

Kapitel 8

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasste sich mit dem Mechanismus und der Kinetik des Gefrierens verschiedener n-Alkane. Diese Substanzen wurden ausgewählt, da sie das sehr außergewöhnliche Phänomen des Oberflächengefrierens zeigen.

Für die durchgeführten Untersuchungen wurde eine elektrodynamische Falle aufgebaut, welche es möglich machte, die Nukleation an kleinen unterkühlten Proben ohne den Einfluss von Wandkontakt zu beobachten. Erstmals wurde dabei eine unpolare organische Substanz untersucht. Aufgrund ihrer geringen Anzahl freier Ladungsträger, lassen sich Alkantropfen nicht über Influenz aufladen. Das machte es bisher unmöglich solche Flüssigkeiten elektrodynamisch zu speichern. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Auflader entwickelt, der mittels Kleinionenlagerung die Aufladung und damit die Speicherung der Alkantropfen ermöglichte.

Es wurden mittlere Unterkühlungen von Alkanen mit Kettenlängen von 14 bis 17 Kohlenstoffatomen ermittelt. Die Unterkühlung betrug im Mittel 9 °C. Diese vergleichsweise starke Unterkühlung steht im Widerspruch zu der bisher üblichen Annahme, dass die Alkane an der Grenzfläche zur Luft eine feste Oberflächenschicht bilden und deshalb gar nicht unterkühlt werden können. Die mittlere Unterkühlung von 15 °C, die in Emulsionen gemessen wurde, konnte allerdings nicht erreicht werden.

Für Alkantropfen mit Kettenlängen von 17 und 15 Kohlenstoffatomen wurden Nukleationsraten bei Unterkühlungen von 8.8 bis 9.8 °C bestimmt. Eine Anpassung an die Daten ergab einen linearen Zusammenhang zwischen den logarithmierten Nukleationsraten und der Unterkühlung. Dieser Fit macht es möglich, die Unterkühlung

von Proben mit anderen Volumina bei gleicher Gefrierwahrscheinlichkeit zu berechnen. Alkantropfen in Emulsionen haben wesentlich kleinere Volumina als die in dieser Arbeit untersuchten Tropfen. Die daraus resultierende höhere Unterkühlung von 2.3 °C kann die gemessene mittlere Differenz von 6 °C nicht erklären. Es ist deshalb anzunehmen, dass bei den verschiedenen Messmethoden auch verschiedene Nukleationsmechanismen auftraten.

Bei den Untersuchungen an $C_{15}H_{32}$ wich die Kinetik der Nukleation stark von der bisher beobachteten zeitlichen Abhängigkeit bei homogener Nukleation ab. Die levitierten Tropfen zeigten Induktionszeiten von mehreren Sekunden bevor die Kristallisation einsetzte. Aufgrund dieser Beobachtung wurden zusätzlich zur homogenen Nukleation im Volumen weitere Nukleationsmechanismen diskutiert und ihre Auswirkungen auf die Nukleationszeiten bestimmt.

Es zeigte sich, dass die Wahrscheinlichkeit für die Bildung eines Keims sowohl im Volumen als auch an der Oberfläche in derselben Größenordnung liegt. Zwar ist die Aktivierungsenergie der Oberflächennukleation viel kleiner als die der Volumennukleation, doch ist die Anzahl der Moleküle, die an der Keimbildung teilhaben können viel geringer. Die Gefrierwahrscheinlichkeit ist aber eine Funktion aus beiden Parametern. Falls der Tropfen nicht mehr aus einer einzigen homogenen Phase besteht, muss für jedes Teilvolumen eine gesonderte Nukleationsrate bestimmt werden.

Es konnte gezeigt werden, dass die Existenz einer festen Oberflächen-Monolage nicht zwangsläufig zur sofortigen Kristallisation der gesamten Probe führen muss, obwohl mit dieser Monolage nach der klassischen Nukleationstheorie die kritische Keimgröße bei weitem überschritten ist. Bei einer vollkommen geschlossenen glatten Schicht muss zur Bildung der nächsten Schichtebene erneut eine Aktivierungsenergie aufgebracht werden.

Die Annahme einer wachsenden Oberflächenschicht kann die beobachtete Nukleationskinetik der $C_{15}H_{32}$ -Tropfen erklären. Mit zunehmender Größe der Schicht wächst damit die Wahrscheinlichkeit für die Bildung eines Keims an dieser bereits existierenden festen Monolage. Ein theoretischer Rahmen für die Lösung der Nukleations-Differentialgleichungen bei zeitlich veränderlichen Teilvolumina ist in dieser Arbeit erstmals entwickelt worden.

In den letzten Jahren wurde das Oberflächengefrieren auch an anderen organischen Substanzen gemessen wie beispielsweise den Alkoholen. Feste Oberflächenschichten

könnten generell eine Eigenschaft langkettiger Moleküle sein, die untereinander nur schwache Bindungen eingehen. Es wäre deshalb sinnvoll, die Nukleationsmessungen an levitierten Einzeltropfen auch auf andere organische Flüssigkeiten dieser Art auszuweiten. Zur Zeit wird in unserer Arbeitsgruppe das Gefrierverhalten von Alkohol/Wasser Mischungen untersucht. Bei niedrigen Alkoholkonzentrationen entsprechen die Nukleationsraten denen von Wasser. Da der Alkohol sich an der Oberfläche anreichert, ist es interessant zu sehen, ab welcher Konzentration die Oberflächenschicht Einfluss auf die Nukleation nimmt.

