1 Einleitung

1.1 Einführung

Jeder Stoff kann je nach Temperatur und Druck verschiedene Zustände einnehmen. Für Reinstoffe gehören dazu der feste, der flüssige und der gasförmige Zustand. Wechselt die Temperatur oder der Druck, so wechselt der Stoff seinen Zustand fast immer über einen Phasenübergang erster Ordnung [1]. Hierbei entsteht die neue, bei den gegebenen Bedingungen thermodynamisch stabilere Phase durch die Ausbildung von Keimen [2-4]. Die Bildung dieser (nur nanometergroßen) Keime ist zunächst kinetisch gehemmt. Sind die Keime jedoch einmal gebildet, so wachsen sie schnell zur makroskopischen Phase an. Dieses Phänomen kennt man zum Beispiel vom „Siedeverzug" beim Erhitzen von Flüssigkeiten, bei dem diese schlagartig verdampfen, oder vom verzögerten Ausfallen von Kristallen aus übersättigten Lösungen. In diesen Prozessen bilden sich die Keime der neuen Phase allerdings bevorzugt an Fremdkörpern, wie Staubteilchen oder Wänden. Diese „heterogene Keimbildung“ ist weniger gehemmt als die sogenannte „homogene Keimbildung“, bei der solche Fremdstoffe fehlen. Daher kann man Siedeverzüge durch den Einsatz von Siedesteinen in der Lösung verhindern oder Kristallisation durch Zugabe von Impfkristallen einleiten.

Keimbildung ist ein allgegenwärtiger Prozess. So erfährt die von einem Vulkan ausgestoßene Lava einen schlagartigen Temperatur- und Drucksturz und bildet so die typischen von kleinen Gasbläschen durchsetzten Gesteine. Ein anderes Beispiel sind Wetterphänomene wie die Bildung von Regen, Nebel und Schnee [5]. In der Medizin kennt man zum Beispiel die sogenannte Taucherkrankheit, die durch zu schnelles Auftauchen verursacht wird, wodurch der zuvor im Blut gelöste Stickstoff durch den Druckabfall ausgast. Auch für die Industrie ist die Kenntnis der Keimbildungskinetik von höchstem Interesse, da man den sogenannten Tropfenschlag in Gasturbinen verhindern oder zum Beispiel die Bildung des Kondensstreifens bei Düsenflugzeugen kontrollieren möchte (siehe Abbildung 1.1).

Abbildung 1.1: Ein Düsenjet bricht durch die Schallmauer. Durch die besonderen Druckverhältnisse bilden sich Wassertröpfchen (Quelle: www.nasa.gov).

Der Schwerpunkt der experimentellen und theoretischen Untersuchungen zur Keimbildung liegt wegen des Wunsches nach einem grundlegenden Verständnis bei der homogenen Keimbildung des gasförmig-flüssig Übergangs. In der Vergangenheit wurde eine Vielzahl an Apparaturen entwickelt, mit denen eine übersättigte Gasphase erzeugt und die einsetzende Keimbildung detektiert werden kann [6,7]. Zum Beispiel kann ein Gas oder ein Gasgemisch mit Hilfe von Überschalldüsen (*supersonic nozzles*) [8,9] oder Stoßrohren (*wave tubes*) [10] expandiert werden. Die einsetzende Keimbildung wird hier über ein verändertes Druckprofil oder mit Hilfe von Lichtstreuung detektiert. In Diffusionsnebelkammern (*diffusion cloud chamber*) [11-13] wird die Nebelbildung einer Flüssigkeit beobachtet, die sich zwischen zwei Platten unterschiedlicher Temperatur befindet. Bei einer anderen Variante der Diffusionsnebelkammer, der sogenannten *laminar flow diffusion chamber* [14,15], fließt der Dampf von einem warmen, mit Flüssigkeit gefüllten, Rohr in ein kaltes Rohr, in dem dann Kondensation stattfindet. Bei all diesen Methoden kann zunächst nur der *onset* der Keimbildung gemessen werden, also die Bedingungen, bei denen die bereits gebildeten Tröpfchen detektiert werden können.

Eine quantitative Aussage zur Keimbildungskinetik ist nur über die Messung der Keimbildungsrate J möglich, also über die Zahl der pro Volumeneinheit und Zeiteinheit gebildeten Keime. Zu diesem Zweck wurde die einfache Expansionskammer [16], in der ein Gasgemisch durch Expandieren und dem damit verbundenen Abkühlen zur

Kondensation gebracht wird, weiterentwickelt. Dadurch wurde es möglich, an einem Dampf einen Druckpuls durchzuführen, der die Keimbildungsphase zeitlich begrenzt. Bei der ersten von *Allard* und *Kassner* [17] so konstruierten Expansionskammer, in welcher der Druckpuls mit Hilfe eines beweglichen Stempels erzeugt wurde (*single piston expansion chamber*), konnte die Anzahldichte der Tröpfchen durch einfaches Auszählen bestimmt werden. In der modernen von *Wagner* und *Strey* [18,19] entwickelten Nukleationspulskammer wird die Anzahldichte der gebildeten Tröpfchen mit Hilfe von Konstantwinkel-*Mie*-Streuung [20] detektiert. Die Keimbildungsrate wird dann direkt aus der Zahl der Tröpfchen und der Zeit, in der diese gebildet wurden, berechnet.

Um die Vorteile der direkten Messung von Keimbildungsraten mit Hilfe eines Nukleationspulses ebenfalls nutzen zu können, wurden weitere bereits etablierte Methoden weiterentwickelt. So wurde zum Beispiel kürzlich eine gepulste Überschalldüse [21] konstruiert oder ein Stoßrohr mit einem Kolben modifiziert (*piston expansion wave tube*) [22,23]. Bei der *pulse expansion wave tube* [24] ist das Stoßrohr so geformt, dass die Druckwelle selbst ein Pulsprofil hat. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 1.2 die verschiedenen Methoden zur experimentellen Untersuchung der Keimbildung des gasförmig-flüssig Phasenübergangs mit ihrem jeweiligen Keimbildungsraten-Bereich dargestellt.

Um einen direkten Vergleich zwischen den Ergebnissen verschiedener Arbeitsgruppen zu ermöglichen, wurde auf dem „*Workshop on Nucleation Experiments*“ in Prag 1995 beschlossen, Vergleichsexperimente mit 1-Pentanol in Helium mit den verschiedenen Methoden durchzuführen [25]. Allen Gruppen stand dabei 1-Pentanol aus der gleichen Charge zur Verfügung. Außerdem wurde auf den Einsatz konsistenter physikochemischer Parameter geachtet. Die bisher von den verschiedenen Arbeitsgruppen erhaltenen Ergebnisse [26-35] sind im direkten Vergleich inkonsistent und weisen zudem Unterschiede bezüglich der Temperaturabhängigkeit der gemessenen Keimbildungsraten [36] auf was auf einen weiteren Entwicklungsbedarf der experimentellen Methoden hinweist.

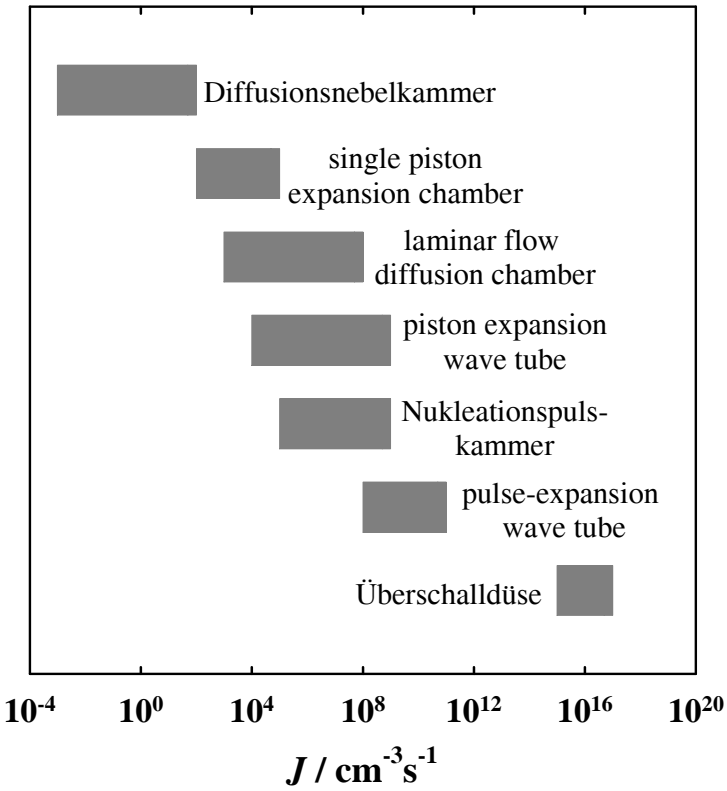

Abbildung 1.2: Experimentelle Methoden zur Messung der Keimbildung und ihr jeweiliger Messbereich der Keimbildungsrate *J*.

Die ersten Theorien zur Beschreibung von Keimbildungsphänomenen bauten auf den einfachen thermodynamischen Betrachtungen von *Gibbs* [37] auf. Durch Verknüpfung dieser Theorie mit der kinetischen Gastheorie entwickelten *Becker* und *Döring* [38] ihre klassische Keimbildungstheorie (*classical nucleation theory*, CNT). In dieser werden die Keime als kleine Kugeln mit makroskopischen Eigenschaften betrachtet, was als Kapillaritätsnäherung (*capillarity approximation*) bezeichnet wird. Die klassische Keimbildungstheorie zeigt im Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen eine zu starke Temperaturabhängigkeit der Keimbildungsraten, so dass Übereinstimmung mit dieser Theorie nur bei einer bestimmten Temperatur gegeben ist.

Neben Verbesserungen der klassischen Theorie stehen heute auch moderne Methoden zur Berechnung von Keimbildungsraten zur Verfügung, wie zum Beispiel die Dichtefunktionaltheorie (*density functional theory* (DFT)) [39,40] oder die dynamische Keimbildungstheorie [41]. Daneben wird versucht mit Hilfe von Monte-Carlo-(MC) [42-44] oder Molekulardynamik-(MD-)Simulationen [45-48] einen Einblick in die Dynamik und Energetik von Keimbildungsvorgängen zu gewinnen. Diese Methoden

benötigen allerdings hinreichend genau bekannte intermolekulare Wechselwirkungspotentiale. Diese sind gerade für die experimentell leicht zu untersuchenden Substanzen, wie Wasser oder 1-Alkohole, nicht einfach anzugeben, wodurch die Berechnungen kompliziert oder sogar unmöglich werden. Bei Edelgasen aber auch bei Stickstoff bietet allerdings das *Lennard-Jones*-Potential [40,49] die Möglichkeit, das Wechselwirkungspotential hinreichend genau zu beschreiben.

1.2 Motivation

Die teilweise größenordnungsmäßigen Diskrepanzen der von Keimbildungstheorien und -experimenten erhaltenen Keimbildungsraten sowie ihre unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten werden häufig mit der Wahl der experimentell untersuchten Substanzen begründet. Diese müssen über einen ausreichend hohen Dampfdruck verfügen, so dass leicht genügend hohe Übersättigungen erreicht werden können, wobei die meisten Versuchsapparaturen bei Temperaturen um Raumtemperatur arbeiten. Das Wachstum der Substanz sollte ausreichend langsam sein, so dass möglichst monodisperse Tröpfchenpopulationen erzeugt werden können. Die physikochemischen Parameter müssen hinreichend genau bekannt bzw. gut zu bestimmen sein [50]. Außerdem darf die Versuchsapparatur durch die Substanzen nicht angegriffen werden und im Idealfall sollte die untersuchte Substanz ungiftig sein. Oft fiel die Wahl daher auf das für viele atmosphärische, biologische und technische Prozesse wichtige Wasser (einen Vergleich der experimentellen Ergebnisse liefert [51]) aber auch auf die homologe Reihe der 1-Alkohole [35,52-54]. Diese Moleküle weisen allerdings ein Dipolmoment auf und die theoretische Beschreibung ihrer Keimbildung ist nicht mehr trivial. Die meisten Keimbildungstheorien wurden für ideale kugelförmige Moleküle entwickelt, die außer den *Van-der-Waals*-Kräften über keine weiteren Anziehungskräfte verfügen. Diese Voraussetzung erfüllen allenfalls die Edelgase und zu einen gewissen Teil auch Stickstoff, deren Wechselwirkungspotentiale gut durch *Lennard-Jones*-Potentiale [40,49] beschrieben werden können. Zu einem kritischen Test gerade der modernen Theorien wurde daher schon unter anderem von *Nyquist et al.* [55] ein konsistenter Satz an experimentell bestimmten Keimbildungsraten einfach zu beschreibender Substanzen, wie zum Beispiel Argon, gefordert.

In der Literatur findet man einige Untersuchungen zur Keimbildung von Argon [56-63] und Stickstoff [64-72], die mit Hilfe von Stoßrohren bzw. Überschalldüsen durchgeführt wurden. Bei diesen teilweise sehr einfachen Experimenten konnte nur der *onset* der Keimbildung bestimmt werden, also die Bedingungen, bei denen die bereits gebildeten und zu Tröpfchen angewachsenen Keime detektiert werden konnten. Da jede Methode bei unterschiedlichen Übersättigungen arbeitet und unterschiedliche Detektionstechniken nutzt, liegen auch die beobachteten *onsets* einer

Keimbildungstemperatur bei unterschiedlichen Dampfdrücken. In der Literatur finden sich noch keine mit Nukleationspulstechniken gemessenen Keimbildungsraten dieser Substanzen, so dass die zu den *onset*-Messungen zugehörigen Keimbildungsraten allenfalls aus den Messfenstern der verwendeten Methoden abgeschätzt werden können (vergleiche Abbildung 1.2). Die mit den Überschalldüsen gemessenen *onset*-Bedingungen sollten daher weitaus höheren Keimbildungsraten und damit höheren Übersättigungen entsprechen als die mit den Stoßrohren gemessenen. Bei einem gasförmig-flüssig Phasenübergang sollten sie demnach weiter im Bereich der unterkühlten Flüssigkeit bzw. der festen Phase liegen, also bei niedrigeren Temperaturen T und/oder höheren Drücken p.

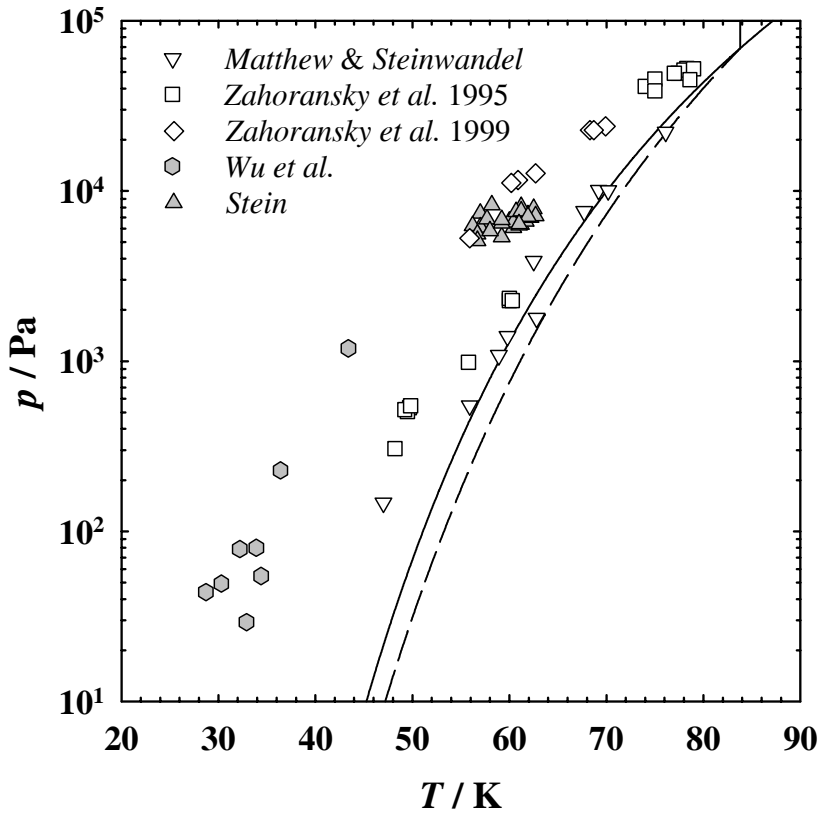

Abbildung 1.3: Phasendiagramm von Argon mit bisher in der Literatur veröffentlichten *onset*-Messungen der Keimbildung. Die durchgezogenen Linien entsprechen der Phasengrenzlinie flüssig/fest und der über den Tripelpunkt extrapolierten Phasengrenzlinie gasförmig/flüssig, die gestrichelte Linie entspricht der Phasengrenzlinie gasförmig/fest. Die umgedrehten Dreiecke sind Messungen von *Matthew* und *Steinwandel* [60], die Quadrate und die Rauten Messungen von *Zahoransky* [62,63], die Sechsecke sind Daten von *Wu et al.* [59] und die Dreiecke von *Stein* [58].