

Kapitel 7

Diskussion der Messergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die mittlere Unterkühlung der Alkane mit Kettenlängen von 14 bis 17 Kohlenstoffatomen bestimmt. Zusätzlich wurden bei Alkanen mit den Kettenlängen von 15 und 17 Kohlenstoffatomen Nukleationsraten gemessen. Die zeitliche Abhängigkeit der beobachteten Gefrierereignisse lässt Rückschlüsse auf den Nukleationsmechanismus zu.

Der oben genannte Kettenlängenbereich wurde gewählt, da erstens bei $n = 15$ der Übergang zum Gefrieren an der Oberfläche beobachtet wurde, und zweitens die Unterkühlung im Vergleich zu allen anderen Kettenlängen in diesem Bereich ein Minimum aufweist. Die nachfolgende Tabelle soll einen Überblick über den bisherigen Stand des Wissens über diese Alkane in Bezug auf ihr Gefrierverhalten geben:

n	T_m	Stabile feste Phasen	Phase, in die die Nukleation erfolgt	Unterschiedliche Unterkühlung zw. Luft u. Emulsionen	Oberflächenschicht beobachtet
14	5.3	T	T	Ja	Nein
15	10.1	R,O	R	Ja	Ja
16	17.9	T	T (R?)	Ja	Ja
17	21.8	R,O	R	Ja	Ja

Tabelle 7.1: Überblick über bisher gemessene Daten über das Gefrierverhalten der hier besprochenen Alkane. Die Daten sind aus Referenzen [49, 48, 1] entnommen worden. T: Triklinische Phase, R: Rotatorphase, O: Orthorhombische Phase.

7.1 Unterkühlungen

7.1.1 Kühl-Heizzyklen

Zur Ermittlung der Unterkühlung wurden im Schnitt ca. 10 Tropfen aus Alkanen einer einheitlichen Kettenlänge hintereinander eingeschossen. Mit dem Programm *viewmiescattering* wurden Temperatur, Gleichspannung, Druck, Tropfengröße und die aufsummierten Intensitäten beider ROI's aufgezeichnet. Über die Intensität des depolarisierten Streulichtes wurden die Phasenumwandlungen des Tropfens in einem Kühl-Heizzyklus (Siehe Abschnitt 6.2) untersucht. Die Einschusstemperatur lag kurz oberhalb des jeweiligen Schmelzpunktes.

Abbildung 7.1 zeigt einen typischen Kühl-Heizzyklus für $C_{17}H_{36}$. Der Tropfen wurde bei $T = 22\text{ °C}$ eingeschossen. Die Kühlrate betrug in diesem Fall 0.48 °C/min . Bei $T = 11.7\text{ °C}$, das entspricht einer Unterkühlung von 11.1 °C^1 , machte die Intensität des depolarisierten Lichtes einen deutlichen Sprung. Der Tropfen wurde fest.

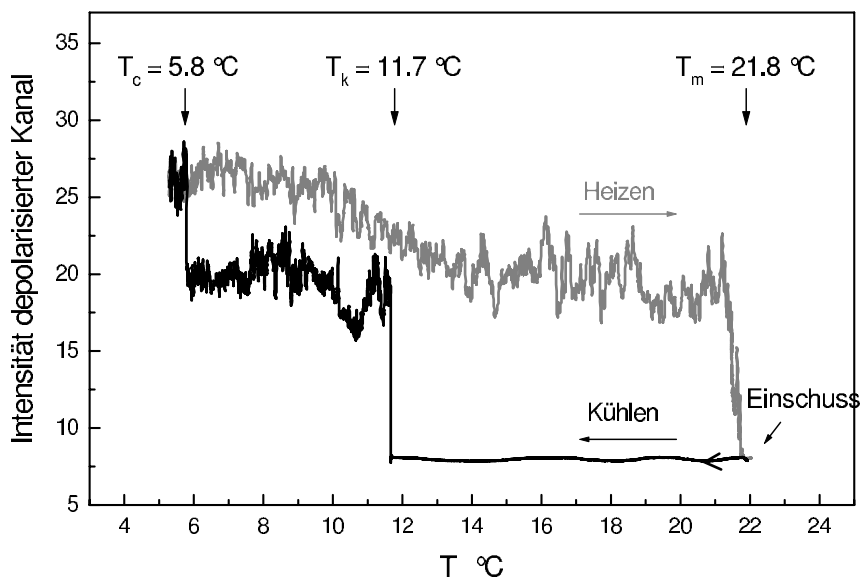


Abbildung 7.1: Intensität des depolarisierten Lichtes als Funktion der Temperatur bei einem Kühl- Heizzyklus von $C_{17}H_{36}$.

¹Diese Unterkühlung ist sehr hoch im Vergleich zur gemittelten Unterkühlung von 7.9 °C (siehe Tabelle 7.1.2). Alle anderen Tropfen dieser Messreihe gefroren bei höheren Temperaturen.

Bei Fortführung der Abkühlprozedur wurde bei $T = 5.8 \text{ }^\circ\text{C}$ ein weiterer Anstieg der Intensität im depolarisierten Kanal sichtbar. Hier muss offensichtlich ein zweiter Phasenübergang stattgefunden haben. Dies lässt sich dadurch erklären, dass der Tropfen zuerst in die Rotatorphase kristallisierte und erst bei noch tieferen Temperaturen in die orthorhombische Kristallform übergang. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist dieser Übergang schon bei $T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ zu erwarten. Auch die feste Rotatorphase kann demnach in unserem Experiment unterkühlt werden. Beim Aufwärmen zeigte sich dann auch erwartungsgemäß bei $T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ein Abfall der Intensität, der bei ca. $T = 14 \text{ }^\circ\text{C}$ ein Plateau erreicht. Die Intensität dieses Plateaus entsprach genau der Intensität der ersten festen Phase im Abkühlprozess. Diese Beobachtungen beim Erwärmen sind weitere Indizien dafür, dass es sich bei dem beobachteten Phasenübergang um die Umwandlung aus der Rotatorphase in die orthorhombische Phase und umgekehrt handelt. Wie nach dem Phasendiagramm zu erwarten, schmolz der Tropfen bei $T = 21.8 \text{ }^\circ\text{C}$ wieder.

Ein exemplarischer Kühl-Heizzyklus für $C_{16}H_{34}$ ist in Abbildung 7.2 gezeigt. Auch hier ist der erste Phasenübergang von flüssig nach fest ca. $\Delta T = 8 \text{ }^\circ\text{C}$ unterkühlt.

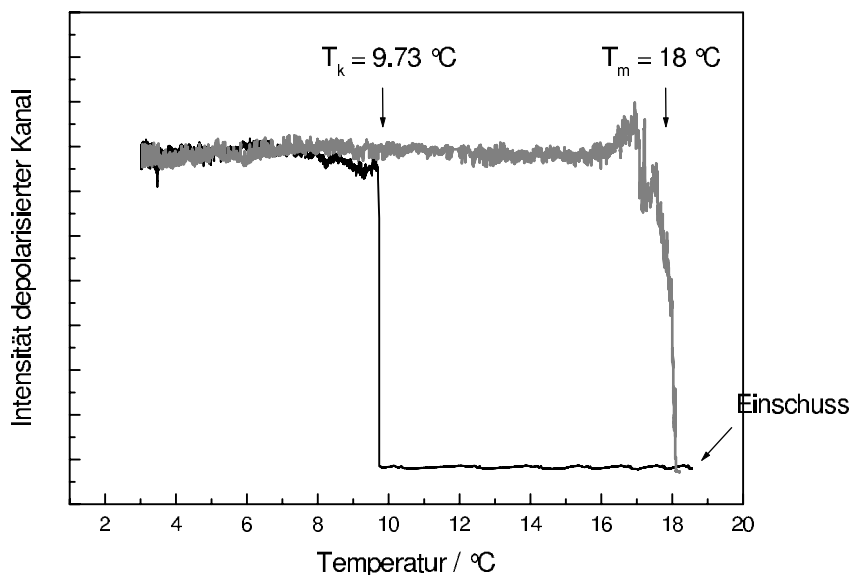


Abbildung 7.2: Intensität des depolarisierten Lichtes als Funktion der Temperatur bei einem Kühl- Heizzyklus von $C_{16}H_{34}$.

Weiteres Abkühlen zeigte allerdings keine weiteren fest-fest Phasenübergänge. Wir nehmen deshalb an, dass der Tropfen bei dieser Kettenlänge direkt in die triklinische Phase kristallisiert.

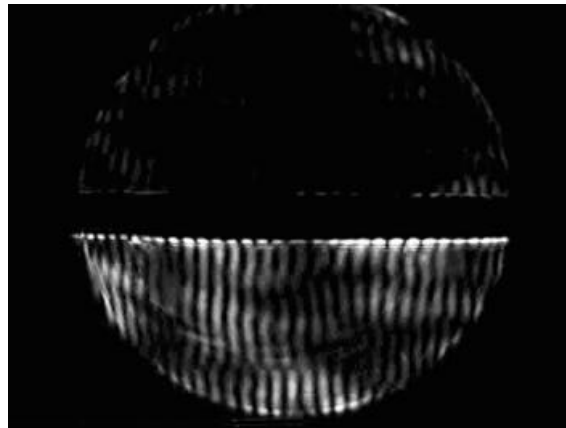


Abbildung 7.3: Störungen im Streubild kurz vor dem Durchgefrieren eines $C_{15}H_{32}$ Tropfens.

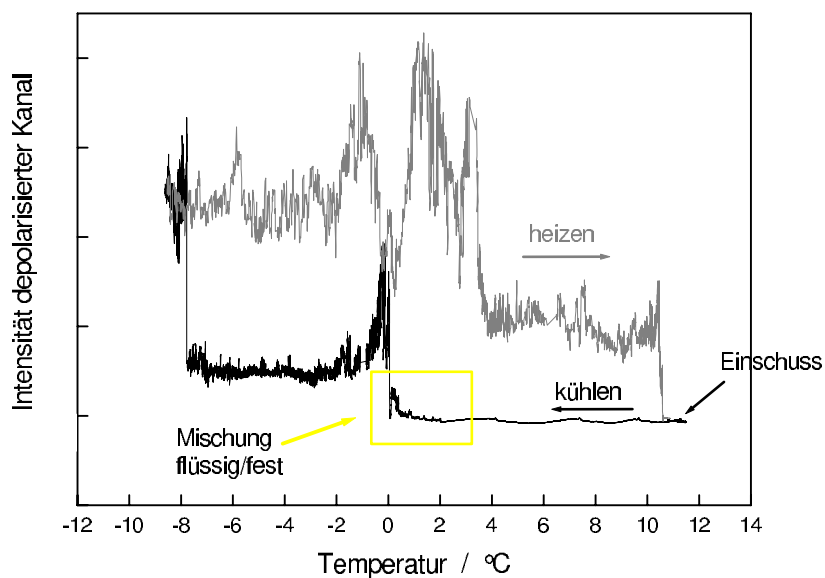


Abbildung 7.4: Intensität des depolarisierten Lichtes als Funktion der Temperatur bei einem Kühl- Heizzyklus von $C_{15}H_{32}$.

$C_{15}H_{32}$ zeigte, wie auch $C_{17}H_{36}$, beim Abkühlen zwei Phasentübergänge, die jeweils mit der Rotator- und der orthorhombischen Phase identifiziert werden können. Bei dieser Kettenlänge trat aber eine Besonderheit auf. Kurz vor dem Gefrieren wurden Störungen im Mie-Streubild sichtbar (Abbildung 7.3). Die Intensität im depolarisierten Kanal stieg leicht an, wie in Abbildung 7.4 zwischen 2 °C und 0 °C zu sehen ist. Diese Störungen sind nach der Theorie dann zu beobachten, wenn der Tropfen seine Homogenität verliert. Wir vermuten deshalb, dass in diesem Bereich eine Mischung aus fester und flüssiger Phase im Tropfen vorlag. Dieser Effekt wird in Abschnitt 7.3 noch weiter diskutiert.

7.1.2 Unterkühlungen im Vergleich

Als Unterkühlung ΔT wurde im folgenden immer die Differenz zwischen der Schmelztemperatur T_m und dem ersten im Experiment beobachteten Phasenübergang bei T_k genommen. Im Gegensatz zu den Schmelztemperaturen, die für Tropfen einer Kettenlänge bei einer reproduzierbaren Temperatur auftraten, zeigten die Gefriertemperaturen eine starke Varianz von durchschnittlich 1.4 °C. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da das Gefrieren ein statistischer Prozess ist und eine scharfe Unterkühlung somit gar nicht definiert ist. Dennoch geben wir hier in Abbildung 7.5 die durchschnittlichen Unterkühlungen an, um zu zeigen in welchem Temperaturbereich sie im Vergleich zu den Emulsions- und Bulkmessungen stehen.

Wie in Abbildung 7.5 zu sehen ist, zeigten die levitierten Tropfen eine wesentlich höhere Unterkühlung, als vergleichsweise die Bulk-Experimente, obwohl bei beiden Experimenten eine Alkan/Luft-Grenzfläche existierte. Es ist aber auch zu sehen, dass die Unterkühlungen nicht die Werte der Emulsionsmessungen erreichen. Eine Auflistung aller Schmelz- und Kristallisationstemperaturen, die von uns und anderen gemessen wurden, ist in Tabelle 7.1.2 zu sehen.

Aber wie aussagekräftig ist so ein reiner Vergleich von Unterkühlungen? Immerhin hat man es hier mit unterschiedlichen Experimenten, Abkühlraten und Volumina zu tun. Zu klären bleibt weiterhin, ob die levitierten Alkantropfen an der Oberfläche wie die Bulkproben nukleieren, oder im Volumen wie die Tropfen in der Emulsion. Um genauere Aussagen machen zu können, ist es notwendig, die Nukleationsrate in Abhängigkeit von der Temperatur zu kennen. Messungen dazu wurden mit $C_{17}H_{36}$ und $C_{15}H_{32}$ durchgeführt.

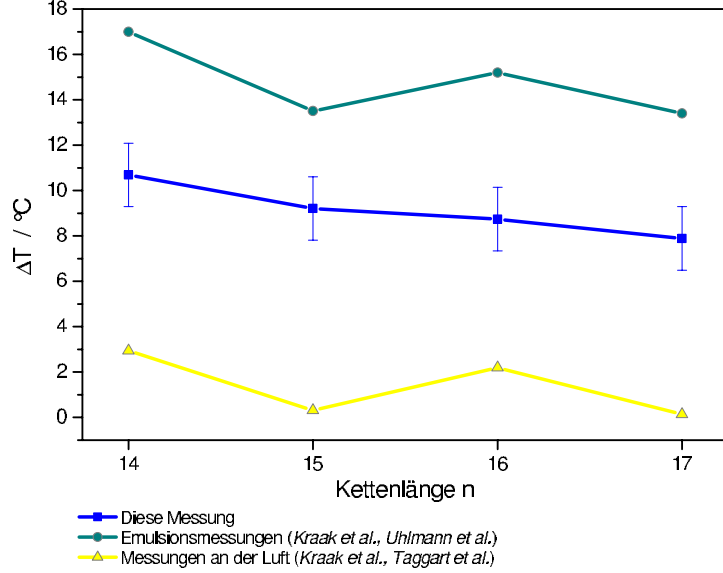


Abbildung 7.5: Unterkühlungen

n	T_m	T_{or}	T_l	T_k	T_c	ΔT_{tr}	ΔT_b	ΔT_{ems}
14	5.3			-5.4		10.7	2.94 ¹	17.0 ⁴
15	10.1	-5	11.2	0.9	-8.0	9.2	0.31 ¹ /0.05 ²	13.5 ³
16	17.9		19.9	9.2		8.7	2.20 ¹ /1.85 ²	15.2 ³ /14.6 ⁴
17	21.8	10	23.8	13.9	6.1	7.9	0.13 ¹ /0.03 ²	13.4 ² /13.6 ⁴

Tabelle 7.2: Temperaturen der Phasenübergänge aller in dieser Arbeit besprochenen Alkane in °C. T_m ist die Schmelztemperatur, T_{or} ist die Temperatur des Überganges der Rotator- in die orthorhombische Phase (ref. [41]). T_l ist die Temperatur, bei der sich die feste Oberflächenschicht bildet (ref. [1]). T_k und T_c sind die Temperaturen der Phasenübergänge flüssig/Rotator und Rotator/Orthorhombisch, die in dieser Arbeit beobachtet wurden. ΔT_{tr} , ΔT_b und ΔT_{ems} sind die erreichten mittleren Unterkühlungen aus dieser Arbeit, den Bulk Experimenten und den Messungen in Emulsionen (¹ ref. [50], ² ref. [49], ³ ref. [48], ⁴ ref. [76]).

7.2 Ergebnisse $C_{17}H_{36}$

7.2.1 Bestimmung der Nukleationsraten

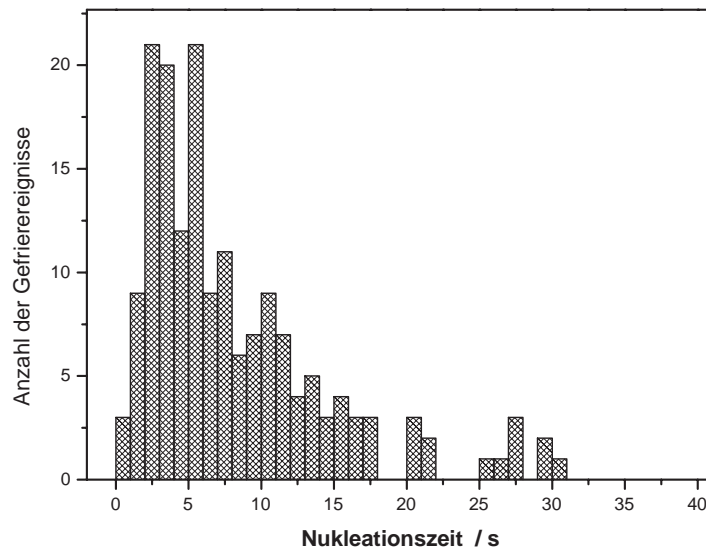


Abbildung 7.6: Absolute Anzahl der Gefrierereignisse für $C_{17}H_{36}$ Tropfen pro Zeitintervall bei $T = 12.6 \text{ °C}$.

Zur Bestimmung der Nukleationsrate wurde $\ln(N_u/N_0)$ gegen die sortierten Produkte aus Volumen und Nukleationszeit aufgetragen. Ein typisches Beispiel für eine solche Bestimmung ist in den Abbildungen 7.6 und 7.7 gegeben. Es handelt sich hierbei um die Messreihe bei $T = 12.6 \text{ °C}$. Die Bestimmung der Nukleationsraten bei anderen Temperaturen verlief analog.

Abbildung 7.6 zeigt die absolute Anzahl der Tropfen, die in einem bestimmten Zeitintervall gefroren sind. In Abbildung 7.7 wurden die logarithmierten Gefrierereignisse nach steigenden Produkten von Vt sortiert. Der Verlauf dieser Graphik wird sehr gut durch eine Gerade wiedergegeben. V scheint demnach nicht zeitabhängig zu sein. Die Messungen bei anderen Temperaturen zeigten einen ähnlichen Verlauf. So konnte in allen Fällen die Nukleationsrate aus dem negativen Anstieg der Gerade gewonnen werden.

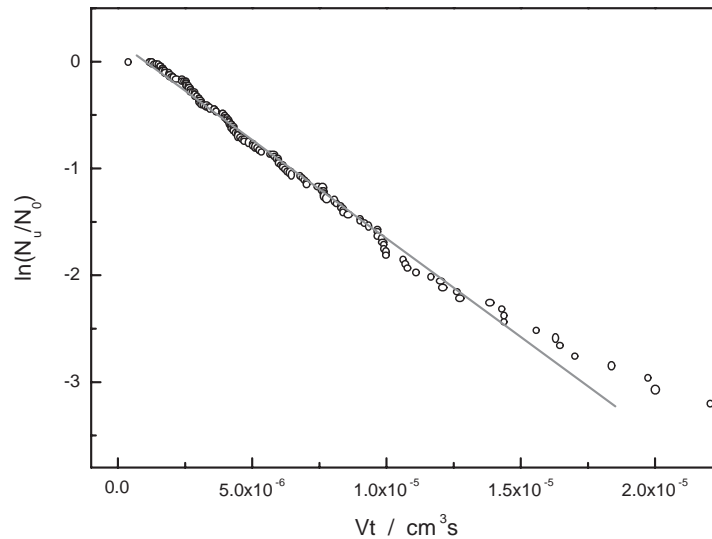


Abbildung 7.7: Auftragung von $\ln(N_u/N_0)$ für $C_{17}H_{36}$ sortiert nach Vt bei $T = 12.6\text{ °C}$.

7.2.2 Nukleation und Oberflächenladung

Um einen möglichen Einfluss der Oberflächenladung auf die Nukleation zu erkennen, haben wir die Verteilung der Nukleationszeiten aus Abbildung 7.6 noch verschiedenen Ladungsdichten zugeordnet. Die Ladungen wurden hierbei aus der angelegten Gleichspannung und dem jeweiligen Tropfendurchmesser nach Gleichung 2.14 individuell für jeden Tropfen berechnet. Wie in Abbildung 7.8 zu sehen, ist innerhalb von Ladungsdichten mit $-5 \cdot 10^{-6} < q < -8 \cdot 10^{-6} \text{ C/m}^2$ keinerlei Abhängigkeit der Gefrierwahrscheinlichkeit von der Ladung zu sehen.

7.2.3 Temperaturabhängigkeit der Nukleationsrate

Die Nukleationsraten in Abhängigkeit von der Unterkühlung sind in Abbildung 7.9 zu sehen. Wie zu erwarten steigt die Nukleationsrate mit zunehmender Unterkühlung. Der Verlauf wird sehr gut durch die Funktion: $\ln(J) = a \cdot \Delta T$ beschrieben. Durch Anpassung des Vorfaktors a an die Daten kann nun die Nukleationsrate bei jeder beliebigen Temperatur bestimmt werden.

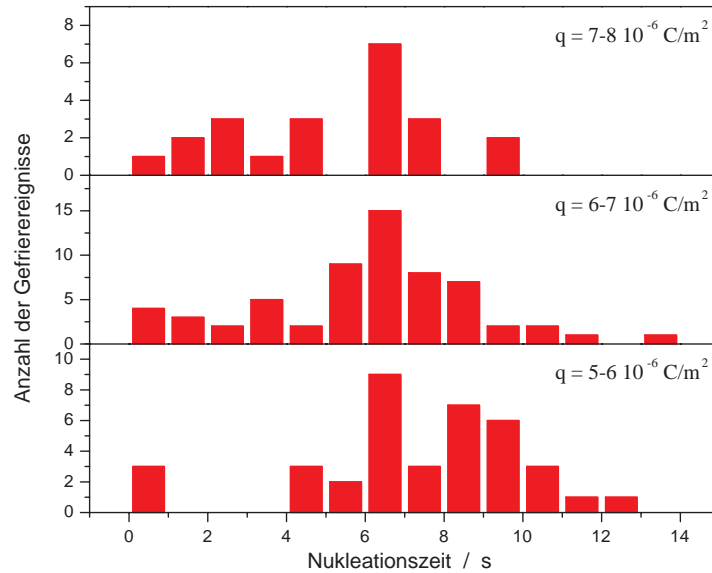


Abbildung 7.8: Absolute Anzahl der Gefrierereignisse für $C_{17}H_{36}$ Tropfen pro Zeitintervall bei $T = 12.6 \text{ }^\circ\text{C}$ unterteilt nach ihrer Ladungsdichte.

Die Temperaturabhängigkeit der Nukleationsrate ergab sich für $C_{17}H_{36}$ zu²:

$$\frac{d \ln J}{dT} = 3.6 \text{ K}^{-1}. \quad (7.1)$$

Gleichung 7.1 macht es nun auch möglich, unsere Tropfenexperimente mit den Emulsionsmessungen zu vergleichen. Da in letzteren keine Nukleationsraten angegeben sind, wird im folgenden davon ausgegangen, dass bei den dort aufgeführten Unterkühlungen die gleiche Gefrierwahrscheinlichkeit vorhanden war, wie bei unseren Tropfen. Dann müsste für beide Messungen im Vergleich gelten:

$$J_1(\Delta T_1)V_1 = J_2(\Delta T_2)V_2. \quad (7.2)$$

Mit Gleichung 7.1 wird daraus:

²Das ist eine relativ schwache Temperaturabhängigkeit. Im Vergleich dazu wurde für Wasser $\frac{d \ln J}{dT} = 4.6 \text{ K}^{-1}$ [9] gemessen.

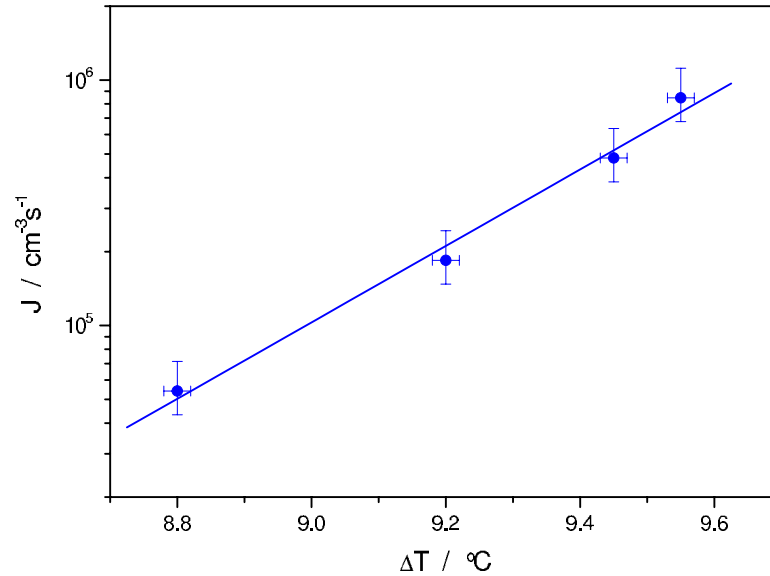


Abbildung 7.9: Nukleationsraten für $C_{17}H_{36}$ -Tropfen in Abhängigkeit von der Unterkühlung

$$\ln(V_2/V_1) = -3.6 K^{-1} \Delta T_{1 \rightarrow 2}. \quad (7.3)$$

$\Delta T_{1 \rightarrow 2}$ ist hierbei die Differenz der Unterkühlungen zwischen den beiden Experimenten 1 und 2. Mit dieser Formel ist es nun möglich unterschiedliche Unterkühlungen zu vergleichen, wenn man die jeweiligen Volumina kennt. Die so gewonnene Eichfunktion, die einem bestimmten Probenvolumen eine bestimmte Unterkühlungstemperatur zuordnet, ist in Abbildung 7.10 zu sehen.

Als durchschnittliche Tropfengröße in den Emulsionsmessungen wird von Kraack et al. $d = 4 \mu m$ angegeben. Der mittlere Durchmesser unserer Tropfen hingegen betrug $d = 60 \mu m$.³ Dieser Größenunterschied würde nach Gleichung 7.3 einen Temperaturunterschied von $2.3 \text{ }^\circ C$ zwischen den beiden Messungen bewirken. Wir beobachten allerdings einen Temperaturunterschied von $4.3 \text{ }^\circ C$. Die größere Unterkühlung in den Emulsionen ist daher nicht allein auf den kleineren Tropfendurchmesser zurückzuführen.

³Dieser Mittelwert bezieht sich auf die Messreihe bei $T = 12.6 \text{ }^\circ C$.

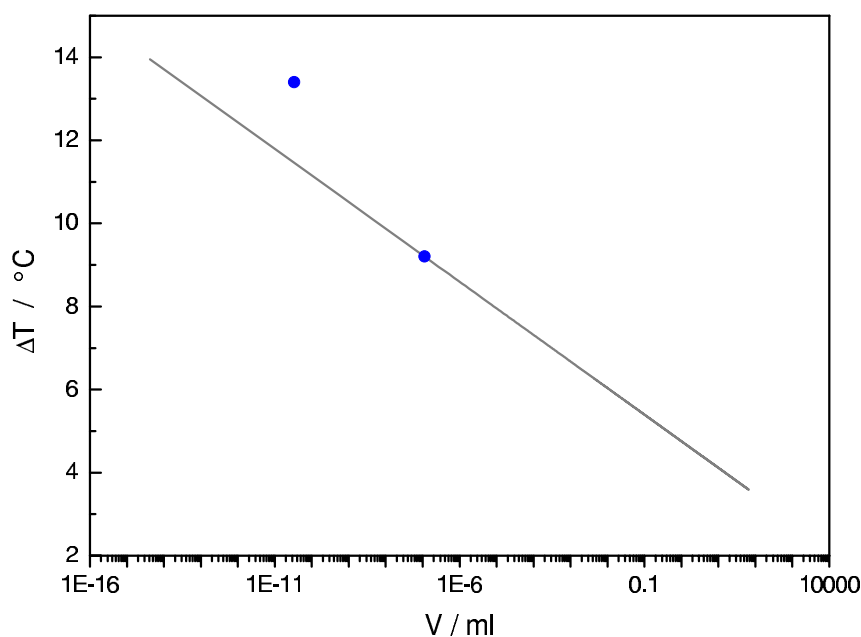


Abbildung 7.10: Unterkühlungstemperaturen für $C_{17}H_{36}$ Tropfen in Abhängigkeit vom Probenvolumen. Kreise: Gemessene Unterkühlung aus dieser Arbeit und den Emulsionsmessungen aus Referenz [49]

7.2.4 Nukleationsmechanismen

Der Temperaturunterschied zwischen den Tropfen- und Emulsionsmessungen legt die Vermutung nahe, dass wir es in unserem Experiment vielleicht nicht mit einer Nukleation im Inneren des Tropfens, sondern mit einer Nukleation an der Tropfenoberfläche zu tun haben. Bei der Bestimmung der Nukleationsrate macht dies einen großen Unterschied. Wie in den Abschnitten 5.5.2 und 5.5.3 besprochen, können nun nicht mehr alle Moleküle innerhalb des Tropfens Zentrum eines Keimes werden, sondern nur noch der Bruchteil, der sich direkt an der Oberfläche befindet. Das Volumen, dass wir in unsere Vt -Auftragung einsetzen, schrumpft damit auf das Volumen der ersten Oberflächenschicht zusammen. V_{ob} berechnet sich somit aus: $V_{ob} = \text{Tropfenoberfläche} \cdot \text{Länge eines Moleküls}$. Die Länge l_0 des jeweiligen Alkanmoleküls wird berechnet aus $l_0 = 1.27\text{\AA} \cdot n$. Da das Oberflächenvolumen im Durchschnitt um 5 Größenordnungen kleiner ist als das Volumen des gesamten Tropfens, ist die Oberflächennukleationsrate dementsprechend 5 Größenordnungen höher als die Volumennukleationsrate. Eine Auflistung beider Nukleationsraten in

Abhängigkeit von der Temperatur ist in Tabelle 7.3 zu sehen.

		Volumen	Oberfläche
T_k	ΔT	J_{vol}	J_{ob}
°C	°C	$10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	$10^{10} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
13.0	8.8	0.54	0.20
12.6	9.2	1.84	0.70
12.35	9.45	4.81	1.63
12.25	9.55	8.47	2.08

Tabelle 7.3: Nukleationsraten für $C_{17}H_{36}$ in Abhängigkeit der Temperatur

Unsere Beobachtungsgrösse ist die Nukleationszeit und damit die Gefrierwahrscheinlichkeit. Diese ist aber eine Funktion des Produktes JV . Es ist somit aus dem Experiment direkt nicht zu erkennen, ob es sich um Volumennukleation oder Oberflächen nukleation handelt. Um das zu entscheiden, müssen noch weitere Indizien gesammelt werden. Eine Möglichkeit besteht darin, aus den Nukleationsraten die Grenzflächenenergien des festen Keimes zu berechnen. Diese Größen sind unabhängig von der Art der Messung. Emulsions- und Tropfenmessungen müssten somit gleiche Werte ergeben.

7.2.5 Bestimmung der Keimbildungsenergien

Um die Grenzflächenenergien berechnen zu können, benötigt man zunächst den Wert der Keimbildungsenergie ΔG_g . Diese kann aus den Nukleationsraten J nach Gleichung 5.20 aus Kapitel 5.1

$$J(T) = \frac{N_e k T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_g(T) + \Delta G_{act}}{k T}\right) \quad (7.4)$$

bestimmt werden, wenn die Diffusionsaktivierungsenergie ΔG_{act} bekannt ist. Letztere wird mit Hilfe von Gleichung 5.13 berechnet:

$$\Delta G_{act}(T) = -k \frac{\partial \ln(\eta/T)}{\partial (1/T)}. \quad (7.5)$$

Die dafür notwendige Kenntnis über die Temperaturabhängigkeit der Viskosität ist dem Buch von Reid et al. [77] entnommen. Sie beträgt [78]:

$$\ln(\eta) = A + B/T. \quad (7.6)$$

Für $C_{17}H_{36}$ wurden die Parameter $A = -4.642$ und $B = 1.745 \cdot 10^3 K$ angegeben. So ergibt sich ein Wert für die Diffusionsaktivierungsenergie von $\Delta G_{act} = 16.9 kJ/mol$. Bei starken Unterkühlungen erhält man mit dieser Berechnung im Zweifelsfall etwas zu hohe Werte [61]. In diesem Experiment beträgt die mittlere Unterkühlung allerdings lediglich $7.9 \text{ }^\circ\text{C}$. Die tatsächliche Abweichung zwischen ΔG_{act} und dem Wert, der aus Gleichung 5.13 erhalten wird, dürfte somit nicht allzu groß sein. Da in Gleichung 5.20 die Summe der beiden Energien steht, erhält man auf diesem Weg etwas zu kleine Werte für ΔG_g . Die nachfolgend bestimmten Keimbildungsenergien stellen deshalb lediglich eine untere Grenze dar. Auch hier muss selbstverständlich ein Unterschied zwischen Volumennukleation und Oberflächennukleation gemacht werden. Tabelle 7.2.5 zeigt die Werte für beide Nukleationsmechanismen. N_e wurde aus der Dichte $\rho = 0.779 g/cm^3$ von $C_{17}H_{36}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt.

		Volumen	Oberfläche
T_k	ΔT	ΔF_g	ΔF_g
$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{C}$	KJ/mol	KJ/mol
13.0	8.8	144.0	119.0
12.6	9.2	140.9	115.9
12.35	9.45	138.5	113.7
12.25	9.55	137.1	113.1

Tabelle 7.4: Keimbildungsenergien von $C_{17}H_{36}$ in Abhängigkeit der Temperatur

Die Keimbildungsenergien nehmen in beiden Fällen mit zunehmender Unterkühlung leicht ab, wie theoretisch erwartet. Das untersuchte Temperaturintervall beträgt allerdings nur $0.75 \text{ }^\circ\text{C}$, der Einfluss auf die Keimbildungsenergie ist demnach nur sehr gering. Ein weitaus größerer Unterschied besteht zwischen den Keimbildungsenergien der Volumen- und der Oberflächennukleation. Wie anzunehmen war, ist we-

sentlich weniger Energie nötig, den Gefrierprozess an der Oberfläche in Gang zu setzen, als wenn die Probe aus sich heraus kristallisieren muss. Für ΔG_g sind keine Vergleichswerte aus anderen Messungen bekannt.

7.2.6 Bestimmung der Grenzflächenenergie

Für die Grenzflächenenergien σ_e und σ_s gibt es einige Vergleichswerte in der Literatur. Die Keimbildungsenergie ist eine Funktion von beiden σ -Werten. Eine gleichzeitige Bestimmung ist deshalb nicht möglich. In der Regel wird entweder der Wert der Endflächen σ_e oder der der Seitenflächen σ_s aus der Literatur übernommen und der jeweils andere Wert aus der Messung bestimmt.

In Kapitel 5.1 sind je nach Nukleationsmechanismus verschiedene Gleichungen für die Abhängigkeit der Keimbildungsenergie von den Grenzflächenenergien gezeigt worden. Für den Fall der Volumennukleation ist der Zusammenhang zwischen ΔG_g und σ in Gleichung 5.10 gegeben:

$$\Delta G_g = \frac{\pi l_n^2 \sigma_s^2}{\Delta S \Delta T l_n - 2\sigma_e}. \quad (7.7)$$

σ_s kann mit den Werten für $\Delta S = 0.505 \text{ J/Kcm}^3$, $\sigma_e = 1.09 \text{ mN/m}$ und $l_n = 1.27 \text{ \AA} \cdot n$ aus Referenz [55] berechnet werden.

Im Falle der Oberflächennukleation müssen, wie in Abschnitt 5.5 besprochen, zwei Fälle unterschieden werden: Zum einen kann der Keim direkt an der Grenzfläche zur Luft entstehen, zum anderen wird er unterhalb einer geschlossenen Oberfläche gebildet. Im ersten Fall gilt Gleichung 5.27:

$$\Delta G_g = \frac{\pi l_n^2 \sigma_s^2}{\Delta S \Delta T l_n - (\sigma_e + \sigma_{e,v} - \sigma_{l,v})}. \quad (7.8)$$

Für $\sigma_{l,v}$ wird die Oberflächenspannung von flüssigem $C_{17}H_{36}$ eingesetzt. Diese beträgt 30 mN/m . Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung ist für die flüssige Phase sehr gering und kann somit vernachlässigt werden. Die Grenzflächenenergie der festen Monolage ist nach Referenz [1] allerdings durchaus temperaturabhängig. Die Differenz zwischen flüssiger und fester Phase kann nach Wu et al. bestimmt werden über folgenden linearen Fit (siehe Abschnitt 4.3.1):

$$\sigma_{l,v} - \sigma_{e,v} = (0.02 + 0.051 \cdot n) \cdot (T_f - T) \text{ mN/m}. \quad (7.9)$$

Existiert bereits eine feste Monolage, lässt sich die Keimbildungsenergie aus Gleichung 5.29 berechnen:

$$\Delta G_g = \frac{\pi l_n \sigma_s^2}{\Delta S \Delta T}. \quad (7.10)$$

In dieser Gleichung ist ΔG_g nur noch von σ_s abhängig.

Die für alle drei Nukleationsmechanismen berechneten Werte von σ_s sind in Tabelle 7.5 zusammengefasst.

$\Delta T / ^\circ\text{C}$	$\sigma_s / \text{mN/m}$		
	Volumen	Oberfläche	
		Luft	Monolage
8.8	11.0	15.6	11.4
9.2	11.2	15.8	11.5
9.45	11.3	15.8	11.5
9.55	11.3	15.9	11.6

Tabelle 7.5: Grenzflächenenergien der Molekül-Seitenflächen von $C_{17}H_{36}$ in Abhängigkeit der Temperatur im Falle der Volumennukleation und der Oberflächennukleation .

In der Literatur wird für σ_s ein Wert von $\sigma_s = 11.8 \text{ mN/m}$ [49, 79] angegeben. Dieser Wert wurde allerdings für die kristalline Phase bestimmt. Die Grenzflächenenergie der Rotatorphase ist im Zweifelsfall eher kleiner als der hier angegebene Wert. Die von uns bestimmten Werte für σ_s im Falle der Oberflächennukleation an der Grenzfläche zur Luft ergeben im Vergleich dazu zu hohe Werte. Anders ausgedrückt heißt das, dass bei diesem Nukleationsmechanismus die gemessene Unterkühlung nur erreicht werden kann, wenn die Grenzflächenenergie sehr viel höher wäre, als bisher in der Literatur angenommen. Davon ist allerdings nicht auszugehen. Es ist somit unwahrscheinlich, dass die Kristallisation durch die Entstehung eines Keimes an der Grenzfläche zur Luft initiiert wird.

Sowohl Volumennukleation als auch Oberflächennukleation an der geschlossenen Oberfläche hingegen ergeben mit der Literatur gut vereinbare Werte für σ_s . Zwischen diesen beiden Nukleationsmechanismen kann aufgrund der geschilderten Berechnungen nicht unterschieden werden.

7.3 Ergebnisse $C_{15}H_{32}$

7.3.1 Bestimmung der Nukleationsraten

Mit demselben Messverfahren, das schon bei $C_{17}H_{36}$ angewendet wurde, sind auch Nukleationsraten von $C_{15}H_{32}$ bestimmt worden. Bei den Abkühlungsexperimenten aus Abschnitt 7.1 waren bei Alkantropfen mit Kettenlänge 15 Störungen im Streubild aufgetreten. Diese Beobachtung machten wir auch bei den Nukleationsexperimenten. Kurz nach dem Einschuss begannen die Störungen, wurden in der Regel immer stärker und verschwanden kurz vor dem kompletten Durchgefrieren der Probe wieder etwas. Stärkere Störungen korrespondierten immer mit einem Anstieg der Lichtintensität im depolarisierten Kanal. Ein typischer Verlauf der Intensität des depolarisierten Lichtes nach Einschuss eines Tropfens in die kalte Falle ist in Abbildung 7.11 zu sehen.

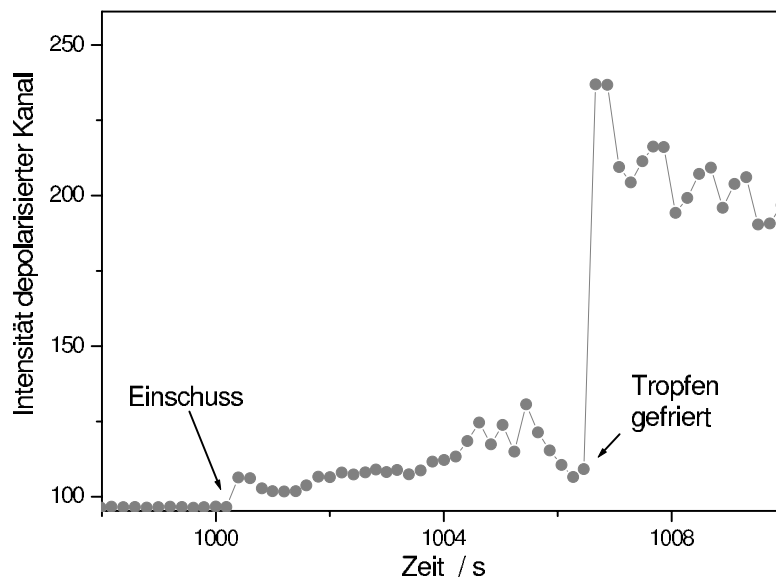


Abbildung 7.11: Intensität des depolarisierten Streulichts für einen $C_{15}H_{32}$ Tropfen.

Fast alle Tropfen der Messreihen mit $C_{15}H_{32}$ zeigten dieses Verhalten. Ein sofortiges Durchgefrieren wurde nur sehr selten beobachtet (Abbildung 7.12). Dementsprechend zeigte auch die logarithmische Auftragung der Anzahl der ungefrorenen Tropfen zur Gesamtanzahl keine durchgängige Gerade, wie in Abbildung 7.13 bei-

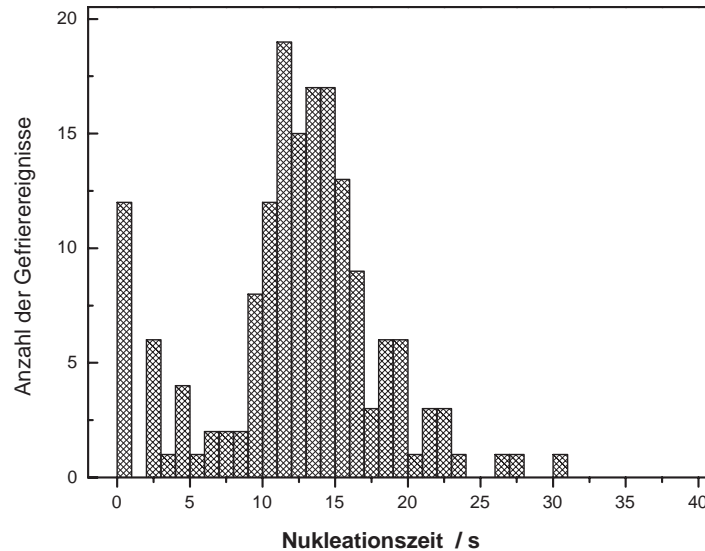


Abbildung 7.12: Absolute Anzahl der Gefrierereignisse für $C_{15}H_{32}$ -Tropfen pro Zeitintervall bei $T = 0.7 \text{ }^\circ\text{C}$.

spielhaft für eine Messreihe bei $T = 0.7 \text{ }^\circ\text{C}$ zu sehen ist. Der Gefrierprozess scheint durch einen Vorgang um eine Induktionszeit t_i verzögert zu werden.

7.3.2 Kinetik der Nukleation

In Abschnitt 5.5.3 wurde der Einfluss einer wachsenden Oberflächenschicht auf die Kinetik der Nukleation besprochen. Diese würde der folgenden Differentialgleichung gehorchen:

$$\frac{dN_u}{dt} = -J_{vol}V_{tot}N_u - J_{ob}V_{ob}(t)N_u. \quad (7.11)$$

Durch das stetige Anwachsen der Oberflächenschicht ist V_{ob} in dieser Gleichung zunächst zeitabhängig. Ist die Oberflächenschicht nach einer Zeit t_i geschlossen, bleibt V_{ob} ab diesem Zeitpunkt konstant. Die Wachstumsfunktion der Oberfläche ist nicht bekannt. Die Störungen im Streubild deuten auf eine schnelle Entstehung fe-

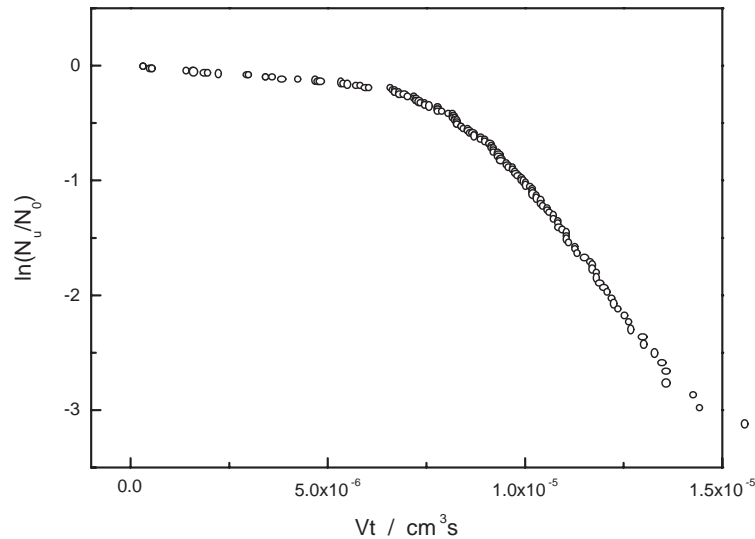


Abbildung 7.13: Nukleationszeiten für $C_{15}H_{32}$ Tropfen bei $T = 0.7 \text{ °C}$.

ster Keime im Tropfen. Die relativ langen Induktionszeiten von mehreren Sekunden machen es allerdings unwahrscheinlich, dass sich in dieser Zeit lediglich ein Keim bildet. Geht man von Polynukleation aus, ist die Wachstumsfunktion unabhängig von der Geometrie der Oberfläche. Sie besitzt nach Avrami folgende Zeitabhängigkeit [69, 70, 71] (siehe Abschnitt 5.6.2):

$$V_{ob}(t) = 1 - e^{-k_{ob}t^3}. \quad (7.12)$$

Diese Wachstumsfunktion wurde für die zeitabhängige Oberflächenschicht in Gleichung 7.11 eingesetzt. Die so gewonnene Differentialgleichung ist analytisch nicht lösbar. Ihre Lösung $N_u(t)$ kann jedoch numerisch berechnet werden. Ein hierfür entwickeltes Labview-Programm bestimmt den Verlauf von $N_u(t)$ über das Runge-Kutta-Verfahren [80]. Zusätzlich werden die Parameter J_{vol} , J_{ob} und k_{ob} noch über eine Fit-Funktion an die Daten angepasst ⁴. Ein solcher Fit ist in Abbildung 7.14 für die Messung bei $T = 0.7 \text{ °C}$ zu sehen.

⁴Das hierfür verwendete Labview-Programm geht auf T. Leisner zurück

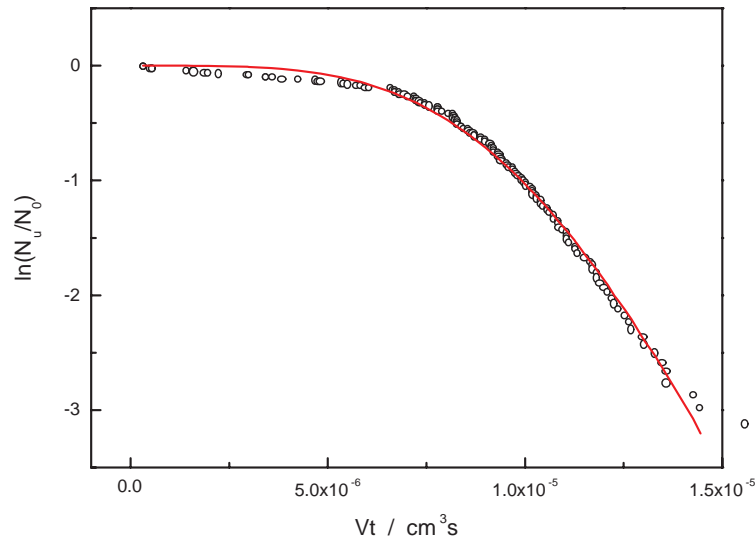


Abbildung 7.14: Nukleationszeiten für $C_{15}H_{32}$ -Tropfen bei $T = 0.7 \text{ }^\circ\text{C}$ und Fit nach Gleichung 7.11.

Die Messdaten werden durch diesen Fit sehr gut wiedergegeben. Die Annahme einer wachsenden Oberflächenschicht scheint demnach sinnvoll zu sein.

Für $t > t_i$ ist die Oberflächenschicht geschlossen. Von hier an wird die Oberflächen-nukleation an der geschlossenen Oberfläche stark dominieren. Die Oberflächen-nukleationsrate J_{ob} kann in diesem Bereich durch anpassen einer Geraden an die zweite Steigung bestimmt werden. Die so erhaltenen Nukleationsraten für $C_{15}H_{32}$ in Abhängigkeit der Unterkühlung sind in Abbildung 7.15 gezeigt.

7.3.3 Keimbildungs- und Grenzflächenenergien

Keimbildungs- und Grenzflächenenergien wurden wie in den Abschnitten 7.2.5 und 7.2.6 berechnet⁵. Sie sind zusammen mit den Nukleationsraten in Tabelle 7.6 zusammengefasst. Die Werte für σ_s im Falle der Oberflächen-nukleation an der Alkan/Luft Grenzfläche sind nicht mehr angegeben, da wir diesen Nukleationsmechanismus für

⁵Die dazugehörigen Parameter lauten: $\Delta G_{act} = 16.0 \text{ KJ/mol}$, $\Delta S = 0.506 \text{ J/Kcm}^3$, $\sigma_e = 1.09 \text{ mN/m}$ und $\rho = 0.769 \text{ g/cm}^3$

sehr unwahrscheinlich halten. Auch hier werden bei beiden Nukleationsmechanismen sinnvolle Werte für σ_s erhalten.

		Volumen			Oberfläche		
T_k	ΔT	J	ΔF_g	σ_s	J	ΔF_g	σ_s
°C	°C	$10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	KJ/mol	mN/m	$10^{10} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	KJ/mol	mN/m
0.95	9.15	1.48	136.0	11.5	0.54	112.1	12.0
0.7	9.4	3.63	133.8	11.6	1.45	109.7	12.0
0.6	9.5	7.64	132.1	11.6	2.40	108.5	12.0
0.5	9.6	6.73	132.3	11.7	3.46	107.7	12.1
0.3	9.8	23.5	129.4	11.7	11.1	104.9	12.0

Tabelle 7.6: Nukleationsraten, Keimbildungsenergien und Grenzflächenenergien in Abhängigkeit von der Temperatur von $C_{15}H_{32}$ für Volumennukleation und Oberflächen-nukleation an der geschlossenen Oberfläche.

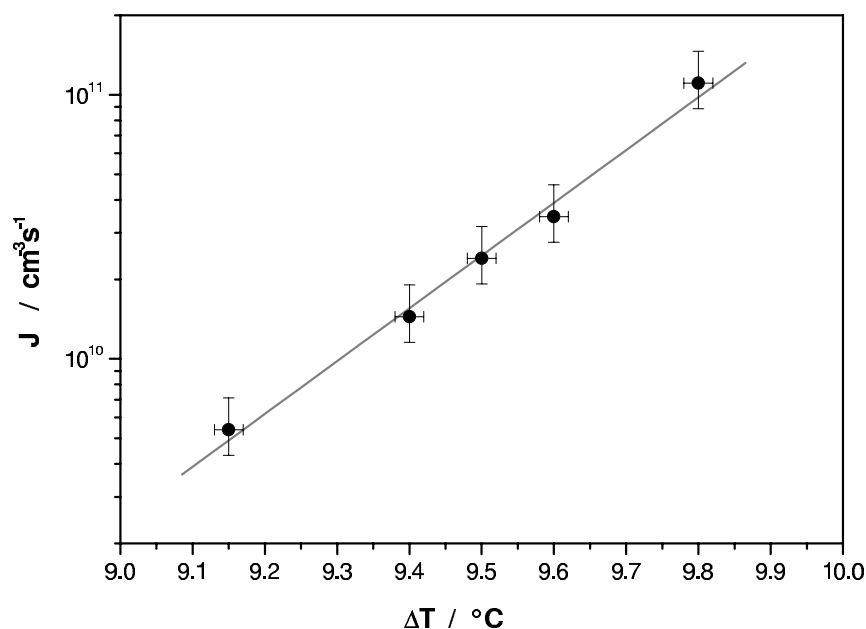


Abbildung 7.15: Oberflächennukleationsraten für $C_{15}H_{32}$ in Abhängigkeit von der Unterkühlung.

7.3.4 Einfluss der elektrischen Ladung auf die Entstehung der Oberflächenschicht

Da der Beginn der Kristallisation sehr wahrscheinlich unterhalb der geschlossenen Oberflächenschicht stattfindet, bleibt noch zu klären, ob sich eine solche Oberflächenschicht bei geladenen Tropfen überhaupt bildet.

In Abschnitt 5.7.1 wurde der Einfluss der Ladung auf die Oberflächenspannung diskutiert. Die Erniedrigung der Oberflächenspannung aufgrund der Ladung würde sowohl für die flüssige als auch die feste Phase gelten, so dass eigentlich kein Einfluss auf die Messung zu erwarten ist. Dennoch soll hier am Beispiel einer Messreihe die Änderung der Oberflächenspannung berechnet werden. Die allgemeine Gleichung für einen geladenen Tropfen aus einer nichtleitenden Flüssigkeit lautet:

$$\gamma_0 - \gamma = r \frac{q^2}{2\epsilon_0}. \quad (7.13)$$

Die mittlere Oberflächenladungsdichte q betrug $q = 7.3 \cdot 10^{-6} \text{ C/m}^2$. Die mittlere Erniedrigung der Oberflächenspannung ergibt sich dann zu $\Delta\gamma = 0.09 \text{ mN/m}$. Die Oberflächenspannung für ungeladenes $C_{17}H_{36}$ beträgt bei Raumtemperatur 30 mN/m . Die Differenz beträgt also nur ca. 0.3 %. Es ist somit nicht anzunehmen, dass die Herabsetzung der Oberflächenspannung aufgrund der Ladung die Bildung einer Oberflächenschicht beeinflusst.

Die Fremdionen an der Tropfenoberfläche könnten an sich die Bildung einer festen Oberflächenschicht behindern. In diesem Falle hätten allerdings die geladenen Alkanfilme aus Abschnitt 6.4 sich merklich besser unterkühlen lassen müssen als die ungeladenen. Auch die Unabhängigkeit der Gefrierwahrscheinlichkeit von der Ladungsdichte aus Abbildung 7.8 spricht gegen einen Einfluss der Oberflächenladungsdichte auf die Tröpfcheneigenschaften. Diese ist mit einem mittleren Wert von $q = -7 \cdot 10^{-6} \text{ C/m}^2$ zusätzlich auch noch sehr gering. Lediglich jedes 10^5 te Molekül an der Oberfläche ist demnach geladen.

Wie in Abschnitt 2.2.2 bereits erläutert, bleiben Überschusselektronen in einem Potentialtopf gefangen und beeinflussen die Fluktuation der Flüssigkeit nicht. Der Anteil an Ionen auf der Tropfenoberfläche in unserem Experiment betrug im Mittel 0.0001 %. Die Reinheit der hier verwendeten Alkane betrug $> 99 \%$. Die Röntgenmessungen der festen Oberflächenschicht [53] wurden bei vergleichbaren Reinheiten

gemacht. In diesem Fall ist es unwahrscheinlich, dass die Ionen, welche nur einen Bruchteil der existierenden Unreinheiten ausmachen, die Bildung der Oberflächenschicht verhindern, wenn die Verunreinigungen an sich keinen Einfluss ausüben.

Zum Vergleich kann weiterhin der Einfluss von Ladungen auf die Kristallisation an geladenen Metalloberflächen herangezogen werden. Die Kristallisation von Thymin an einer Quecksilberelektrode beispielsweise [81] wird erst bei Oberflächenladungsdichten von ca. 0.1 C/m^2 unterbunden, also bei einer um mehr als 4 Größenordnungen höheren Ladungsdichte.

7.3.5 Wachstumsdauer der Oberflächenschicht

Eine Verzögerung des Gefrierens trat bei $C_{15}H_{32}$ bei allen Temperaturen auf. Zur Bestimmung der jeweiligen Wachstumszeiten t_i der Oberflächenschicht wurde der $\ln(N_u/N_0)$ -Plot nach steigenden Nukleationszeiten der einzelnen Tropfen sortiert, wie in Abbildung 7.16 a) gezeigt.

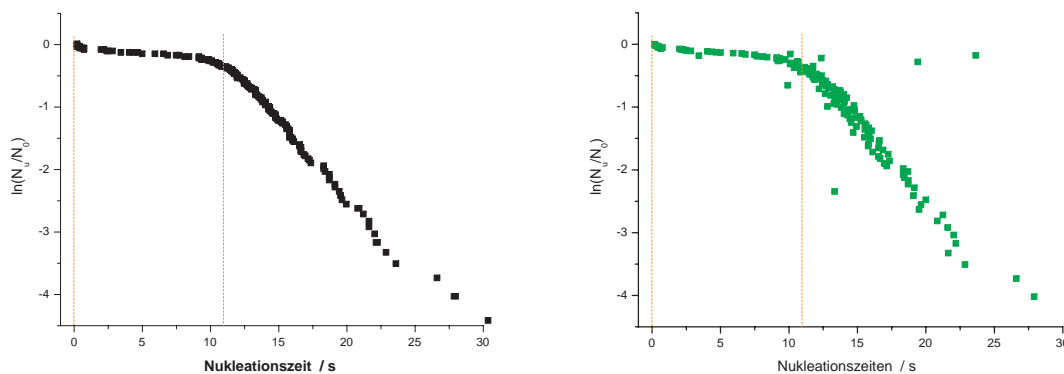


Abbildung 7.16: Nukleationszeiten für $C_{15}H_{32}$ -Tropfen bei $T = 0.7 \text{ °C}$ a) sortiert nach steigenden Werten von t b) sortiert nach steigenden Werten von Vt .

Physikalisch ist diese Auftragung nicht ganz korrekt, da die unterschiedlichen Volumina der individuellen Tropfen unterschiedliche Gefrierwahrscheinlichkeiten hervorrufen. Korrekter ist eine Sortierung nach Vt . Ein solcher Plot ist in Abbildung 7.16 b) zu sehen. Die Messpunkte in dieser Grafik ergeben nun nicht mehr eine klare Linie. Da die Volumina in dieser Messreihe allerdings nicht besonders schwanken,

ist der Knick noch deutlich zu sehen. Er befindet sich bei derselben Nukleationszeit, wie in Abbildung 7.16. Bei beiden Plots wurde jeweils die Zeit abgelesen, bei der der Knick auftrat und miteinander verglichen.

Auf diese Weise wurde für alle gemessenen Temperaturen von $C_{15}H_{32}$ die Wachstumszeit t_i der Oberflächenschicht bestimmt. Eine Auftragung dieser so gewonnenen Wachstumszeiten ist in Abbildung 7.17 zu sehen.

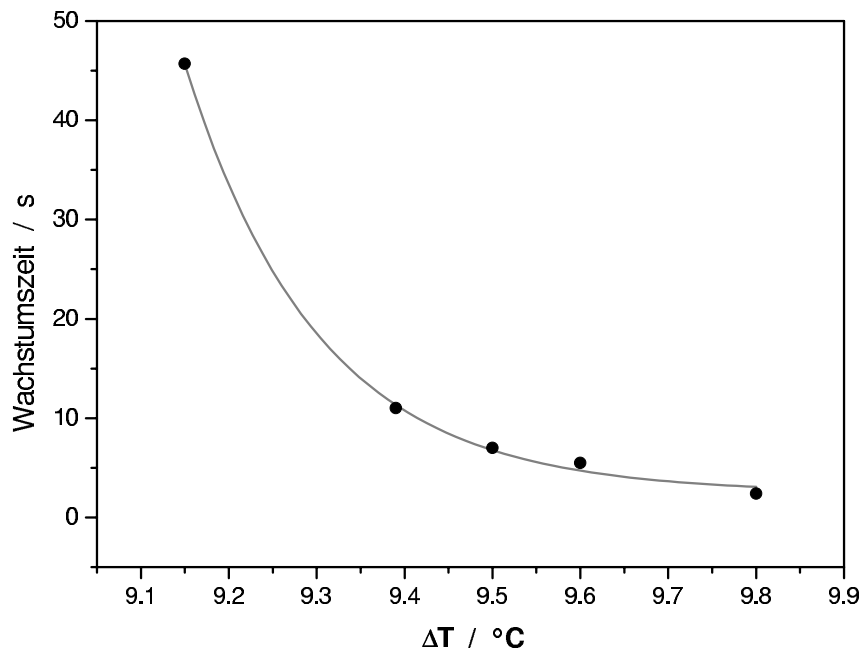


Abbildung 7.17: Wachstumsdauer der Oberflächenschicht von $C_{15}H_{32}$ in Abhängigkeit der Unterkühlung.

Wie dort zu sehen ist, nimmt die Wachstumsdauer der Oberflächenschicht mit zunehmender Unterkühlung exponentiell ab. Diese Beobachtung unterstützt die Annahme, dass die Bildung der Schicht über Polynukleation erfolgt. Mit zunehmender Unterkühlung steigt die Keimbildungsrate an der Oberfläche, was zu einer schnelleren Ausbreitung der festen Schicht führt.

7.4 Vergleich zwischen $C_{15}H_{32}$ und $C_{17}H_{36}$

7.4.1 Vergleich der Wachstumszeiten für die Oberflächenschicht

Auf den ersten Blick scheint es erstaunlich, warum im Gegensatz zu $C_{15}H_{32}$ bei Messungen an $C_{17}H_{36}$ keine ausgeprägten Induktionszeiten zu sehen sind. Betrachtet man allerdings mit den in den vorangegangenen Abschnitten gewonnenen Erkenntnissen noch einmal die Nukleationsplots von $C_{17}H_{36}$, wie beispielsweise Abbildung 7.7, so stellt man fest, dass diese ebenfalls eine Induktionszeit besitzen, wenn auch eine viel kürzere.

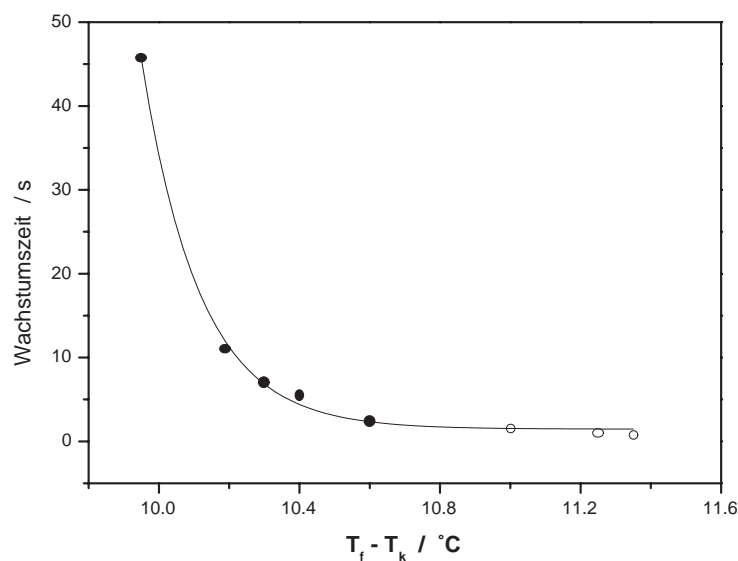


Abbildung 7.18: Wachstumsdauer der Oberflächenschicht in Abhängigkeit der Unterkühlung bezogen auf die Bildung der festen Oberflächenschicht $T_f - T_k$. Ausgefüllte Kreise: $C_{15}H_{32}$. Offene Kreise: $C_{17}H_{36}$.

Die Unterkühlung bei beiden Alkanen lag im selben Bereich. Es ist somit nicht ersichtlich, warum sich die Oberflächenschicht bei $C_{15}H_{32}$ wesentlich langsamer ausbreiten sollte als bei $C_{17}H_{36}$. Die bisher betrachtete Unterkühlung bezog sich al-

lerdings immer auf den Schmelzpunkt der jeweiligen Substanz. Die Bildung der Oberflächenschicht findet aber bei höheren Temperaturen statt.

Aus Abbildung 4.5 ist zu sehen, dass die feste Monolage bei $C_{15}H_{32}$ ca. $1\text{ }^\circ\text{C}$, bei $C_{17}H_{36}$ hingegen schon $2\text{ }^\circ\text{C}$ über dem Schmelzpunkt entsteht. In Bezug auf die Oberfläche sind demnach die $C_{17}H_{36}$ -Tropfen ca. $1\text{ }^\circ\text{C}$ stärker unterkühlt als die $C_{15}H_{32}$ -Tropfen. Wir haben die Induktionszeiten für beide Alkane nun gegen die Unterkühlung $T_f - T_k$ bezogen auf die Bildung der Oberflächenschicht in Abbildung 7.18 aufgetragen.

Die ausgefüllten Kreise stehen für die Wachstumszeiten der $C_{15}H_{32}$ -, die offenen Kreise für die Wachstumszeiten der $C_{17}H_{36}$ -Tropfen. Die Linie dient der besseren Übersicht. Bei der Auftragung von t_i gegen $T_f - T_k$ ergibt sich wieder ein stimmiges Bild. Mit zunehmender Unterkühlung der Oberflächenschicht steigt die Wachstumsgeschwindigkeit der festen Monolage. Die Wachstumszeiten für $C_{17}H_{36}$ -Tropfen sind zwar wesentlich kleiner, doch schliessen sie durchaus an die Zeiten der $C_{15}H_{32}$ -Tropfen an.

7.4.2 Vergleich der Nukleationsraten

Die Bulk-Unterkühlung der untersuchten Alkane $C_{15}H_{32}$ und $C_{17}H_{36}$ lag in demselben Bereich. Die jeweils gemessenen Nukleationsraten liegen auch in derselben Größenordnung, wie Abbildung 7.19 zeigt. Da die beiden Substanzen sich lediglich um 2 gesättigte C -Atome unterscheiden, sonst aber die gleichen Struktureigenschaften besitzen, war dies auch so anzunehmen.

In Abbildung 7.19 sind die Nukleationsraten sowohl für Volumen-, als auch für Oberflächennukleation zu sehen. Die Temperaturabhängigkeit von J verläuft in beiden Fällen bei $C_{15}H_{32}$ etwas steiler als bei $C_{17}H_{36}$. Im Falle der Oberflächennukleation liegen die Nukleationsraten von $C_{15}H_{32}$ allerdings etwas besser auf der Geraden.

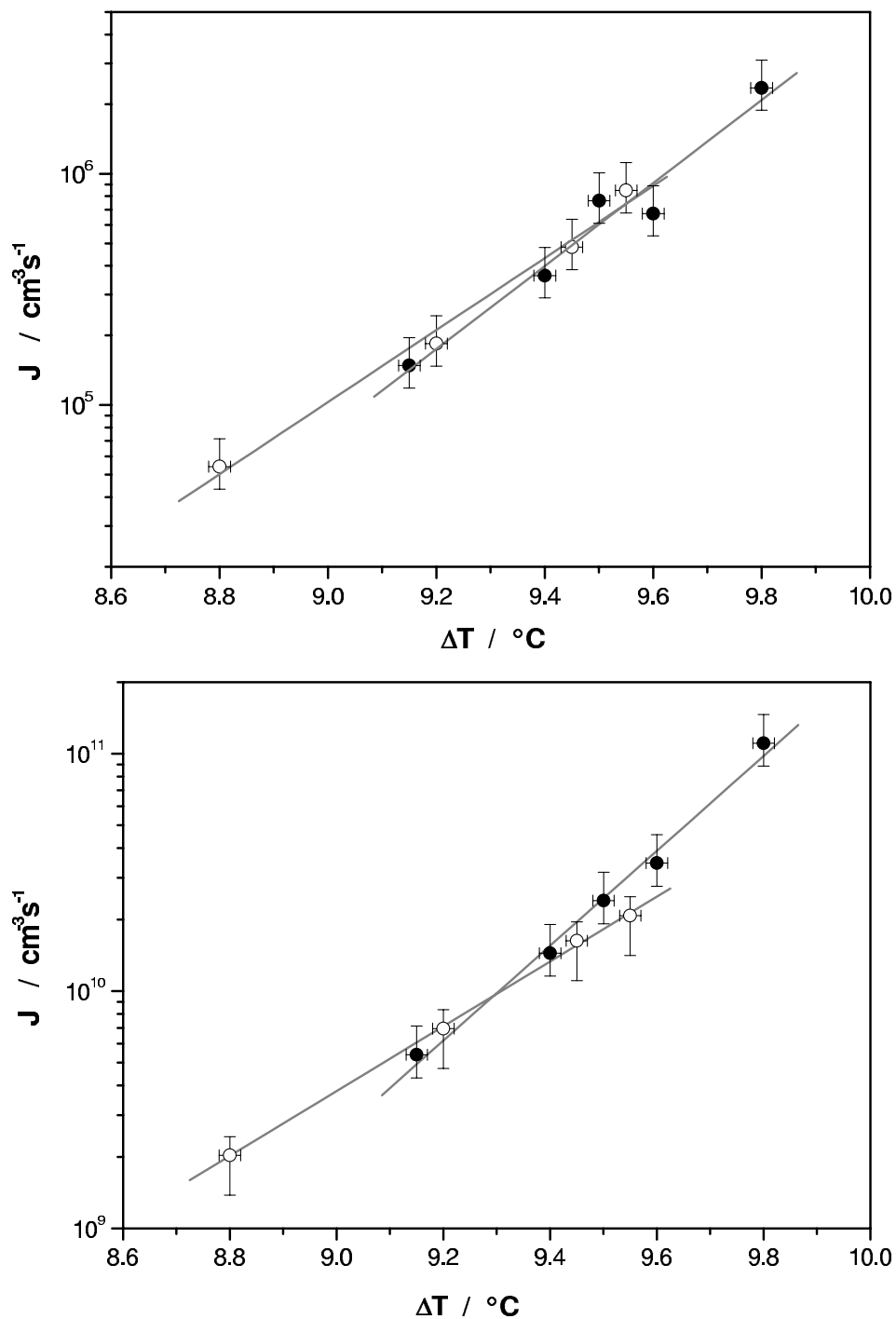


Abbildung 7.19: Nukleationsraten für a) Volumen- und b) Oberflächennukleation. Ausgefüllte Kreise: $C_{15}H_{32}$. Offene Kreise: $C_{17}H_{36}$

