text{sat}} \exp(-\Delta\phi_i/kT) \quad \text{Gl. 10.47}$$

Dabei ist  $\Delta\phi_i$  die Bildungsenergie der Cluster aus  $i$  Molekülen,  $k$  ist die Boltzmann Konstante.  $N_{\text{sat}}$  ist die Anzahl der Moleküle im Cluster bei einem Dampfdruck der Flüssigkeit über einer flachen Oberfläche. Sie soll nun berechnet werden. Da bei dem Prozeß der Keimbildung sowohl die Temperatur als auch das Volumen des Gesamtsystems als konstant vorausgesetzt werden können, ist die freie Energie  $F = U - TS$  das passende thermodynamische Potential zur Beschreibung. Vor dem Phasenübergang lautet die freie Energie  $F_1$  bei einer Anzahl von  $n_v$  Mol an Gasmolekülen:

$$F_1 = (n_v + n_w)\mu_{v,1} - p_1 V \quad \text{Gl. 10.48}$$

Alle die Gasphase betreffenden Größen sind mit „v“ gekennzeichnet, die der Flüssigkeit mit „w“. Nach dem Phasenübergang lautet die freie Energie  $F_2$  bei einer Anzahl von  $n_w$  Mol Molekülen im Tropfen:

$$F_2 = n_v\mu_{v,2} + n_w\mu_w - p_w V_w - p_2(V - V_w) + \sigma_{w/v}\Omega \quad \text{Gl. 10.49}$$

Dabei ist  $\sigma_{w/v}$  die Grenzflächenspannung und  $\Omega$  die Oberfläche. Das betrachtete Volumen  $V$  sei groß genug, so daß die Dampfphase von dem Phasenübergang unberührt bleibt. Dann ist  $\mu_{v,1} = \mu_{v,2}$  und  $p_1 = p_2 = p$ . Die freie Energie des Phasenübergangs ist dann gegeben durch:

$$(\Delta F)_{T,V} = n_w(\mu_w - \mu_v) - V_w(p_w - p) + \sigma_{w/v}\Omega \quad \text{Gl. 10.50}$$

Unter den gegebenen Bedingungen gelten folgende Beziehungen:

$$\left. \frac{\partial \mu_w}{\partial p_w} \right|_{T,V} = v_w, \quad V_w = n_w v_w \quad \text{Gl. 10.51}$$

Dann gilt:

$$v_w(p_w - p) = \mu_w(p_w, T) - \mu_w(p, T) \quad \text{Gl. 10.52}$$

Und damit ist die Änderung der freien Energie gegeben durch:

$$(\Delta F)_{T,V} = n_w[\mu_w(p, T) - \mu_v(p, T)] + \sigma_{w/v}\Omega \quad \text{Gl. 10.53}$$

Die Änderung der freien Energie ist aus der Oberflächenenergie der Grenzfläche und der Differenz der chemischen Potentiale von beiden Phasen gegeben. Um die gesuchte Bildungsenergie eines Clusters aus  $i$  Molekülen zu berechnen, wird diese Gleichung

nun auf einzelne Moleküle übertragen. Dabei gehen wir davon aus, daß die Grenzflächenspannung ihren Sinn und Wert auch bei kleinen Clustern behält:

$$\Delta F_i = i[\dot{\mu}_w(p, T) - \dot{\mu}_v(p, T)] + \sigma_{w/v} \Omega_i \quad \text{Gl. 10.54}$$

Im Gleichgewicht gilt zudem:

$$\dot{\mu}_w(p_w, T) = \dot{\mu}_v(p, T) \quad \text{Gl. 10.55}$$

Damit läßt sich die Differenz der chemischen Potentiale in Gl. 10.54 ausdrücken mit:

$$\dot{\mu}_w(p, T) - \dot{\mu}_v(p, T) = \dot{\mu}_w(p, T) - \dot{\mu}_w(p_w, T) = -\dot{v}_w(p_w - p) \quad \text{Gl. 10.56}$$

Zusammen mit der Laplace Gleichung  $p_w - p = 2\sigma/r$  und Gl. 10.52 läßt sich die Differenz der chemischen Potentiale ausdrücken durch:

$$\dot{\mu}_w(p, T) - \dot{\mu}_v(p, T) = -\frac{2\sigma\dot{v}_w}{r} \quad \text{Gl. 10.57}$$

Dabei ist  $r$  der Radius des Clusters. Dieser Ausdruck läßt sich durch Einführung der Kelvin Gleichung und damit der Übersättigung  $S_{w,v}$  umformen zu:

$$\dot{\mu}_w(p, T) - \dot{\mu}_v(p, T) = -kT \cdot \ln S_{v,w} \quad \text{Gl. 10.58}$$

Für die Bildungsenergie eines Clusters aus  $i$  Molekülen erhält man damit:

$$\Delta F_i = \sigma_{w/v} \Omega_i - ikT \cdot \ln S_{v,w} \quad \text{Gl. 10.59}$$

Die Bildungsenergie kann natürlich auch in Abhängigkeit von dem Clusterradius  $r_i$  eines Clusters aus  $i$  Molekülen ausgedrückt werden:

$$\Delta F_i(r) = 4\pi r_i^2 \sigma_{w/v} - \frac{4\pi r_i^3}{3\dot{v}_w} kT \cdot \ln S_{v,w} \quad \text{Gl. 10.60}$$

Die Verteilungsfunktion der Embryonen mit  $i$  Molekülen lautet dann mit der Gl. 10.47:

$$N_i = N_{\text{sat}} \exp(-\Delta F_i/kT) \quad \text{Gl. 10.61}$$

Die nächste Abbildung zeigt die Clusterbildungsenergie  $\Delta F_i$  bei Wasser und einer Temperatur von  $0^\circ\text{C}$  als Funktion des Radius  $r_i$  für verschiedene Übersättigungen  $S_{v,w}$  des Dampfes<sup>79</sup>.

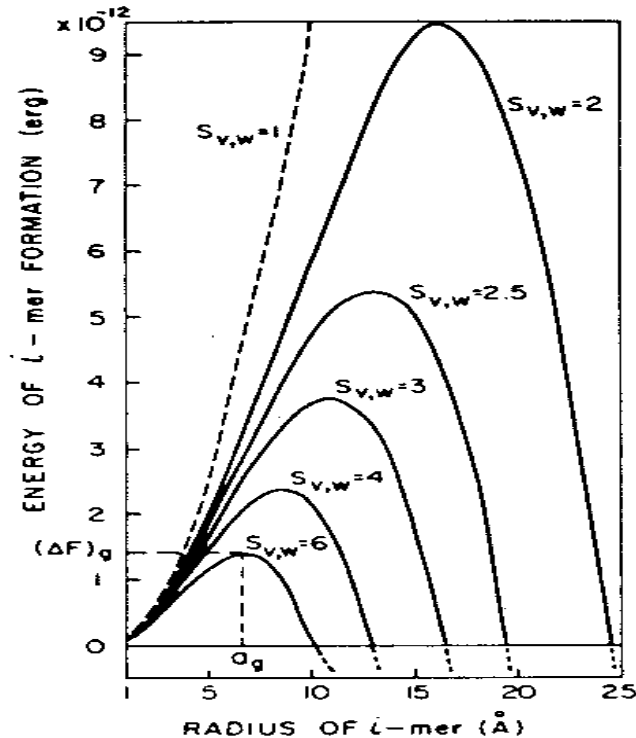


Abbildung 33: Clusterbildungsenergie  $\Delta F_i$  von Wasser bei einer Temperatur von  $0^\circ\text{C}$  als Funktion des Radius  $r_i$  für verschiedene Übersättigungen  $S_{v,w}$  des Dampfes ( $1\text{erg} \equiv 10^{-7}\text{J}$ ).

Ist keine Übersättigung vorhanden ( $S_{v,w}=1$ ), steigt die Bildungsenergie quadratisch an. Anders bei einer Übersättigung größer eins. Es bildet sich ein Maximum bei gewissen Radien der Cluster heraus. Entsteht ein Cluster mit einem etwas größeren Radius, als durch das Maximum in der Bildungsenergie angegeben wird, kann er weiter anwachsen und seine Energie minimieren. Die Radien der Maxima entsprechen den Keimradien, die wir schon mit Hilfe der Kelvin Gleichung gefunden hatten (siehe Gl. 10.46):

$$r_{\text{krit.}} = \frac{2\sigma_{w/v}M_w}{RT \cdot \rho_w \ln S_{v,w}} \quad \text{Gl. 10.62}$$

Die freie Energie für die Keimbildung  $\Delta F_g$  lautet damit:

<sup>79</sup> Die Abbildung stammt aus Pruppacher und Klett (1978) Seite 167.

$$\Delta F_g = \frac{16\pi M_w^2 \sigma_{w/v}^3}{3 \cdot (RT\rho_w \cdot \ln S_{v,w})^2} = \frac{\sigma_{w/v} \Omega_g}{3} \quad \text{Gl. 10.63}$$

Die freie Energie, die zur Keimbildung notwendig ist, hängt also nur noch von der Oberflächenenergie der Grenzfläche und ihrer Größe ab. Diese Energie muß durch Fluktuationen der Dichte oder Temperatur aufgebracht werden.

Analoge Ausdrücke lassen sich für die Keimbildung von Eis in unterkühltem Wasser herleiten. Dabei müssen ebenfalls makroskopische Größen auf den Keim übertragen werden:

$$r_{\text{krit.}} = \frac{2\sigma_{i/w} M_w}{\bar{L}_m \cdot \bar{\rho}_i \cdot \ln(T / T_e)} \quad \text{Gl. 10.64}$$

und die entsprechende Bildungsenergie:

$$\Delta F_g = \frac{16\pi M_w^2 \sigma_{i/w}^3}{3 \cdot [\bar{L}_m \cdot \bar{\rho}_i \cdot \ln(T/T_e)]^2} = \frac{\sigma_{i/w} \Omega_i}{3} = \frac{\sigma_{i/w} 4\pi r_i^2}{3} \quad \text{Gl. 10.65}$$

Der Index i bezeichnet jetzt die feste Phase. Die Oberflächenspannung wird durch die Grenzflächenspannung zwischen beiden Phasen ersetzt. Die Unterkühlung wird hier durch das Verhältnis der aktuellen Temperatur zu der Temperatur des thermodynamischen Schmelzpunktes  $T_e$  ausgedrückt. Eine wesentliche Näherung besteht in der Mittelung der latenten Schmelzwärme  $L_m$  und Dichte  $\rho_i$  über das Temperaturintervall zwischen der aktuellen Temperatur und der des thermodynamischen Schmelzpunktes  $T_e$  (bei Wasser 273,15 K). Bei der großen Unterkühlung (ca. 35 K), die zur Keimbildung notwendig wird, führt diese Mittelung bei den stark variierenden Größen zu Fehlern. Daher benutzt man im allgemeinen die Ableitung nach der Grenzflächenspannung  $\sigma_{i/w}$ , die aber auch von dem Radius des Keimes abhängen kann. Für seine Berechnung kann eine differentielle Form der Kelvin - Gleichung hergeleitet werden, die numerisch integriert werden muß und eine Mittelung der Dichte und der latenten Wärme vermeidet. Sie lautet<sup>80</sup>:

$$-\frac{L_m}{T^2} dT + 2 \left[ \frac{M_w}{\rho_w(T)} - \frac{M_w}{\rho_i(T)} \right] d \left[ \frac{\sigma_{s/a}(T)}{a_d} \right] - \frac{M_w}{\rho_i(T)} d \left[ \frac{\sigma_{i/a}(T)}{a_i} \right] + RT d[\ln a_w] = 0 \quad \text{Gl. 10.66}$$

<sup>80</sup> Siehe Gleichung (1), Pruppacher (1995) Seite 1925.

Diese Gleichung gilt auch für wässrige Lösungen. Die Größe  $a_w$  ist die Aktivität von Wasser in Lösung. Sie ist definiert als der Wasserdampfpartialdruck über der Lösung zum dem über reinem Wasser. Alle Größen mit dem Index  $i$  bezeichnen Eigenschaften von der festen Phase, der Index  $s$  bezeichnet die Flüssigkeit und der Index  $a$  die Atmosphäre. Die Radien von Tropfen und Keim sind  $a_d$  und  $a_i$ .

Ein wesentliches Problem dieser Herleitung ergibt sich daraus, daß die Keime in ihrer Entstehung als ruhend angenommen werden. Tatsächlich existiert aber ein andauernder Massefluß zu und von den Clustern. Sie befinden sich nicht im Gleichgewicht mit ihrer Umgebung. Diese Tatsache wird deutlich, vergleicht man Gl. 10.61, welche die Verteilung der Anzahl von Cluster mit  $i$  Molekülen angibt, mit der in Abbildung 33 angegebenen freien Energie für die Bildung dieser Cluster. Für große Radien wird die Energie negativ, woraus sich schließen läßt, daß die Zahl größerer Cluster beliebig zunimmt. Diesen Fehler korrigiert die sog. Zeldovich- Korrektur, in der der translatorische Freiheitsgrad der Cluster mit einbezogen wird<sup>81</sup>. Jedoch können mit dieser Korrektur nicht alle Unzulänglichkeiten der Theorie beseitigt werden, wie Experimente zeigen.

Zur Berechnung der Keimbildungsenergie in wässrigen Lösungen muß Gl. 10.66 integriert werden. Das Ergebnis der Integration ist von Tabazadeh et al. (1997b) angegeben worden:

$$\Delta F_g = \frac{\sigma_{i/s} \Omega_g}{3} = \frac{16\pi\sigma_{i/s}^3}{3M_w^2} \left( \rho_i \left[ L_m \frac{T_e}{T} + \frac{1}{2} R(T + T_e) \ln a_w \right] \right)^{-2} \quad \text{Gl. 10.67}$$

Alle thermodynamischen Größen sind bei der Temperatur  $T$  zu bestimmen. Verschiedene andere Varianten sind in der Literatur zu finden<sup>82</sup>. Wir verwenden Gl. 10.67 zur Berechnung der Keimbildungsenergien (siehe auch Kap. 14.7), um sie mit den Ergebnissen aus den Messungen zu vergleichen.

### 10.3 Die homogene Nukleationsrate

Im Experiment kann nicht direkt die Bildungsenergie von Keimen vermessen werden, sondern die Rate, mit der der Phasenübergang bei einer bestimmten Übersättigung bzw. Unterkühlung einsetzt. Diese Nukleationsrate ist auf das betrachtete Volumen

---

<sup>81</sup> Siehe Pruppacher und Klett (1978)

<sup>82</sup> Vergl. auch Heymsfield et al. (1989), Jensen et al. (1991), Luo et al. (1994) und Disselkamp et al. (1996).



und Zeitintervall bezogen. Sie ist proportional zu dem Volumen, da die Wahrscheinlichkeit, daß ein Keim entsteht, mit der Anzahl der Moleküle wächst. Im allgemeinen wird davon ausgegangen, daß die Entstehung eines Keimes den Phasenübergang des Systems einleitet. Diese Annahme wird dadurch bekräftigt, daß bei dem Phasenübergang Wärme freigesetzt wird, die lokal das Entstehen anderer Keime unwahrscheinlich werden läßt. Unter dieser Annahme kann die Rate des makroskopisch beobachteten Phasenüberganges gleichgesetzt werden mit der Bildungsrate des Keimes, der Nukleationsrate  $J$ . Sie ist die Häufigkeit, mit der die Situation auftritt, daß ein schon entstandener Keim durch den Fluß von Molekülen anwächst und so den Phasenübergang des ganzen Systems einleitet. Dies läßt sich folgendermaßen ausdrücken:

$$J = \frac{N_g \Omega_g}{V} w^\downarrow \quad \text{Gl. 10.68}$$

Dabei ist  $N_g/V$  die Anzahldichte der Keime,  $\Omega_g$  die Oberfläche des Keimes und  $w^\downarrow$  der Fluß von einzelnen Molekülen zum Keim. Die Nukleationsrate wird im Falle der Kondensation bestimmt, indem die Anzahl der Keime nach Gl. 10.61 (für  $i = g$ ) berechnet und der Zeldovich- Korrekturfaktor hinzugefügt wird. Das Ergebnis lautet:

$$J = \frac{\alpha_c}{\rho_w} \left( \frac{2N_a^3 M_w \sigma_{w/v}}{\pi} \right)^{1/2} \left( \frac{p_{\text{sat},w}}{RT} \right)^2 S_{v,w} \exp[-\Delta F_g/kT] \quad \text{Gl. 10.69}$$

Der Kondensationsvorfaktor  $\alpha_c$  besitzt Werte in der Nähe von eins. Schon eine kleine Änderung der Übersättigung  $S_{v,w}$  hat große Auswirkung auf die Nukleationsrate  $J$ , da der Exponent mit  $1/S_{v,w}^2$  variiert. Erhöht sich beispielsweise  $S_{v,w}$  von 5 auf 6, steigt die Nukleationsrate bei Wasser um fünf Größenordnungen an. Mit diesem Ergebnis läßt sich durch einfache Ersetzung der Parameter auch der Phasenübergang Dampf - Eis beschreiben. Da jedoch  $\sigma_{i/v} > \sigma_{w/v}$  und damit  $\Delta F_{\text{ice}} > \Delta F_{\text{water}}$  gilt, folgt  $J_{\text{ice}} \ll J_{\text{water}}$ . Dieses Verhältnis bleibt mindestens bis herunter zu  $-100^\circ\text{C}$  bestehen, so daß das direkte Entstehen von Eiskeimen aus dem Dampf äußerst unwahrscheinlich ist. Daher entstehen Eiskeime bei dem Gefrieren von unterkühlten Tropfen.

Bei der Übertragung dieses Ergebnisses auf die Nukleation von Eiskristallen in der Flüssigkeit muß für den Fluß  $w^\downarrow$  von Molekülen zu dem Eiskeim ein anderer Ausdruck gefunden werden. Bei der Diffusion von Molekülen zum Keim werden Bindungen gebrochen, für die Anlagerung an den Keim muß sich ein Molekül umorientieren, schließlich wird eine neue Wasser - Eis Bindung geschaffen. Pruppacher und Klett (1978) geben für den Fluß  $w^\downarrow$  folgende Beziehung an:

$$w^{\downarrow} = \frac{N_c kT}{h} \exp[-\Delta F_{\text{act}}/kT] \quad \text{Gl. 10.70}$$

Dabei ist  $h$  die Planck- Konstante,  $N_c$  die Anzahl von Molekülen in Kontakt mit einer Einheits- Eisoberfläche und  $\Delta F_{\text{act}}$  die Aktivierungsenergie bei der Diffusion von Molekülen durch die Phasengrenze. Die Nukleationsrate kann nun ausgedrückt werden als:

$$J = 2N_c \left( \frac{\rho_w kT}{\rho_i h} \right) \left( \frac{\sigma_{i,w}}{kT} \right)^{1/2} \exp \left[ -\frac{\Delta F_g + \Delta F_{\text{act}}}{kT} \right] \quad \text{Gl. 10.71}$$

Alle Größen, die sich auf die feste Phase beziehen, sind mit dem Index „i“ bezeichnet, die der flüssigen Phase mit „w“. Der Vorfaktor vor dem Exponenten zeigt nur eine kleine Temperaturabhängigkeit und variiert bei Wasser nach Pruppacher und Klett (1978) zwischen  $2,7 \cdot 10^{35} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  bei  $0^\circ\text{C}$  und  $1,9 \cdot 10^{35} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  bei  $-40^\circ\text{C}$ . Diese kleinen Änderungen haben nur einen relativ geringen Einfluß auf die Nukleationsrate. Ihre Temperaturabhängigkeit wird durch den Exponenten bestimmt. Dort tritt nun neben der Keimbildungsenergie die Aktivierungsenergie hinzu. Die wesentliche Schwierigkeit in der Anwendung der Theorie zum Berechnen von Nukleationsraten liegt in der Bestimmung der beiden Energien. Im Prinzip läßt sich die Keimbildungsenergie mit Gl. 10.65 berechnen. Die dabei benötigten Größen sind noch am besten für Wasser untersucht<sup>83</sup>. Bei Gemischen aus zwei und mehr Substanzen (binäre, ternäre Gemische ) sind die Phasengrenzen für verschiedene mögliche Kristallformen zu beachten. Für die in dieser Arbeit untersuchten Schwefelsäure-Lösungen gibt es Literatur, in der die latente Schmelzwärme und die Dichten von Eis parametrisiert sind<sup>84,85</sup>. Der wichtigste Wert zur Bestimmung der Keimbildungsenergie ist die Grenzflächenspannung  $\sigma_{i/w}$ , da sie mit der dritten Potenz in die Bestimmung der Keimbildungsenergie eingeht. Kleine Fehler in der Messung dieser Größe haben große Auswirkung auf die Nukleationsrate. Eine um 30% kleinere Grenzflächenspannung bedeutet eine um 16 Größenordnungen erhöhte Nukleationsrate. Zudem gibt es noch keine Labormessungen für  $\sigma_{i/w}$  bei dem Übergang Schwefelsäure - Wasser in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration. Einen Ausweg bietet die Berechnung der Grenzflächenspannung nach der Antonoff - Regel<sup>86</sup>:

---

<sup>83</sup> Siehe Pruppacher und Klett (1978) und Pruppacher (1995)

<sup>84</sup> Siehe Tabazadeh et al. (1997c).

<sup>85</sup> Bei Luo et al. (1992) finden sich Berechnungen zu der latenten Schmelzwärme von „Sulfuric Acid Tetrahydrate“ (SAT).

<sup>86</sup> Pruppacher und Klett (1978)

$$\sigma_{\text{ice/water}} \approx \left| \sigma_{\text{water/air}} - \sigma_{\text{ice/air}} \right| \quad \text{Gl. 10.72}$$

Diese Regel könnte auch für Schwefelsäure Lösungen angewandt werden, jedoch sind die Grenzflächenspannungen in Kontakt mit Luft nur in einem beschränkten Konzentrations- und Temperaturbereich vermessen und müssen für die restlichen Bereiche extrapoliert werden. Trotz der Ungenauigkeit dieser Methode wird die Grenzflächenspannung in der Literatur meistens auf diese Weise berechnet<sup>84</sup>.

Die zweite Energie, die zur Berechnung der Nukleationsraten ermittelt werden muß, ist die Aktivierungsenergie. Sie beschreibt die Energiebarriere, die von Molekülen oder auch Clustern aufgebracht werden muß, um zum Keim zu wandern und sich dort anzulagern. Oft wird sie aus der Selbstdiffusion oder der Viskosität  $\eta$  der Flüssigkeit berechnet<sup>87</sup>. Der Diffusionsvorgang wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\eta = c \cdot \exp\left(\frac{\Delta F_D}{kT}\right) \quad \text{Gl. 10.73}$$

Die hieraus abgeleitete Diffusionsenergie  $\Delta F_D$  wird dann mit der Aktivierungsenergie gleichgesetzt<sup>84,86,87</sup>. Für Schwefelsäurelösungen werden die Viskositätsdaten von Williams und Long (1995) verwendet. Diese Messungen müssen bis zu einer Unterkühlung extrapoliert werden, bei der der Gefrierprozeß einsetzt. Pruppacher zeigt in seinem Artikel von 1995, daß bei Wasser ein solches Verfahren zu falschen Ergebnissen führt. Um die Aktivierungsenergie bei starken Unterkühlungen zu ermitteln, hat er die Nukleationsraten von allen bisherigen Messungen zusammengetragen. Dann ermittelte er die Keimbildungsenergie nach der oben beschriebenen Methode. Dabei nahm er an, daß diese Energie eine Polstelle bei  $-45^\circ\text{C}$  habe. Dann läßt sich aus der Gl. 10.71 durch Anpassung der Theorie an die Experimente die Aktivierungsenergie berechnen. Sie ist in der nächsten Abbildung als Kurve (2) markiert, die aus der Diffusionsenergie gewonnenen Werte mit (1).

---

<sup>87</sup> Pruppacher (1972)

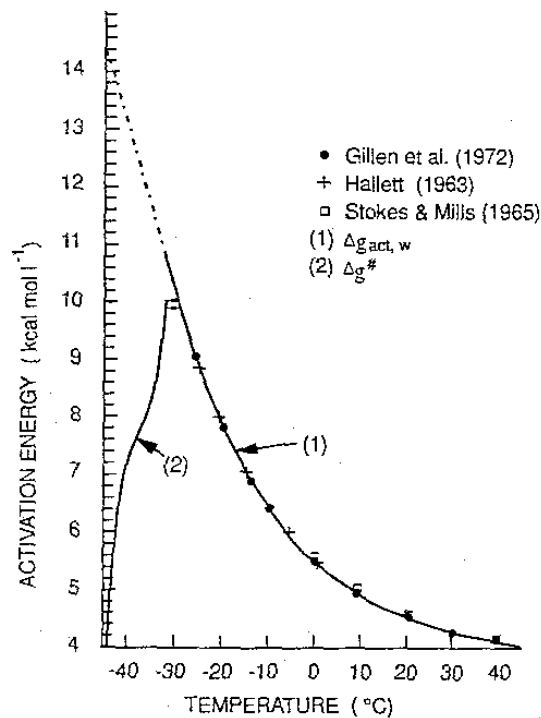


Abbildung 34: Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie. Die Werte der Kurve (1) sind aus der Viskosität abgeleitet, die Kurve (2) ist durch eine Anpassung an gemessene Nukleationsraten gewonnen<sup>88</sup>.

Wie zu ersehen ist, sinkt die Aktivierungsenergie mit sinkender Temperatur unterhalb von  $-29^{\circ}\text{C}$  (2), während die aus den Diffusionsenergien berechnete und extrapolierte Kurve (1) weiter ansteigt. Aus diesem Unterschied zwischen den Berechnungsmethoden zeigt sich, daß thermodynamische Größen bei hohen Unterkühlungen starke Abweichungen von den Extrapolationen zeigen können. Pruppacher (1995) versucht, dieses Verhalten mit der Bildung von zusammenhängenden Gebieten von Molekülen (Cluster) in der stark unterkühlten Flüssigkeit zu erklären. Mit sinkender Temperatur würde die mittlere Größe der Cluster wachsen, in denen die Bindungen zwischen den Molekülen intakt bleiben. Tatsächlich wurde eine Abnahme der aufgebrochenen Bindungen bei sinkender Temperatur in Wasser beobachtet. Daraus resultieren ein starker Anstieg der spezifischen Wärme und der Viskosität, die Dichte der unterkühlten Flüssigkeit sinkt. Erreicht die mittlere Größe der Cluster die Größe eines Keimes, muß die Flüssigkeit instantan durchgefrieren. Daher wird bei einer starken Unterkühlung eine Polstelle in den thermodynamischen Größen erwartet. Diese Temperatur wird bei Wasser mit  $-45^{\circ}\text{C} \pm 3\text{K}$  angegeben<sup>88</sup>.

<sup>88</sup> Pruppacher (1995)

Diese Überlegungen veranlassen Tabazadeh et al. (1997c), die oben vorgestellte Methode von Pruppacher (1995) zur Berechnung der Aktivierungsenergie auch für Schwefelsäure - Lösungen zu verwenden. Ein weiterer Ansatz, direkt aus Labor-messungen diese Größe zu bestimmen, wurde erstmals von Disselkamp et al. (1996) verwendet. Diese Methode wird im nächsten Abschnitt beschrieben, da mit ihrer Hilfe aus unseren Messungen die Aktivierungsenergie direkt hergeleitet werden kann.

Die Dichten von Eis und Wasser, die in den Vorfaktor zur Bestimmung der Nukleationsraten (Gl. 10.71) eingehen, sind zuverlässig parametrisiert<sup>86</sup>. Bleibt der Faktor  $N_c$ , die Anzahl der Monomere in Kontakt mit der Eis - Oberfläche. Über diesen Wert sind in der Literatur keine Angaben zu finden. Bei komplizierten Flüssigkeiten aus verschiedenen Substanzen ist seine Bestimmung schwierig. Daher wurde versucht, eine andere Formulierung für den Vorfaktor zu finden. Er ist in Arbeiten von Luo et al. (1992, 1994) und Disselkamp et al. (1996) angegeben<sup>89</sup>:

$$N_1 \frac{kT}{h} = \frac{\rho_w RT}{M_w h} \quad \text{Gl. 10.74}$$

Darin ist  $N_1$  die Anzahl der Moleküle pro Einheitsvolumen [ $1 \text{ cm}^3$ ] in der Flüssigkeit. Diese Zahl kann einfach durch die Dichte der unterkühlten Flüssigkeit und der Molmasse ausgedrückt werden. Er unterscheidet sich in einem Temperaturbereich von  $-40^\circ\text{C}$  bis  $0^\circ\text{C}$  bei Wasser nur unwesentlich von den tabellierten Werten für den Vorfaktor, die bei Pruppacher und Klett (1978) aufgeführt sind<sup>86</sup>. Damit lautet die Gleichung zur Bestimmung der Nukleationsraten:

$$J = N_1 \frac{kT}{h} \exp \left[ -\frac{\Delta F_g + \Delta F_{\text{act}}}{kT} \right] \quad \text{Gl. 10.75}$$

Diese Gleichung wird nach  $\Delta F_g$  aufgelöst, um aus den im Experiment bestimmten Nukleationsraten und Aktivierungsenergien die Keimbildungsenergie zu berechnen (siehe Kapitel 11.13).

Die nächste Abbildung stammt aus Pruppacher (1995) und zeigt die experimentellen Ergebnisse vieler Gruppen und Methoden zusammen mit der alten (1) und der revidierten Theorie (2). Zugleich ist eine theoretische Arbeit basierend auf einer molekularen Theorie von Eadie (1971) eingezeichnet, die laut Pruppacher jedoch rein zufällig gut mit den Messungen übereinstimmt<sup>90</sup>.

---

<sup>89</sup> Vergl. auch Heymsfield et al. (1989).

<sup>90</sup> Siehe Pruppacher (1995) Seite 1932.

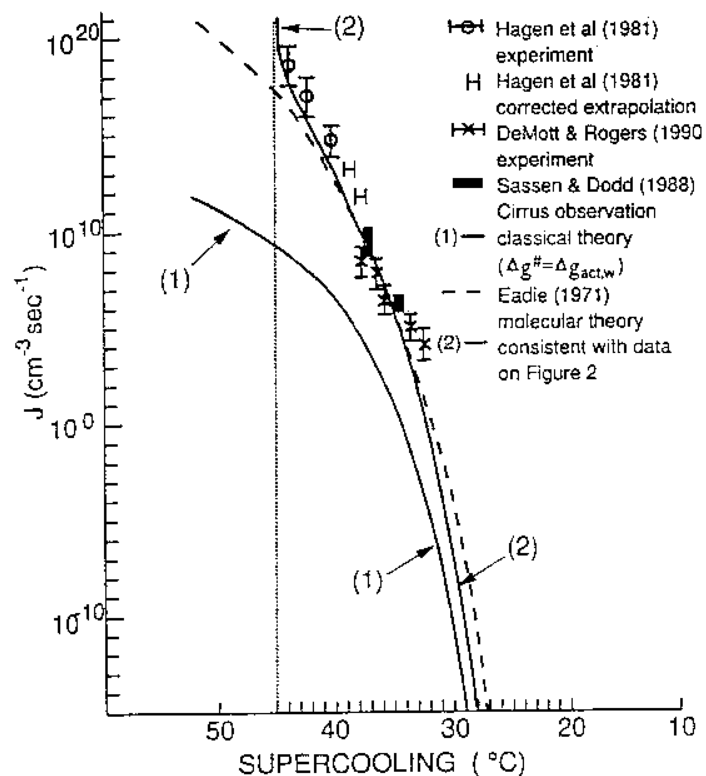


Abbildung 35: Bisherige Messungen und theoretische Ergebnisse zu der homogenen Nukleation von Wasser<sup>91</sup>.

Nach den Berechnungen läßt sich erkennen, daß die Nukleationsrate innerhalb von 10 K um 25 Größenordnungen zunimmt. Ebenso zeigt sich, daß die Abweichungen der alten Theorie (1) von den Messungen ganz beträchtlich sind und zu hohen Nukleationsraten hin zunehmen. Bei dieser Rechnung ist die Aktivierungsenergie mit Hilfe der Selbstdiffusion von Wassermolekülen berechnet worden<sup>92</sup>. Fast alle Berechnungen von Nukleationsraten bei Säurelösungen sind nach diesem Prinzip durchgeführt. Daher sind auch in diesen Arbeiten ähnliche Fehler bei der Bestimmung der Nukleationsrate anzunehmen.

## 10.4 Die heterogene Nukleation

Bei der heterogenen Nukleation ist der kritische Keim schon durch ein festes (gegebenenfalls auch kristallines) benetzbares Aerosolpartikel ausreichender Größe gegeben. Bei der Kondensation werden die Partikel dank der polaren Eigenschaft des

<sup>91</sup> Siehe Pruppacher (1995) Seite 1927.

<sup>92</sup> Siehe Pruppacher (1972).

Wassers fast spontan mit einem Wasserfilm überzogen. Besitzt das Aerosolpartikel einen Radius von  $1\ \mu\text{m}$ , so genügt eine Übersättigung von 0,1%, damit der Keim zum Tropfen anwachsen kann<sup>93</sup>. Eine Keimentstehung durch Dichtefluktuationen, bei der die homogene Nukleation erst bei einer vielfach höheren Übersättigung einsetzt, wird dadurch unnötig. Da in der Atmosphäre genügend feste Aerosolpartikel vorhanden sind, findet die Kondensation dort zum größten Teil heterogen statt. Bei dem Gefrierprozeß in unterkühlten Tropfen kann auch eine heterogene Nukleation einsetzen, ist ein geeignetes Aerosolpartikel vorhanden. Als Voraussetzung muß das Partikel größer sein als ein kritischer Keim, der durch homogene Nukleation entsteht. Wie unsere Messungen der Eisbildung in unterkühlten Tropfen zeigen (vergl. Kap. 12.6), beträgt der Radius  $r$  des Eiskeimes rund 1,5 nm. Die Möglichkeit verschiedener Partikel, als Eiskeim zu wirken, steigt bis  $r = 0,1\ \mu\text{m}$  mit der Größe stark an<sup>94</sup>. Eine weitere Beschränkung findet sich in der Oberflächenbeschaffenheit des Partikels und seiner chemischen Struktur, da die kristalline Phase sich auf der Oberfläche bilden muß. So ist ein kleiner Eiskristall, wie wir ihn in unseren Studien zur heterogenen Nukleation verwenden, ideal geeignet, die Eisbildung in säurearmen Tropfen zu induzieren (vergl. Kapitel 15.4), bei denen sich Eis als kristalline Phase bilden kann. Die verschiedenartigen Eigenschaften von Aerosolpartikeln sind zu komplex, um in eine Theorie der heterogenen Nukleation eingehen zu können. Daher beschränkt man sich auf einfache Modelle, die den heterogenen Keim darstellen sollen. Zwei Hypothesen können dabei den Gefrierprozeß beschreiben: Die statistische Hypothese geht davon aus, daß die Verunreinigungen in dem Tropfen zwar die Keimbildung fördern, aber dennoch Dichtefluktuationen für das Keimwachstum notwendig sind. Nach dieser Theorie sollte sich in den Experimenten eine gleiche statistische Verteilung der gefrorenen Tropfen bei bestimmter Temperatur zeigen wie bei der homogenen Nukleation. Dagegen führt eine andere Hypothese das Gefrieren alleine auf die Gefriereigenschaften der heterogenen Keime zurück. Aus dieser Annahme folgt, daß die Anzahl der unterkühlten Tropfen mit festen Aerosolpartikeln nicht von der Zeit abhängt, sondern nur von der Temperatur. In verschiedenen Experimenten zeigt sich, daß der heterogene Gefrierprozeß nur mit einer Mischung aus beiden Hypothesen erklärt werden kann. Aus diesen Schwierigkeiten der Theorie zeigt sich, daß eine Berechnung der heterogenen Nukleation nur qualitativ erfolgen kann. Es läßt sich aber sagen, daß die heterogene Nukleationsrate stark anhängig ist von den chemischen und strukturellen Oberflächeneigenschaften des Aerosolpartikels, von

---

<sup>93</sup> Roedel (1992)

seiner Größe und der Größe des Tropfens, in dem die heterogene Nukleation stattfindet<sup>94</sup>.

---

<sup>94</sup> Eine gute Beschreibung der heterogenen Nukleation findet sich in Pruppacher und Klett (1978).