

**Keimbildung und Tröpfchenwachstum
in übersättigtem Argon-Dampf**

Konstruktion einer kryogenen Nukleationspulskammer

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der

Universität zu Köln

vorgelegt von

Dipl.-Chem. ALEXANDER FLADERER

aus Köln

Köln

2002

Berichtersteller:

Prof. Dr. REINHARD STREY

Priv.-Doz. Dr. THOMAS KRASKA

Tag der mündlichen Prüfung:

28. Juni 2002

meinen Eltern in Liebe und Dankbarkeit

GALILEI: [...] Denn wo der Glaube tausend Jahre gesessen hat, eben da sitzt jetzt der Zweifel. Alle Welt sagt: ja, das steht in den Büchern, aber laßt uns jetzt selbst sehn. Den gefeiertsten Wahrheiten wird auf die Schulter geklopft; was nie bezweifelt wurde, das wird jetzt bezweifelt. [...]

aus **BERTOLT BRECHT**, *Leben des GALILEI*

Dank

Herrn Prof. Dr. R. STREY danke ich für die spannende Themenstellung, die ständigen Anregungen und Diskussionen sowie für seine Unterstützung während der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Priv.-Doz. Dr. T. KRASKA sei für die Übernahme des Korreferats und viele hilfreiche Diskussionen gedankt.

Ich bin besonders der Feinmechanischen Werkstatt des Institutes und ihrem Leiter, Herrn Ing. H. METZNER, zu Dank verpflichtet. Stellvertretend für die Mitarbeiter der Werkstatt danke ich Herrn Feinmechaniker T. HORSTENKAMP für seinen Beitrag bei der Entwicklung und dem Bau der Apparatur sowie für viele technische Zeichnungen, die Eingang in diese Arbeit gefunden haben.

Ebenso sei Herrn Dipl.-Ing. W. RÖHL für den Bau messtechnischer Komponenten und die Entwicklung der Datenerfassungssoftware gedankt.

Herrn Dr. S. WONCZAK danke ich für seine Hilfe bei der Programmierung und bei Problemen mit der Soft- und Hardware.

Frau Dipl.-Chem. K. ILAND, Frau Dr. J. WÖLK und Herrn Dr. T. SOTTMANN danke ich für eine kritische Durchsicht des Manuskripts. Ihnen und allen anderen Mitarbeitern des Instituts für Physikalische Chemie sei für die gute Zusammenarbeit, viele hilfreiche Diskussionen und das fruchtbare, kollegiale Klima gedankt.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) hat dankenswerterweise das dieser Arbeit zugrundeliegende Projekt „Argon-Keimbildung“ (STR 311/3-1 und STR 311/3-2) gefördert.

Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst e.V. (DAAD) danke ich für ein Stipendium, das mir einen Forschungsaufenthalt im Labor von Prof. Dr. B. E. WYSLOUZIL am Worcester Polytechnic Institute, Worcester, Massachusetts, USA, ermöglichte. Frau Prof. WYSLOUZIL und ihren Mitarbeitern sei für die gute transatlantische Zusammenarbeit während und nach meinem Aufenthalt gedankt.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern I. und J. FLADERER, ohne deren großartige und fortwährende Unterstützung mein bisheriger Lebensweg so kaum möglich gewesen wäre, sowie meiner langjährigen Lebensgefährtin Frau Dipl.-Chem. D. K. SKIBA für ihren tatkräftigen und moralischen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Univ.-Prof. Dr. REINHARD STREY betreut worden.

Köln, den 15 Mai 2002



(ALEXANDER FLADERER)

Teilpublikationen:

A. FLADERER und R. STREY "Growth of homogeneously nucleated water droplets: A quantitative comparison of experiment and theory" in: B. H. HALE und M. KULMALA (Eds.), *Nucleation and Atmospheric Aerosols*, American Institute of Physics, Melville, NY, pp. 495 (2000).

A. FLADERER und R. STREY "Nucleation and growth of Argon droplets: An experimental approach to verify nucleation theories" *J. Aerosol Sci.* **32**, S101 (2001).

A. FLADERER, M. KULMALA und R. STREY "Test of the applicability of KULMALA'S analytical expression for the mass flux of growing droplets in highly supersaturated systems: Growth of homogeneously nucleated water droplets" *J. Aerosol Sci.* **33**, 391 (2002).

A. FLADERER und R. STREY "Growth of homogeneously nucleated water droplets: A quantitative comparison of experiment and theory" *Atmos. Res.*, zur Veröffentlichung angenommen (2002).

Lebenslauf

Name: ALEXANDER FLADERER

Geburtstag und -ort: 07.10.1972, Köln

Familienstand: ledig

Eltern: JOSEF FLADERER und INGRID FLADERER, geb. DRÖBLICH

15.08.1978 – 14.07.1982 städtische Gemeinschaftsgrundschule Köln-Mengenich

30.08.1982 – 21.06.1991 städtisches Gymnasium Schulstraße, Köln-Pesch

17.06.1991 Erwerb der allgemeinen Hochschulreife

01.07.1991 – 30.06.1992 Grundwehrdienst als Transportsoldat und Kraftfahrer BCE

30.04.1992 – 30.09.1998 Immatrikulation an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität zu Köln, Studiengang „Chemie/Diplom“

WS 94/95 – WS 95/96 stellvertretender Vorsitzender des Fachschaftsrates Chemie

SS 96 – WS 96/97 studentisches Mitglied des Ausschusses für die Diplom-Vor- und Hauptprüfung für Studierende der Chemie

05.08.1996 – 27.09.1996 Wahlpflichtpraktikum bei Dr. A. WAHNER am Institut für Atmosphärische Chemie (ICG-3) des Forschungszentrums Jülich

27.06.1997 – 14.05.1998 Diplomarbeit bei Prof. Dr. R. STREY am Lehrstuhl I des Instituts für Physikalische Chemie der Universität zu Köln

01.08.1997 – 30.10.1997 Beschäftigung als studentische Hilfskraft am Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln

15.05.1998 Abschluss der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung

15.06.1998 – 15.05.2002 Doktorarbeit bei Prof. Dr. R. STREY am Lehrstuhl I des Instituts für Physikalische Chemie der Universität zu Köln

01.07.1998 – 31.01.1999 Beschäftigung als wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln

seit 01.10.1998 Immatrikulation an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität zu Köln, Studiengänge „Chemie/Promotion“ sowie „Lehramt Sekundarstufe II“

01.02.1999 – 30.06.2002 Beschäftigung als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln (seit 01.02.2000 im DFG-Projekt „Argon-Keimbildung“)

SS 99 – SS 01 Mitglied des Fachausschusses Chemie der Universität zu Köln für die Gruppe der wissenschaftlichen Mitarbeiter

16.08.1999 – 08.01.2000 Forschungsaufenthalt als DAAD-Stipendiat bei Prof. Dr. B. E. WYSLOUZIL am Department of Chemical Engineering, Worcester Polytechnic Institute, Worcester, MA, USA

Kurzzusammenfassung

Messungen homogener Keimbildungsraten von Flüssigkeitströpfchen aus der Dampfphase als Funktion der Übersättigung zeigen eine schwächere Temperaturabhängigkeit als von der klassischen Keimbildungstheorie vorhergesagt. Neuere theoretische Ansätze auf Basis von Dichtefunktionalen sind bisher auf die Beschreibung von einfachen Systemen - wie z.B. Edelgasen - beschränkt. Quantitative Experimente zur Kondensation von Edelgasen existieren bisher nicht. Die physikochemischen Eigenschaften wie Dichte, Oberflächenspannung, Dampfdruck usw. sind dagegen gut bekannt. Daher wurde eine kryogene Nukleationspulskammer zur Messung der homogenen Keimbildung von Argon konstruiert. Wie die Messungen zeigen, ist die Wachstumsgeschwindigkeit bei den Keimbildungsbedingungen von Argon sehr schnell, so dass Keimbildung und Wachstum zunächst nicht entkoppelt werden konnten. Die Messungen erlauben trotzdem eine Abschätzung der Keimbildungsrate zu $J = 10^7 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ im Temperaturbereich von $52 < T / \text{K} < 59$ und Übersättigungen um $S \approx 10$. Damit weisen diese Experimente trotz ihrer vorläufigen Natur auf ein völliges Versagen der klassischen Keimbildungstheorie hin, die für die genannten Bedingungen Keimbildungsraten im Bereich 10^{-28} bis $10^{-13} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ vorhersagt. Interessanterweise kann auch die Dichtefunktionaltheorie diese Diskrepanz nur teilweise erklären. Im Verlauf der Experimente wurden Wachstumskurven von Argontröpfchen aus den gemessenen MIE-Streukurven gewonnen. Die gute Übereinstimmung von Modellrechnungen mit experimentellen Wachstumskurven erlaubt eine nahezu quantitative Beschreibung des experimentellen Lichtstreusignals. Dabei ergibt sich eine Abschätzung der Tröpfchenanzahldichte und der Polydispersität der Tröpfchenpopulation.

Abstract

In general, measurements of homogeneous nucleation rates of liquid droplets as a function of supersaturation from the vapor phase reveal a weaker temperature dependence than predicted by classical nucleation theory. Recent formulations based on density functional theory are limited to simple systems like e.g. noble gases. Quantitative experiments on vapor phase condensation of noble gases did not exist. The physico-chemical properties, though, like density, surface tension, vapor pressure etc. are well-known. Therefore, a cryogenic nucleation pulse chamber for measuring homogeneous nucleation rates of argon was constructed. As the measurements show, the growth rate of argon droplets at nucleation conditions is rather high so that nucleation and growth could not be decoupled. Nevertheless, the experiments permit extracting an estimate of the nucleation rate to $J = 10^7 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ at temperatures $52 < T / \text{K} < 59$ and supersaturations around $S \approx 10$. Accordingly, these experiments indicate – despite their preliminary nature – a complete failure of the classical nucleation theory, which predicts for the quoted conditions nucleation rates on the order of 10^{-28} to $10^{-13} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Interestingly, density functional theory can only partially explain the discrepancy. In the course of the experiments, growth curves for argon droplets were obtained from the measured MIE-scattering curves. The good agreement of the experimental growth curves with model calculations permit a near-quantitative description of the experimental light-scattering signal. The procedure provides an estimate for the number density of the droplets along with a measure of their polydispersity.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Keimbildung und Tröpfchenwachstum.....	1
1.2 Historischer Abriss und Literaturüberblick.....	5
1.2.1 <i>Homogene Keimbildung</i>	5
1.2.2 <i>Tröpfchenwachstum und Aerosole</i>	8
1.2.3 <i>Argon und Helium</i>	10
1.3 Motivation.....	10
1.4 Aufgabenstellung.....	16
2. Theoretische Grundlagen	18
2.1 Zur Theorie der Keimbildung	18
2.1.1 <i>Klassische Ansätze</i>	19
2.1.1.1 BECKER-DÖRING.....	19
2.1.1.2 GIRSHIK-CHIU.....	22
2.1.1.3 REISS-KEGEL-KATZ.....	23
2.1.2 <i>Das Nukleationstheorem</i>	23
2.1.3 <i>Dichtefunktionaltheorie</i>	24
2.1.4 <i>Molekular-Dynamische Simulation</i>	25
2.2 Zur Theorie des Tröpfchenwachstums	26
2.2.1 <i>Massenfluss</i>	27
2.2.1.1 Massenfluss im <i>continuum regime</i>	27
2.2.1.2 Massenfluss im <i>free molecule regime</i>	29
2.2.1.3 Massenfluss im <i>transition regime</i>	31
2.2.2 <i>Wärmefluss</i>	33
2.2.2.1 Wärmefluss im <i>continuum regime</i>	33
2.2.2.2 Wärmefluss im <i>free molecule regime</i>	33
2.2.2.3 Wärmefluss im <i>transition regime</i>	33
2.3 Einige Bemerkungen zur Anwendung der MIE-Theorie.....	34
3. Experimenteller Teil	37
3.1 Die kryogene Nukleationspulskammer	37
3.1.1 <i>Entwicklung</i>	38
3.1.2 <i>Arbeitsprinzip</i>	43
3.1.3 <i>Aufbau der Apparatur</i>	44
3.1.3.1 Kammer	46
3.1.3.2 Mischsystem.....	51
3.1.3.3 Pumpstand	53
3.1.3.4 Messsystem	54
3.2 Durchführung der Experimente mit Argon-Dampf	56
3.2.1 <i>Vorbereitung</i>	57
3.2.2 <i>Durchführung der Messungen</i>	58
4. Modellierung des Tröpfchenwachstums bei Keimbildungsexperimenten	60
4.1 Energie- und Massenbilanz I: Berechnung der Systemtemperatur am Ende des Wachstumsprozesses	60
4.2 Energie- und Massenbilanz II: Berechnung des Tröpfchenradius am Ende des Wachstumsprozesses	64
4.3 Berechnung von Tröpfchenwachstumskurven.....	67

5. Ergebnisse und Diskussion	70
5.1 Experimentelle Beobachtungen und Auswertung der Messungen	70
5.1.1 <i>Pulsexperimente</i>	70
5.1.2 <i>onset-Experimente</i>	73
5.2 Keimbildungsverhalten von Argon	77
5.2.1 <i>onset-Daten</i>	77
5.2.2 <i>Abschätzung der Keimbildungsrate und Vergleich mit der Theorie</i>	79
5.3 Analyse des Wachstumsverhaltens von Argon-Tröpfchen	86
5.3.1 <i>Gewinnung von Wachstumskurven aus dem Streulichtsignal</i>	86
5.3.2 <i>Vergleich der Wachstumskurve mit der Wachstumstheorie</i>	88
5.3.3 <i>Wärme und Massenfluss</i>	92
5.3.4 <i>Vergleich gemessener und berechneter Wachstums- und Streukurven</i>	93
5.4 Fazit und Ausblick zur experimentellen Methode	95
6. Zusammenfassung	97
A. Anhang	101
A.1 Verwendete Substanzen	101
A.2 Verwendete Größen und Funktionen	101
A.3 Tabellen	104
A.4 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	110
Literatur	113

1. Einleitung

1.1 Keimbildung und Tröpfchenwachstum

Aerosole beeinflussen die Chemie der Atmosphäre durch katalytische Wirkung außerordentlich. Sie spielen sowohl bei Reaktionen in der Troposphäre als auch bei der Entstehung der Wetterlage eine ebenso wichtige Rolle wie bei der Bildung des polaren, stratosphärischen Ozonlochs im antarktischen Frühling [1]. Die Entstehung und zeitliche Entwicklung natürlicher und anthropogener Aerosole wird durch Kondensationsvorgänge wesentlich beeinflusst. Ihre natürlichen Prozesse sind Nebelbildung, Wolkenbildung und Niederschlag. Da die experimentelle Untersuchung der Bildung von Kondensationskeimen und ihr Heranwachsen zu Tröpfchen die Voraussetzung sind, atmosphärische Kondensationsvorgänge zu verstehen, ist die Forschung auf diesem Gebiet gerade heute wichtig, obwohl sich Physiker und Chemiker schon seit den bahnbrechenden Experimenten von WILSON 1897 [2] quantitativ mit diesen Phänomenen beschäftigen. Aber auch für die Technik - insbesondere für die Entwicklung von Fluggerät, Düsen und Turbinen - ist ein quantitatives Verständnis der Keimbildung wichtig [3].

Man unterscheidet Keimbildungs-, Wachstums- und Alterungsprozesse. Bei der Keimbildung aus der Gasphase entsteht aus einem übersättigten Dampf eine neue kondensierte Phase. Diese neue Phase kann sich an Partikeln die *a priori* im System enthalten sind (Aerosolteilchen, Ionen, Staubpartikel, etc.) bilden; man spricht dann von heterogener Keimbildung. Sie findet in der Regel bei atmosphärischen Prozessen statt, wo Kondensation an Ionen und Staubteilchen wie z. B. Rußpartikeln erfolgt. Entsteht die neue Phase in Abwesenheit von Fremdpartikeln ausschließlich durch statistische Zusammenlagerung ihrer Dampfmolekeln zu Clustern, liegt homogene Keimbildung vor, die allerdings erst bei relativ hohen Übersättigungen des Dampfes mit großen Keimbildungsraten stattfindet. Endpunkt der Keimbildung durch spontane Fluktuation ist die Bildung eines kritischen Clusters mit 10 bis 100 Molekeln. Dieser ist in einem labilen Gleichgewichtszustand mit der umgebenden Dampf-Phase und wird, wenn er ein Molekel dazugewinnt, mit großer Wahrscheinlichkeit als Keim eines makroskopischen Tröpfchens spontan wachsen. Verliert der Cluster aber ein Molekel, wird er wahrscheinlich dem statistischen

Zerfall unterliegen. Die typische Zeitskala für die Keimbildung liegt unter einer Mikrosekunde. Das Wachstum der Keime zu Tröpfchen erfolgt im Millisekundenbereich.

Bei der Alterung der Tröpfchen kommt es zu Koagulation, bzw. Koaleszenz [4, 5] und zu Umlösung (OSTWALD-Reifung; vgl. [6, 7]). Diese Prozesse finden alle im Sekunden- und Stundenbereich statt. Abb. 1.1 zeigt den zeitlichen Zusammenhang von Keimbildung, Wachstum und Alterung.

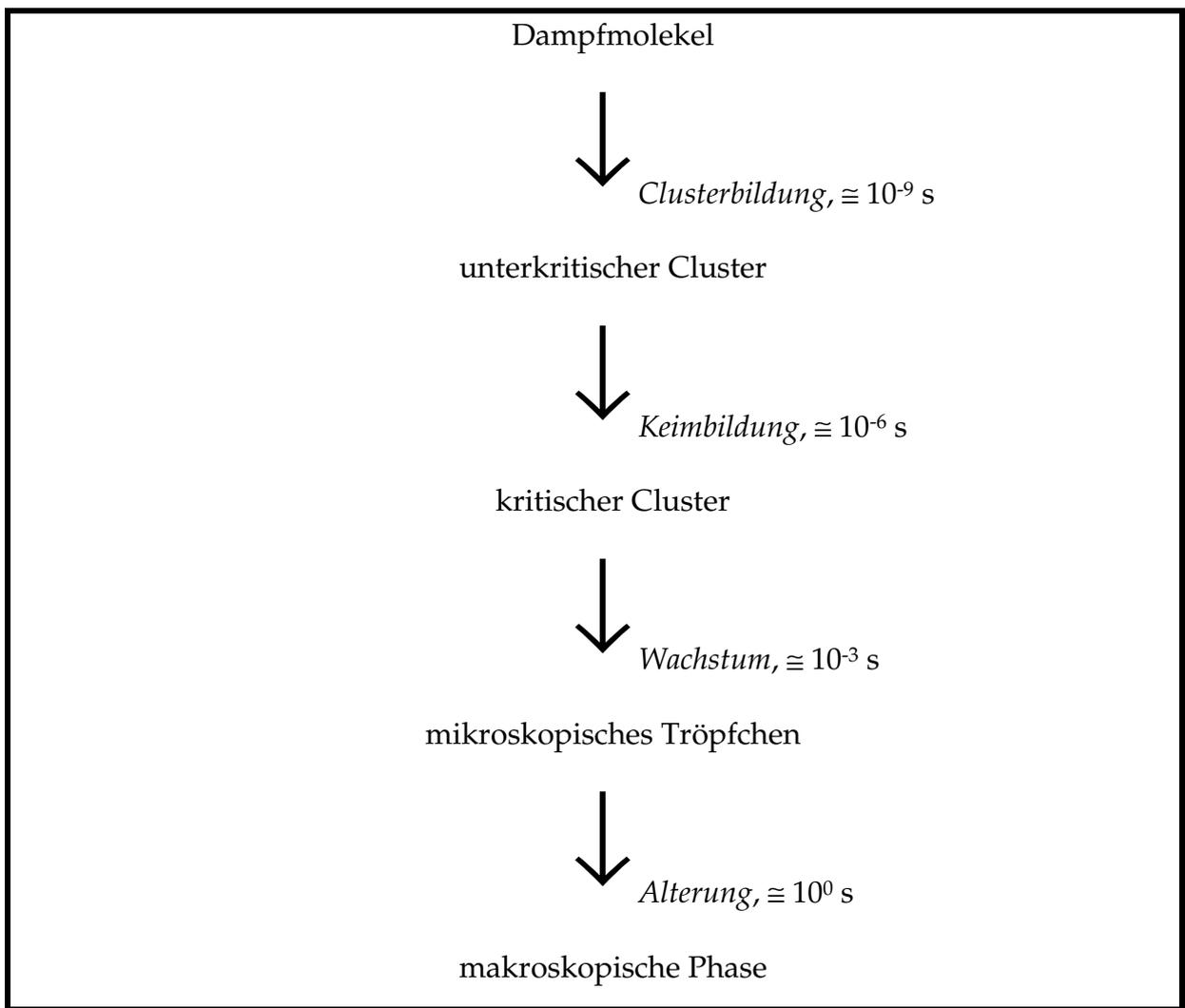


Abb. 1.1: Zeitlicher Zusammenhang von Keimbildung, Wachstum und Alterung

Versucht man die mit der Kondensation eines Dampfes verbundenen Prozesse qualitativ zu verstehen, ist ein experimenteller Aufbau nötig, der eine Trennung dieser Prozesse ermöglicht. Um ein quantitatives Verständnis zu erlangen, ist zudem noch die Beschränkung auf einfache Systeme erforderlich.

Die Trennung von Keimbildung und Wachstum gelingt mit der Nukleationspulsmethode. Sie ist in einem Übersichtsartikel von STREY *et al.*

beschrieben worden [4]. Bei ihrer Anwendung wird für einen kurzen Zeitraum von wenigen Millisekunden ein überkritisch übersättigter Dampfzustand erzeugt, währenddessen sich Keime bilden können und zu wachsen beginnen. Während dieser Zeitdauer wird darauf geachtet, dass der Dampfverbrauch und die Entwicklung von Kondensationswärme das System nur vernachlässigbar beeinflusst, um eine konstante Keimbildungsrate bei gleichbleibenden Systembedingungen zu gewährleisten. Anschließend wird die Übersättigung auf einen unterkritischen Wert zurückgeführt. Es findet zwar keine weitere Keimbildung statt, wohl aber das Wachstum der schon gebildeten Keime zu Tröpfchen. Da dieses Wachstum ein deutlich langsamerer Prozess als die Keimbildung ist, kann das Wachstum während des Expansionsminimums vernachlässigt und beide Prozesse als zeitlich getrennt angesehen werden. Daraus resultiert ein nahezu monodisperses Aerosol.

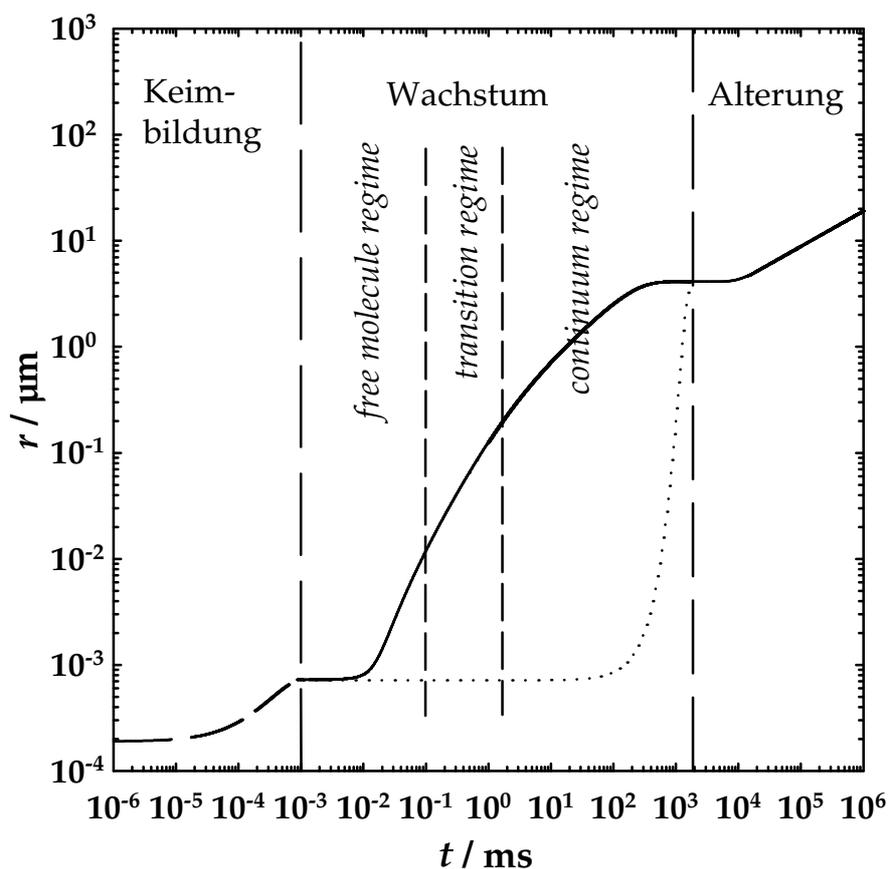


Abb. 1.2: Zeitliche Entwicklung des mittleren Radius einer Aerosolteilchenpopulation (durchgezogene Linie) von der Keimbildung, über das Wachstum bis zur Alterung. Dargestellt sind die unterschiedlichen Entwicklungsbereiche. Nach einer nicht näher bekannten Keimbildungsphase (gestrichelte Linie) beginnt das Wachstum des Keimes. Es durchläuft zunächst das kinetisch bestimmte *free molecule regime* bis zu einem Tröpfchenradius von ca. 10 nm. Bis zu einem Radius von ca. 200 nm schließt sich das *transition regime* an. Im darauffolgenden *continuum regime* findet das Wachstum diffusionsbestimmt statt. Nach Erreichen eines intermediären Gleichgewichtszustandes beginnt mit dem Hineinwandern des kritischen Radius (gepunktete Linie) in die Größenverteilung der Alterungsprozess (OSTWALD-Reifung).

In Abb. 1.2 sind die einzelnen Phasen der Aerosolentwicklung von der Keimbildung über das Wachstum bis hin zur Alterung dargestellt. Nach der Keimbildungsphase ist das Tröpfchenwachstum zuerst kinetisch bestimmt (*free molecule regime*¹⁾). In diesem Größenbereich (bis ca. 10 nm) wird das Wachstum mit Gleichungen beschrieben, die der kinetischen Gastheorie entstammen. Im *transition regime* (10 - 200 nm) ändert sich kontinuierlich der Mechanismus des Wachstumsprozesses zu diffusionsbestimmtem Wachstum. Dieses liegt dann ausschließlich im sich anschließenden *continuum regime* vor. In der Endphase des Wachstums erfolgt eine Dampfverknappung und eine Erwärmung des Systems, was zum zwischenzeitlichen Stillstand des Wachstums führt. Im weiteren zeitlichen Verlauf kommt es dann zu den typischen Alterungsprozessen.

Aus Abb. 1.2 erkennt man, dass die einzelnen Phasen der Entstehung, des Wachstums und der Alterung eines Aerosols ineinander übergehen. Es empfiehlt sich daher mit einer geeigneten experimentellen Methode die Entwicklung eines Aerosols vom Monomer eines übersättigten Dampfes über die Bildung des kritischen Clusters bis hin zum makroskopischen Tröpfchen zu studieren, um ein Gesamtverständnis des Kondensationsprozesses zu erreichen.

Bei makroskopischen Partikeln ist das Wissen über ihr Verhalten schon weit fortgeschritten, jedoch nimmt die experimentell bestätigte Kenntnis über die ablaufenden Prozesse mit geringer werdender Teilchengröße dramatisch ab. Besonders theoretisch umstritten sind die Keimbildungsphase (vgl. [8]) und das Wachstumsverhalten im *transition regime* (vgl. [5]). Für beide Fragestellungen liegen bisher nur begrenzte und oftmals widersprüchliche experimentelle Untersuchungen vor. Im vielfach theoretisch untersuchten Modellsystem „Argon“ konnte bisher Keimbildung nicht konsistent und Tröpfchenwachstum überhaupt nicht gemessen werden.

¹⁾ In Anlehnung an die internationale Literatur werden in dieser Arbeit die englischen Ausdrücke für die Größenbereiche des Wachstumsprozesses verwendet.

1.2 Historischer Abriss und Literaturüberblick

1.2.1 Homogene Keimbildung

Die ersten Arbeiten, in denen man auf die Unterkühlung einer Schmelze und ihre plötzliche Kristallisation und damit indirekt auf das Phänomen der Keimbildung aufmerksam wurde, datieren aus dem frühen 18. Jahrhundert (vgl. Kapitel 1 in [9]). Auch die experimentelle Untersuchung der Keimbildung aus der übersättigten Dampfphase hat schon eine lange Tradition. COULIER [10, 11] nutzte als erster 1875 das Prinzip der adiabatischen Expansion und der damit verbundenen sprunghaften Abkühlung der Gasphase, um übersättigte Dämpfe zu erzeugen. Aufbauend auf KIESSLING [12] entwickelte 1886 VON HELMHOLTZ [13] eine volumendefinierte Expansionsnebelkammer, bei der die Expansion durch Herausziehen eines Kolbens, der in diesem Falle eine Quecksilbersäule war, bewirkt wird. Nach gleicher Technik baute 1890 AITKEN [14, 15] den ersten Kondensationskeimzähler. WILSON erfand, nach der Konstruktion einer volumendefinierten Kammer 1897 [2], mit der er bahnbrechende Experimente zur Keimbildung aus übersättigten Dämpfen durchführte, 1933 auch die druckdefinierte Expansionsnebelkammer [16]. Bei ihr wird die Expansion des Gases in der Hauptkammer durch Öffnen eines Ventils zu einem Unterdruckrezipienten bewirkt. Erste quantitative Untersuchungen [17] der homogenen Keimbildung mit Expansionskammern, insbesondere die Untersuchungen von VOLMER und FLOOD [18], ergaben ungefähre Übereinstimmung mit der klassischen Keimbildungstheorie. In diesen Experimenten wurde, ebenso wie mit den später entwickelten Diffusionsnebelkammern [19, 20], nur die „kritische“ Übersättigung bestimmt, bei der qualitativ das Einsetzen homogener Keimbildung beobachtet werden konnte (*onset*).

Um die Messung von Keimbildungsraten als Funktion der Übersättigung und der Temperatur zu ermöglichen, müssen Keimbildung und Wachstum entkoppelt werden, da das anschließende Tröpfchenwachstum die Übersättigung schnell verringert und so die Keimbildungsrate beeinflusst. Dafür entwickelten ALLARD und KASSNER 1966 [21] eine Expansionskammer, in der die durch Expansion hervorgerufenen überkritischen Bedingungen nach einem bestimmten Zeitintervall durch eine geringe Rekompresseion beendet werden. Überkritische Expansionspulse mit einer Dauer > 10 ms wurden erzielt, die wachsenden Tröpfchen photographiert

und gezählt. Mit Kammern dieser Bauart ist die Messung von Keimbildungsraten J im Bereich zwischen 10^2 und $10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ möglich [22]. Das Funktionsprinzip von ALLARD und KASSNER nutzend, entwickelten WAGNER und STREY 1984 zunächst die Zwei-Kolben-Expansionskammer [23] mit einer Pulslänge von ca. 1 ms. Durch Anwendung der von WAGNER weiterentwickelten Konstantwinkel-MIE-Lichtstreuung (CAMS, [24]) gelang die direkte Messung von Keimbildungsraten in Abhängigkeit von Temperatur und Übersättigung für eine Vielzahl von Systemen mit großer Genauigkeit. STREY und Mitarbeiter führten 1994 durch Verwendung von zwei sequentiell schaltenden Ventilen eine Weiterentwicklung zur Zwei-Ventil-Nukleationspulskammer [4] durch, so dass heute Temperatur und Übersättigung unabhängig von einander eingestellt werden können. Um die reparaturanfällige Membran der Zwei-Ventil-Nukleationspulskammer zu vermeiden, wurde diese von ILAND zur Ein-Kolben-Nukleationspulskammer umgerüstet [25]. Dabei dient ein von WIESE am Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie in Göttingen entwickeltes pneumatisch betätigtes Ventil zur Trennung von Mess- und Expansionsvolumen und gleichzeitig als Kolben, der die Rekompensation im Messvolumen bewirkt. Mit der Nukleationspulstechnik können Keimbildungsraten J im Bereich zwischen 10^5 und $10^9 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ gemessen werden.

Als Alternative zu Expansionskammern wurden Stoßrohre (*shock tubes*) entwickelt und erstmals 1951 von WEGENER und LUNDQUIST [26] für Keimbildungsuntersuchungen eingesetzt. Sie basieren auf dem gleichen Grundprinzip wie die druckdefinierten Expansionsnebelkammern, aber die Verbindung zum Expansionsvolumen wird nicht durch Ventile, sondern durch die Zerstörung einer Membran geregelt. Der weitere Druckverlauf nach der Expansion hängt hier nicht von äußeren Eingriffen auf das Stoßrohr ab, sondern von sich ausbildenden Schockwellen im Rohr, die von der geometrischen Form des Stoßrohres bestimmt werden. Auch heute werden noch von einigen Arbeitsgruppen Stoßrohre für Keimbildungsuntersuchungen genutzt [27, 28], die in Verbindung mit CAMS im Vergleich zur Nukleationspulskammer ähnliche Ergebnisse liefern. Die neueste apparative Entwicklung in dieser Richtung ist die von PETERS konstruierte *piston expansion tube* (*pex-tube*), die ein Hybrid aus volumendefinierter Expansionskammer und Stoßrohr darstellt [29]. Stoßrohre erlauben Messungen im Bereich von $10^7 < J / \text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1} < 10^{11}$.

Auch die Überschalldüse (*supersonic nozzle*) wird für Keimbildungsuntersuchungen verwendet [3]. Die Überschalldüse hat allerdings den Nachteil, dass bislang keine direkten Ratenmessungen möglich sind, sondern nur die Bedingungen, bei denen Keimbildung auftritt (*onset*), festgestellt werden können. Da aber eine Transformation der substantielleren Ratenmessungen zu *onset*-Daten möglich ist, sind Raten- und *onset*-Messungen prinzipiell vergleichbar. Neuere Arbeiten zeigen, dass in der Überschalldüse die Bestimmung der Aerosolpartikel-Konzentration und -Größenverteilung mittels Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) möglich ist [30, 31]. Dies ermöglicht in Zusammenhang mit geeigneten Rechenmodellen für Gasströmung und Tröpfchenwachstum Rückschlüsse auf die erzielten Keimbildungsraten ($10^{15} < J / \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1} < 10^{17}$).

Weitere Techniken, die primär lediglich die Messung von *onset*-Daten und nur sekundär unter zu Hilfenahme von Rechen- und Theoriemodell auch Rückschlüsse auf die Keimbildungsrate erlauben, sind die eingangs erwähnte Diffusionsnebelkammer [32] (Messbereich $10^{-5} < J / \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1} < 10^2$) und das Diffusionsströmungsrohr [33] (Messbereich $10^2 < J / \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1} < 10^8$). Eine Übersicht über alle gängigen experimentellen Techniken für Keimbildungsuntersuchungen und die bis 1994 damit gemessenen Systeme findet sich in [34].

Die klassische Keimbildungstheorie (CNT) stammt aus den 1930er Jahren und geht auf BECKER und DÖRING (BD) zurück [35]. Neuere Variationen der klassischen Theorie stellen die selbstkonsistente klassische Theorie (SCCT) nach GIRSHICK und CHIU (GC) [36] sowie die erweiterte Theorie nach REISS, KEGEL und KATZ (RKK) dar [37]. Molekular-dynamische (MD) Simulationsmethoden [38, 39] und die Dichtefunktionaltheorie (DFT) [40, 41] sind von der klassischen Theorie unabhängige alternative Ansätze, die zwar in der theoretischen Debatte in den letzten Jahren Bedeutung erlangt haben, deren Anwendbarkeit aber noch sehr begrenzt ist. OXTOPY hat 1992 die derzeit diskutierten theoretischen Methoden in einem Übersichtsartikel dargestellt und mit experimentellen Ergebnissen verglichen [42]. Eine umfassende Abhandlung über die Theorie der Keimbildung hat KASHCHIEV 2000 veröffentlicht [43].

1.2.2 Tröpfchenwachstum und Aerosole

Ebenso lange wie die Keimbildung wird das Tröpfchenwachstum untersucht. Die frühen Arbeiten zu diesem Thema sind weitgehend mit den frühen Arbeiten zur Keimbildung identisch [2, 10-16] und von qualitativ-deskriptiven Charakter.

Die ersten Versuche zur experimentellen quantitativen Untersuchung des Tröpfchenwachstums gehen auf OWE BERG und GEORGE [44] 1968 zurück. In ihrer volumendefinierten Expansionsnebelkammer versuchten sie das Tröpfchenwachstum mit einer Hochgeschwindigkeitskamera zu beobachten, was misslang. 1969 schlug COHEN [45] einen experimentellen Aufbau vor, der die Grundlage aller weiteren Wachstumsuntersuchungen bilden sollte. Er benutzte Lichtstreuung bei einem Beobachtungswinkel von $\theta = 90^\circ$ zur Detektion der Tröpfchen und konnte wachstumsabhängige Streukurven in einer Diffusionsnebelkammer aufnehmen. Das gleiche Detektionsverfahren, jedoch bei einem Streuwinkel von $\theta = 30^\circ$, benutzten 1973 VIETTI und SCHUSTER [46, 47] an einer von ALLARD und KASSNER [21] gebauten Expansionsnebelkammer. Sie erzielten durch Vergleich der experimentell ermittelten, zeitlich aufgelösten Streukurven mit sich aus der MIE-Theorie ergebenden, vom Radius abhängigen Streulichtfunktionen erste quantitative Messungen der Zeitabhängigkeit des Tröpfchenradius. Die Beschreibung der Streuung von elektromagnetischen Wellen an sphärischen Körpern wurde 1908 von MIE [48] veröffentlicht. Die MIE'sche Streulichttheorie wurde umfassend von KERKER [49] dargestellt. 1973 veröffentlichte WAGNER [50] Messungen in einer von ihm neukonstruierten Expansionsnebelkammer. Hierbei nahm er Wachstumskurven von heterogen gebildeten Tröpfchen auf und beschrieb zudem zeitabhängige experimentelle Streukurven von homogen gebildeten Tröpfchen. 1974 veröffentlichte er Untersuchungen über Tropfenwachstum auf Latex-Aerosolteilchen bei verschiedenen Teilchenzahldichten, Übersättigungen und Streuwinkeln [51, 52]. Er fand nur kleine Abweichungen von theoretischen Wachstumskurven. Weitere Messungen des Wachstums von Wassertröpfchen wurden 1974/75 von VIETTI und FASTOOK [53, 54] veröffentlicht. 1976 untersuchten sie den Einfluss eines nicht-inerten Trägergases auf das Tröpfchenwachstum, in dem sie die Tröpfchen in CO_2 wachsen ließen [55]. Untersuchungen des Tröpfchenwachstums auf NaCl-Aerosolen in einer Expansionsnebelkammer führten HAGEN *et al.* [56] durch.

Auch Stoßrohre wurden für die Untersuchung des Tröpfchenwachstums genutzt. Erstmals untersuchten 1985 ROTH und FISCHER [57] die Verdampfung von Tröpfchen hinter Schockwellen. Eine weitere Arbeit zu diesem Thema veröffentlichten 1988 GOOSSENS *et al.* [58]. Sie führten diese mit Wassertröpfchen, die sich auf festen Aerosolpartikeln heterogen gebildet hatten, und mit Stickstoff als Trägergas aus.

1989 untersuchten PETERS und PAIKERT [59] erstmals quantitativ das Wachstum von homogen gebildeten Wassertröpfchen. Dazu verwendeten sie die Stoßrohrtechnik und Argon als Trägergas. Weitere Wachstumsmessungen von Wassertröpfchen in Argon und ein Vergleich mit theoretischen Wachstumskurven veröffentlichten sie 1994 [60]. PETERS und MEYER untersuchten in der *pex-tube* das Wachstum von Wassertröpfchen im reinen Dampf [61]. 1997 beschrieben RODEMANN und PETERS [62] binäres Wachstum von Wasser/1-Propanol-Tröpfchen in Stickstoff. PEETERS *et al.* haben 2001 das Wachstum von 1-Pentanol-Tröpfchen in Helium bei Atmosphärendruck und von Wassertröpfchen in Helium und Stickstoff bei hohen Drücken im Stoßrohr gemessen und präsentierten Vergleiche dieser Daten mit verschiedenen Wachstumsmodellen [63].

Zwischenzeitlich konnte auch in einer Expansionskammer das Wachstum homogen gebildeter Tröpfchen gemessen werden. Mit Hilfe der Nukleationspuls-kammer [4] untersuchte FLADERER 1998 das Wachstum von Wassertröpfchen bei verschiedenen Temperaturen und Tröpfchenkonzentrationen [64]. Es wurde eine gute Übereinstimmung der Messergebnisse mit der Tröpfchenwachstumstheorie von FUCHS und SUTUGIN [65] gefunden [66]. Auch Wachstumskurven, die unter Verwendung der analytischen Beschreibung des Massenflusses nach KULMALA [67] gerechnet wurden, beschreiben die experimentellen Ergebnisse vergleichbar gut [68]. BIET [69] führte analoge Messungen für 1-Pentanol durch.

Den ersten Versuch, das Wachstum von Tröpfchen theoretisch zu beschreiben, unternahm 1877 MAXWELL [70]. In dem Bemühen seinen theoretischen Ansatz zu verbessern und in Unkenntnis experimenteller Ergebnisse, wurde eine Vielzahl von Arbeiten veröffentlicht. Die Wachstumstheorien basieren auf dem MAXWELL'schen Ansatz, der den Massen- und Wärmefluss von einzelnen Tröpfchen betrachtet. Mit unterschiedlichen Annahmen über die Größe von Korrekturtermen in den unterschiedlichen Wachstumsbereichen erhält man schließlich Radius-Zeit-Kurven, die häufig eine numerische Lösung der gekoppelten Differentialgleichungen

erfordern. Durch Hinzunahme von Energie- und Massenbilanz können Wachstumsprozesse in Systemen beschrieben werden, wenn die Tröpfchen sich gegenseitig beeinflussen.

Die Literatur bis 1959 wurde von FUCHS [71] gesammelt und geschlossen dargestellt. WAGNER [72] referierte in einer umfangreichen Arbeit die Literatur bis 1982 und stellte eigene theoretische Ansätze vor, die er aber 1991 korrigierte [73]. 1994 veröffentlichte HEIDENREICH [74] einen Vergleich der diskutierten sekundären Wachstumseffekte. VESALA *et al.* [75] fassten die Literatur zum Wachstum von binären Aerosolpartikeln 1997 zusammen.

Um die Darstellung eines Gesamtbildes der Aerosolwissenschaft bemühen sich die Sammelbände von DAVIES [76] und SHAW [77] sowie die Monographien von WILLIAMS und LOYALKA [78] sowie HINDS [79]. Eine Übersicht über die Geschichte der Aerosolwissenschaft gibt der Sammelband von PREINING und DAVIS [80].

1.2.3 Argon und Helium

Argon - als zu kondensierender Dampf - und Helium - als Trägergas - haben in der vorliegenden Arbeit eine besondere Stellung. Durchführung und Interpretation der in dieser Arbeit gemachten Experimente verlangen eine genaue Kenntnis ihrer physikalischen und thermodynamischen Eigenschaften. In „GMELINS Handbuch der Anorganischen Chemie“ ist die Literatur dazu bis 1925 referiert [81]. Die Literatur über Argon und die anderen Edelgase bis 1960 wurde von COOK in einem zweibändigen Werk gesammelt herausgegeben [82, 83]. Darüber hinaus existieren Übersichtsartikel über die physikalischen und thermodynamischen Daten von Helium und Argon von YAWS *et al.* [84] sowie über die thermodynamischen Eigenschaften von Argon von STEWART und JACOBSEN [85].

1.3 Motivation

Es gibt zahlreiche experimentelle Untersuchungen zur homogenen Keimbildung mit einer Vielzahl von Substanzen [34] unter Verwendung verschiedenster Methoden. Naturgemäß wird eine besondere Aufmerksamkeit dem Keimbildungsverhalten von Wasser geschenkt. Bis in jüngste Zeit sah das experimentell gewonnene Bild jedoch sehr diffus aus. Abb. 1.3 zeigt den Stand der

Messungen im Jahre 1989 im p,T -Diagramm („WILSON-plot“). Bis dahin war es nur möglich, die kritischen Bedingungen der Keimbildung, d.h. den Übergang von vernachlässigbar kleiner zu sehr hoher Keimbildungsrate, zu ermitteln. Dieser Übergang ist durch die exponentielle Form der Keimbildungsausdrücke in der Tat recht scharf definiert.

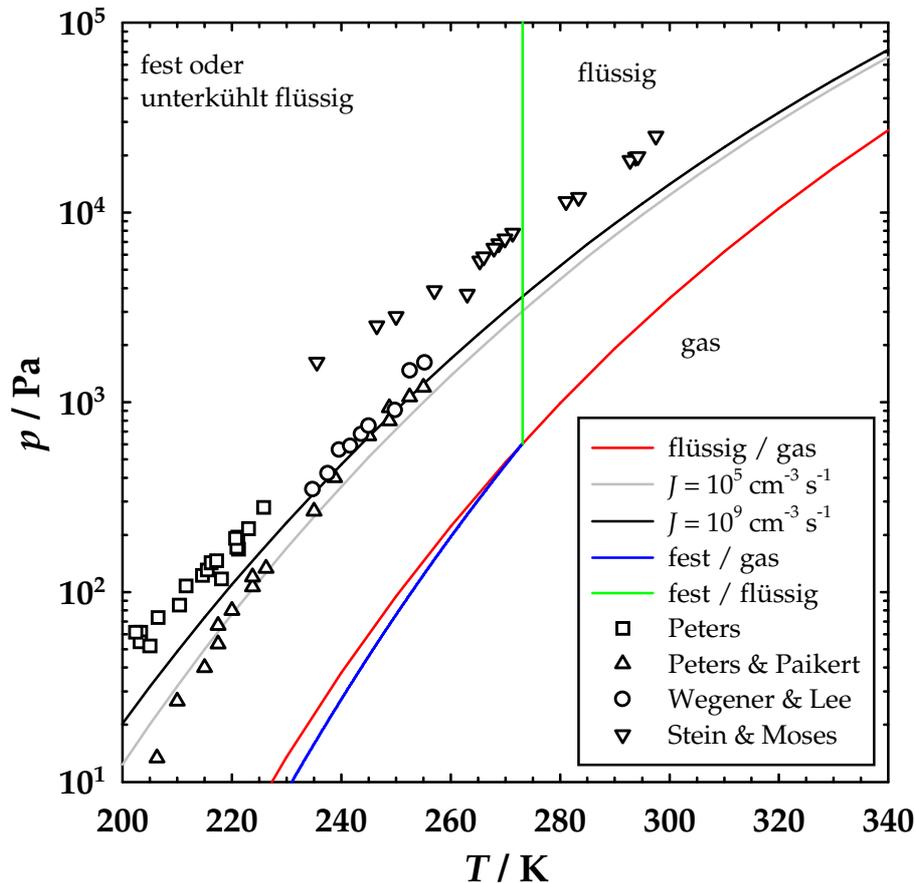


Abb. 1.3: Darstellung des Phasendiagramms und der kritischen Keimbildungsbedingungen (Datenpunkte nach [27, 88-90]) von H_2O . Die rote Linie zeigt den Dampfdruck flüssigen Wassers (Funktion nach [93]), die blaue den kristallinen Eises (Funktion nach [86]), die grüne ist die Schmelzkurve des Wassers (Funktion nach [87]). Schwarze, bzw. graue Linie beschreiben den Verlauf der Dampfdruck- und Temperaturbedingungen für Keimbildungsraten von 10^9 , bzw. $10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ nach der klassischen Keimbildungstheorie von BECKER und DÖRING [35].

Hier ist festzustellen, dass die unterschiedlichen Messmethoden [27, 88, 89, 90] sehr stark voneinander abweichende Ergebnisse liefern. Eine stichhaltige Überprüfung der Keimbildungstheorie war somit nicht möglich, insbesondere dadurch, dass die Detektionsempfindlichkeiten (beispielsweise in Form der Keimbildungsrate) nicht bekannt waren (zur Orientierung sind in der Grafik die Kurven der nach der klassischen Theorie zu erwartenden Bedingungen für eine

Keimbildungsrate von $J = 10^9$ und $10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ angegeben, die das Messfenster der Nukleationspulskammer repräsentieren).

Eine grundlegende Verbesserung dieser Situation gelang durch die Verwendung der Nukleationspulsmethode von STREY und Mitarbeitern [4] zur Messung der Keimbildungsraten von Wasser. Nach ersten Vormessungen im Jahr 1981 [23] und schon recht genauen Messungen von VIISANEN *et al.* im Jahr 1993 [91] (siehe auch zugehöriges *Erratum* [92]) folgten 2001 systematische Untersuchungen der Keimbildungsraten von WÖLK und STREY [93] über weite Bereiche von Übersättigung und Temperatur. Die Messungen wurden im Bereich der Keimbildungsrate von 10^5 bis $10^9 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ausgeführt und zeigen eine hohe Reproduzierbarkeit. Abb. 1.4 zeigt diese Messungen im WILSON-plot.

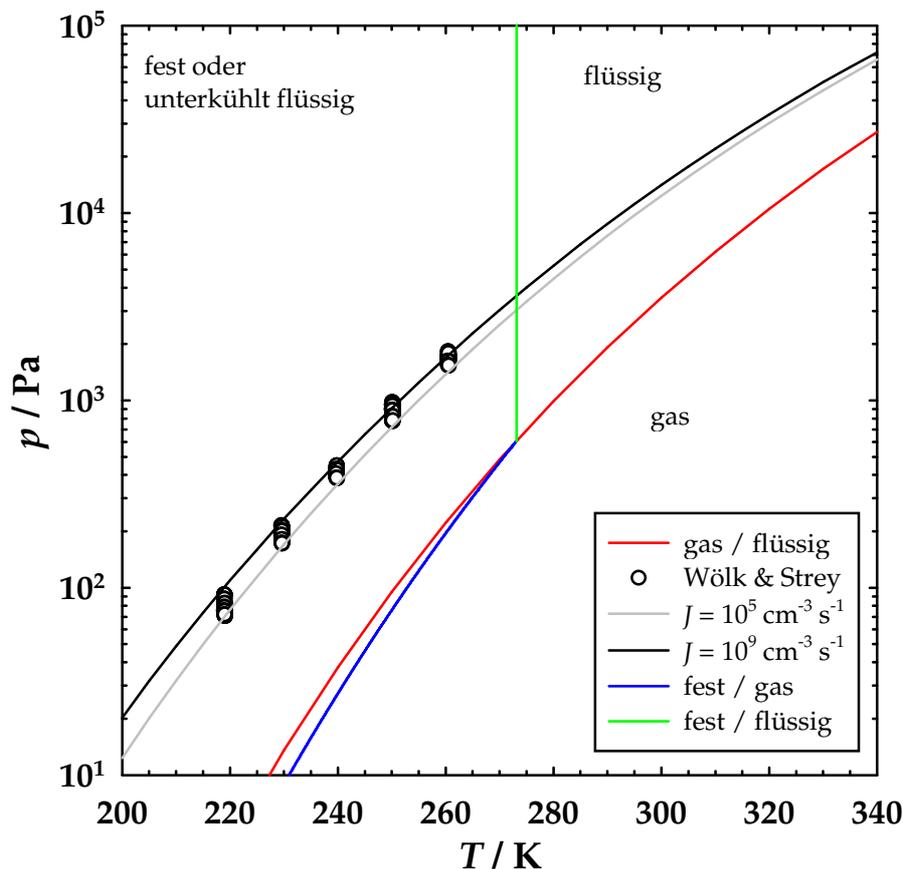


Abb. 1.4: Darstellung des Phasendiagramms von H_2O und der kritischen Keimbildungsbedingungen nach den Messungen von WÖLK und STREY (Kreise) [93]. Die rote Linie zeigt den Dampfdruck flüssigen Wassers (Funktion nach [93]), die blaue den von kristallinem Eis (Funktion nach [86]), die grüne ist die Schmelzkurve des Wassers (Funktion nach [87]). Schwarze, bzw. graue Linie beschreiben den Verlauf der Dampfdruck- und Temperaturbedingungen für Keimbildungsraten von 10^9 , bzw. $10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ nach der klassischen Keimbildungstheorie von BECKER und DÖRING [35].

Die Messungen liegen nahe der Vorhersage der klassischen Keimbildungstheorie [35]. Zu höheren Temperaturen ist aber eine immer stärkere Abweichung zu höheren Dampfdrücken zu beobachten. Besonders deutlich wird dies, wenn man die bandförmigen Ansammlungen der Messpunkte bei einzelnen Temperaturen nach der jeweiligen Übersättigung und der definitiven Keimbildungsrate auflöst. In Abb. 1.5 ist dieses im Detail dargestellt.

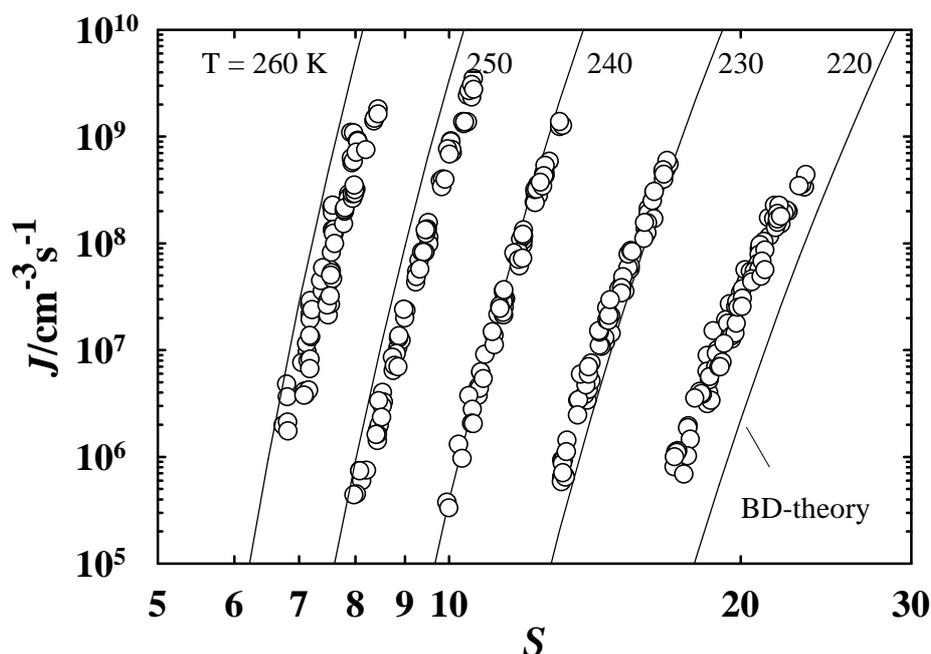


Abb. 1.5: Keimbildungsraten von Wasser nach den Messungen von WÖLK und STREY (Kreise) in Abhängigkeit der Übersättigung bei verschiedenen Temperaturen (entnommen aus [93]). Die Linien zeigen die nach der klassischen Keimbildungstheorie von BECKER und DÖRING [35] für die jeweiligen Temperaturen vorhergesagten Raten.

Man sieht in Abb. 1.5, dass bei hohen Temperaturen wesentlich höhere Übersättigungen - d. h. Dampfdrücke - als von der Theorie vorhergesagt gebraucht werden, um gleiche Keimbildungsraten zu erzeugen. Dieser Trend nimmt mit der Temperatur ab und kehrt sich schließlich unterhalb von 240 K um. Dies ist auf eine falsche Beschreibung der Temperaturabhängigkeit in der klassischen Theorie zurückzuführen. Bei anderen Substanzen (z. B. Schwefel [94], Alkane [95, 96], etc.) findet man ebenso jeweils eine Temperatur, bei der die Vorhersagen der klassischen Keimbildungstheorie bestätigt werden; entfernt man sich jedoch von dieser Temperatur, wird die Übereinstimmung drastisch schlechter. Neuere Variationen der klassischen Theorie [36, 37] liefern ebenfalls nur punktuelle Übereinstimmungen mit

den experimentellen Ergebnissen, obwohl von diesen die Temperaturabhängigkeit tendenziell besser beschrieben wird.

Auf GIBBS geht die Annahme zurück, dass ein Keim als ein sphärischer Tropfen zu behandeln ist, welcher die gleichen physikalischen Eigenschaften wie die entsprechende makroskopische Phase besitzt, insbesondere dessen Oberflächenspannung und Dichte. Mit Hilfe dieser Voraussetzung, die in der Literatur [5] als Kapillaritätsnäherung (*capillarity approximation*) bezeichnet wird, gelingt der klassischen Theorie die Beschreibung der Keimbildung unter Verwendung leicht zugänglicher makroskopisch messbarer Größen. Gerade die Kapillaritätsnäherung steht aber im Zentrum fundamentaler Kritik an der klassischen Theorie, da die Haltbarkeit dieser Näherung für Cluster von einigen wenigen (10 bis 100) Molekeln in Frage gestellt wird.

Nach KASHCHIEV [43] ergeben sich aus dieser grundsätzlich anzuzweifelnden Betrachtung fünf von der klassischen Theorie unbeantwortete Fragen:

1. Wie definiert sich ein Cluster, d. h. wie bestimmt sich seine Oberfläche und sein Radius?
2. Wie sind Form, Struktur und Dichte eines kleinen Clusters?
3. Mit welcher Genauigkeit kann die Grenzflächenspannung als unabhängig von der Clustergröße angesehen werden?
4. Was ist die physikalische Bedeutung der Grenzflächenspannung, wenn Cluster mehr Molekel in der Grenzfläche als im *bulk* haben?
5. Warum wird nach der klassischen Theorie die Keimbildungsarbeit nicht Null bei Annäherung an die Spinodale?

Diese offenen Fragen zeigen die Unzulänglichkeit der klassischen Theorie auf. Ihre Stärke, den komplizierten Prozess der Keimbildung mit anschaulichen, leicht zugänglichen Größen der Bulkphase zu beschreiben, ist gleichzeitig ihre prinzipielle Schwachstelle. Eine neue Theorie, die diese Schwachstelle vermeiden will, muss sich daran messen lassen, ob sie physikalisch sinnvolle Antworten auf die aufgeworfenen Fragen zu liefern vermag.

Beim Betrachten der Literatur drängt sich der Eindruck auf, dass eine leistungsfähige Theorie wohl eine molekulare Theorie sein wird, die die individuellen Eigenschaften der chemischen Komponenten berücksichtigt. In diesem Zusammenhang wird von Theoretikern immer wieder betont, dass sich eine neue

Theorie zuerst an der Beschreibung einfacher Systeme beweisen muss (vgl. z. B. [40]). Die bisher experimentell untersuchten Substanzen haben aber allesamt starke nicht ideale Wechselwirkungen, wie z. B. Wasserstoffbrücken, die nur schwerlich in einer allumfassenden, auf den mikroskopischen Gegebenheiten aufbauenden Theorie entsprechend ihrer tatsächlichen Bedeutung *a priori* berücksichtigt werden können. Abhilfe kann es daher nur durch systematische experimentelle Untersuchung einfacher kondensierbarer Substanzen geben, bei denen das Verhalten auf molekularer Ebene schon mit großer Genauigkeit durch von der klassischen Theorie unabhängige, d. h. die Kapillaritätsnäherung vermeidende, theoretische Ansätze wie molekular-dynamische Simulationsmethoden [38, 39] oder die Dichtefunktionaltheorie [40, 41] beschrieben werden kann. Für diese Untersuchungen erscheinen die mittelschweren Edelgase und insbesondere Argon als geeignete Systeme.

Bisher gab es nur sehr wenige Versuche, die homogene Keimbildung aus Argondampf zu messen. Ein erster Versuch wurde von PIERCE *et al.* [97] unternommen. In einer Überschalldüse wurde für einige wenige Temperaturen nur ein ungefährer Bereich für die kritischen Bedingungen von Dampfdruck und Temperatur, bei denen Argon-Keimbildung einsetzt (*onset*), bestimmt. Ähnlich unpräzise Messungen mittels Expansion durch eine Drosselblende wurden auch von LEWIS und WILLIAMS veröffentlicht [98]. Mit der Überschalldüse erzielten STEIN [99] sowie WU *et al.* [100] erste aussagekräftige *onset*-Messungen. Ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Stoßrohr in der Modifikation der *cryogenic shock tube* setzten MATTHEW und STEINWANDEL [101] ein (siehe auch [102]), um den *onset* der Argon-Keimbildung zu messen. Ihre Ergebnisse weichen sehr stark von denen in Überschalldüsen gemessenen ab. In einem modifizierten Stoßrohr, der *cryogenic LUDWIG tube*, die ein konstruktives Hybrid aus Stoßrohr und Überschalldüse darstellt, haben STEINWANDEL und BUCHHOLZ [103] weitere Messungen vorgenommen. Die Ergebnisse liegen zwischen denen mit Überschalldüsen (PIERCE *et al.*) gewonnenen und den reinen Stoßrohr-Messungen (MATTHEW und STEINWANDEL). Die aktuellsten Messungen wurden im Stoßrohr von ZAHORANSKY *et al.* [104, 105] durchgeführt.

Die bisher bekannten Ergebnisse sind in Abb. 1.6 zusammengestellt. Schon die groben Messungen, die es in der Literatur gibt, lassen erkennen, dass die klassische Keimbildungstheorie Keimbildungsraten vorhersagt, die weit unter den

experimentellen liegen. Auffällig ist auch, dass viele Messpunkte (aus [101, 104]) im Bereich der extrapolierten Dampfdruckkurve des flüssigen Argons liegen. Die betreffenden Autoren postulieren feste Partikel. Mit Bezug auf die Dampfdruckkurve festen Argons wären auch diese Punkte im übersättigtem Bereich. Ergebnisse aus molekulardynamischen Simulationsrechnungen lassen hingegen im gesamten Messbereich der Nukleationspulskammer flüssige Argontröpfchen erwarten [106].

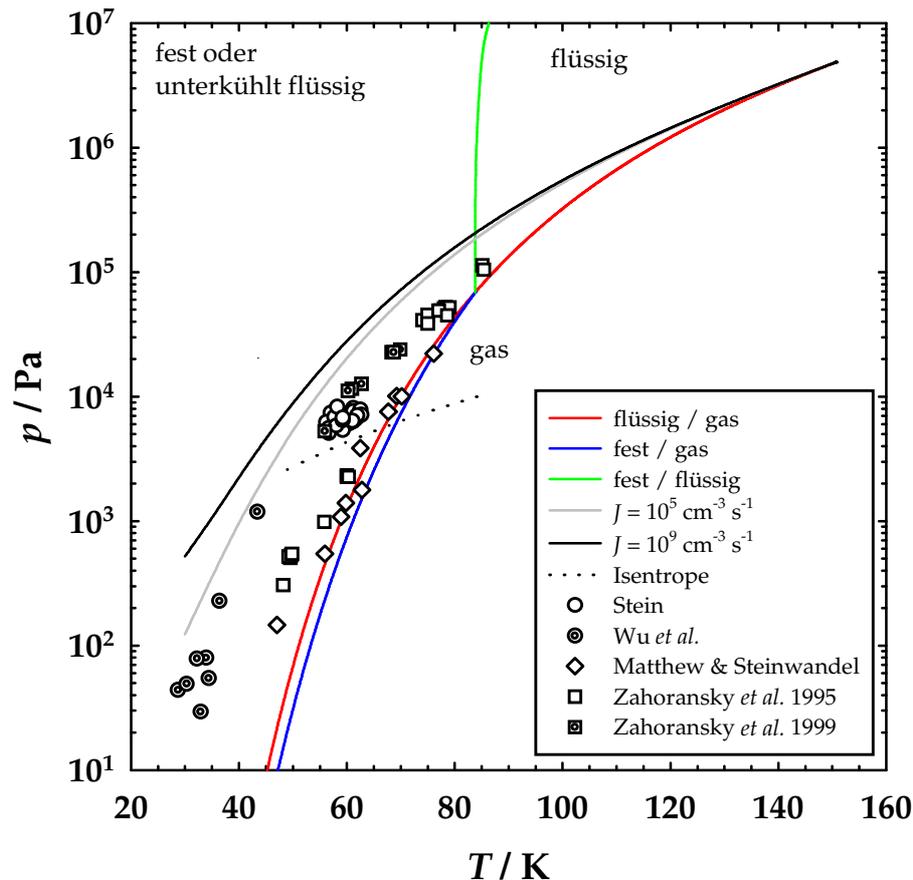


Abb. 1.6: Darstellung des Phasendiagramms und der kritischen Keimbildungsbedingungen (Datenpunkte nach [99-101, 104, 105]) von Argon. Die rote Linie zeigt den Dampfdruck flüssigen Argons $p_{e,l}$ (Funktion nach [85] und [107]), die blaue den kristallinen Argons $p_{e,s}$ (Funktion nach [108]) und die grüne die Schmelzkurve von Argon $p_{e,l-s}$ (Funktion nach [109]). Schwarze, bzw. graue Linie beschreiben den Verlauf der Dampfdruck- und Temperaturbedingungen für Keimbildungsraten von $J = 10^9$, bzw. $10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ nach der klassischen Keimbildungstheorie von BECKER und DÖRING [35]. Die Isentrope (gepunktete Linie) gibt exemplarisch den Verlauf von Temperatur und Dampfdruck bei einem adiabatischen Expansionsexperiment wieder (ausgehend von $T_0 = 84 \text{ K}$ und $p_{v,0} = 10 \text{ kPa}$).

1.4 Aufgabenstellung

Bisher existieren für Argon nur Messungen des *onsets* der Keimbildung, der in Abhängigkeit der Empfindlichkeit der Nachweismethode unterschiedlich definiert wird, mit einer breiten Streuung der Ergebnisse (siehe Abb. 1.6). Über eine direkte

Messung von Keimbildungsraten, die wesentlich spezifischere Vergleiche mit den Vorhersagen der Keimbildungstheorien, wie beispielsweise die Größe des kritischen Clusters, zulässt, ist bisher nicht in der Literatur berichtet worden. Dies ist sicherlich auf die für die experimentelle Untersuchung von Argonkeimbildung nötigen, nur schwer handhabbaren tiefen Temperaturen zurückzuführen.

Diese Arbeit sollte die dementsprechend schwierige Aufgabe der Messung homogener Keimbildungsraten für Argon in Angriff nehmen. Diese Aufgabe bedeutete die vollständige Neuentwicklung einer Expansionskammer, die die Anwendung der Nukleationspulsmethode bei tiefen Temperaturen ermöglicht. Hierzu waren eine Reihe tieftemperaturspezifische Material- und Konstruktionsprobleme zu lösen.

Als erstes war zu zeigen, dass homogene Keimbildung von Argon homogen induziert werden kann. Es sollten dann ähnlich wie für Wasser (vgl. Abb. 1.4) *onsets* für Argon und, wenn möglich, ganze *J-S* Kurven (vergleichbar Abb. 1.5) gemessen werden. Wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit ist die vollständige Neuentwicklung einer Expansionskammer, die die Anwendung der Nukleationspulsmethode bei tiefen Temperaturen ermöglicht. Zusätzlich sollte die Wachstumstheorie kleiner Tröpfchen von FUCHS und SUTUGIN [65], deren Tauglichkeit für Wassertröpfchen in Argon von FLADERER [64] und für *n*-Pentanol-Tröpfchen in Argon von BIET [69] nachgewiesen wurde, auf das nahezu ideale System von Argon-Tröpfchen in Helium übertragen und experimentell überprüft werden.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert: Kapitel 2 stellt die gängigen theoretischen Vorstellungen über die Keimbildung und das Tröpfchenwachstum dar und gibt Einblick in die für die Messmethode relevanten Aspekte der MIE-Theorie. Kapitel 3 beschreibt den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Versuchsaufbau und die experimentellen Vorgehensweisen. In Kapitel 4 wird das numerische Modell zur Berechnung von Tröpfchenwachstumskurven dargestellt. Kapitel 5 beinhaltet die erzielten Messergebnisse und diskutiert sie im Vergleich mit theoretischen Beschreibungen für Keimbildung und Wachstum. In Kapitel 6 werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst.

2. Theoretische Grundlagen

In diesem Abschnitt werden die Grundzüge der klassischen Keimbildungstheorie sowie neuere theoretische Ansätze vorgestellt. Ebenso werden die Tröpfchenwachstumstheorie und die methodenrelevanten Teile der MIE-Theorie dargestellt.

2.1 Zur Theorie der Keimbildung

Bei der theoretischen Beschreibung der Keimbildung kann man unterscheiden zwischen solchen Theorien, die auf der Basis des klassischen Ansatzes von BECKER und DÖRING [35] beruhen, und grundsätzlich anderen Ansätzen, die die kritisierte Schwachstelle der klassischen Theorie, die Kapillaritätsnäherung (*capillarity approximation*), vermeiden wollen. Die Unterschiede der theoretischen Ansätze können anhand ihrer jeweiligen Cluster-Definitionen verdeutlicht werden, die schematisch in Abb. 2.1 dargestellt sind.

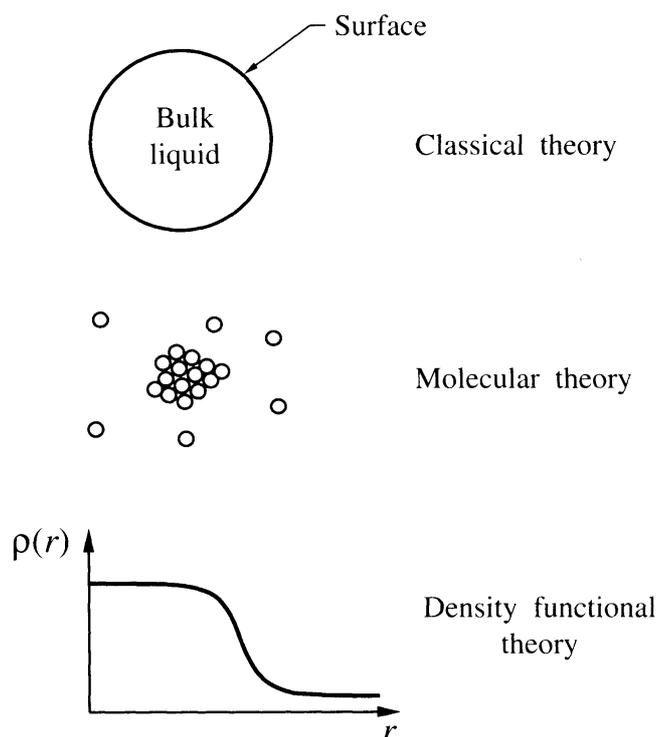


Abb. 2.1: Die unterschiedlichen Grundkonzeptionen der Keimbildungstheorien dargestellt anhand ihrer jeweiligen Cluster-Definitionen (entnommen aus [5]). Oben das Tröpfchenmodell mit definierter Oberfläche nach der klassischen Theorie, in der Mitte der Cluster mit molekularem Aufbau, wie er in der MD-Simulation verwendet wird, und unten in Form eines Dichteprofiles nach der Dichtefunktionaltheorie.

Die klassische Theorie basiert auf einem Tröpfchenmodell mit scharf definierter Oberfläche. Dieses Tröpfchen - obwohl selbst mikroskopisch - wird mit den

Eigenschaften der makroskopischen Bulkphase beschrieben. Die klassische Theorie und deren Verbesserungen haben daher den Vorteil, dass Keimbildungsraten aus makroskopisch messbaren Größen errechnet werden können.

Die alternativen Arbeiten konzentrieren sich auf die mikroskopischen Gegebenheiten, befinden sich in einem frühen Entwicklungsstadium und benötigen präzise intermolekulare Wechselwirkungspotentiale. Diese werden zur Zeit noch für die verschiedenen Substanzen entwickelt. Allerdings sind die Dichtefunktionaltheorie [40, 41], die den Cluster anhand eines Dichteprofiles beschreibt, und molekular-dynamische (*MD*) Simulationsansätze [38, 39] teilweise schon in der Lage, das in dieser Arbeit untersuchte Argon zu beschreiben.

Im Rahmen dieser Arbeit sind wegen der konzeptionellen Einfachheit der klassischen Theorie und ihrer analytischen Form nur die erste und die neuesten Versionen der klassischen Theorie mit Erwähnung der nötigen Zwischenstufen dargestellt. Dies reicht aus, um die experimentellen Ergebnisse zu diskutieren. Zudem werden die Grundzüge der Dichtefunktionaltheorie und die *MD*-Simulationsmethode kurz skizziert.

2.1.1 Klassische Ansätze

2.1.1.1 BECKER-DÖRING

Der erste Schritt bei der Bildung einer neuen Phase ist die Keimbildung. Die Keime sind definiert als kritische Cluster von Molekülen einer neuen Phase, die sich mit ihrer sie umgebenden Mutterphase in einem labilen Gleichgewicht befinden. Das bedeutet, dass beim Übergang von der gasförmigen in die flüssige Phase ein aus n^* Molekülen bestehender kritischer Cluster bei Nettoverlust eines Moleküls zerfällt, während der Nettozugewinn eines Teilchens zum Wachstums bis hin zu einem makroskopischen Tropfen führt. GIBBS machte die Annahme, dass ein Keim ein sphärisches Gebilde ist, welches die gleichen physikalischen Eigenschaften wie die makroskopische Phase besitzt. Unter dieser Voraussetzung kann das Verhältnis des Dampfdrucks eines kleinen Tröpfchens $p_{e,r}$ zu dem Dampfdruck der makroskopischen Phase $p_{e,\infty}$ mit der GIBBS-THOMSON-Gleichung [110]

$$\frac{p_{e,r}}{p_{e,\infty}} = \exp\left\{\frac{2\sigma M_v}{RT\rho_l r}\right\} \quad (2.1)$$

ausgedrückt werden. Hierbei ist σ die Grenzflächenspannung der makroskopischen flüssig-gas Grenzfläche, ρ_l die makroskopische Dichte der flüssigen Phase und M_v die Molmasse des Dampfes. r ist der Radius des als kugelförmig angenommenen Clusters, k die BOLTZMANN-Konstante und T die Temperatur. Das Verhältnis der Dampfdrücke

$$S = \frac{p_v}{p_{e,\infty}} \quad (2.2)$$

wird als Übersättigung bezeichnet. Dabei ist p_v der tatsächliche Dampfdruck in der Gasphase. Berücksichtigt man, dass aus der Teilchenzahl n im Cluster in Verbindung mit dem sich aus der Dichte der flüssigen Phase ergebenden Molekülvolumen v_l das Volumen des Clusters nach

$$nv_l = \frac{4\pi r^3}{3} \quad (2.3)$$

folgt, erhält man unter der Voraussetzung des labilen Gleichgewichtes zwischen Keim und umgebender Dampfphase, d. h. $p_v = p_{e,r}$, aus Gleichung (2.1) die Anzahl der Molekel im kritischen Keim

$$n^* = \frac{32\pi v_l^2 \sigma^3}{3(kT \ln S)^3} \quad (2.4)$$

Die auch von BECKER und DÖRING (BD) [35] verwendete klassische Keimbildungsarbeit

$$\Delta G_{BD}^* = n^* \Delta\mu + \sigma A_{n^*} = n^* \Delta\mu + 4\pi r^{*2} \sigma, \quad (2.5)$$

die zur Bildung eines kritischen Keimes mit n^* Molekülen geleistet werden muss, setzt sich zusammen aus dem n^* -fachen der Differenz der chemischen Potentiale in der flüssigen Phase und in der Gasphase

$$\Delta\mu = \mu_l - \mu_g = -kT \ln S \quad (2.6)$$

und der zu überwindenden Oberflächenenergie beim Aufbau der Oberfläche $A_{n^*} = 4\pi r^{*2}$. Abb. 2.2 zeigt die freie Clusterbildungsenthalpie ΔG als Funktion des Radius. Während im untersättigten Zustand ($S < 1$) ΔG unendlich wächst, durchläuft

sie im übersättigten Zustand ($S > 1$) ein Maximum. Dieses Maximum entspricht der zur Bildung des kritischen Keimes nötigen freien Enthalpie ΔG^* .

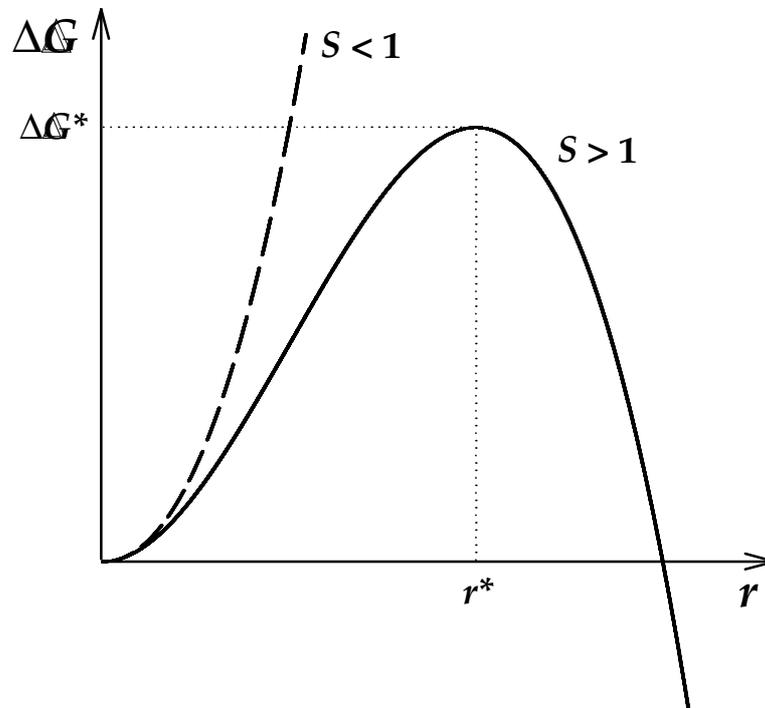


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der freien Clusterbildungsenthalpie ΔG als Funktion des Radius r eines Clusters mit n Molekeln im übersättigten ($S > 1$) und nicht gesättigten ($S < 1$) Zustand. Das Maximum ΔG^* determiniert nach der klassischen Theorie den Radius des kritischen Keimes r^* .

Ganz allgemein gilt für die auf der klassischen Theorie beruhenden Ansätze für die Keimbildungsrate J , d. h. der Zahl der pro Sekunde und Volumeneinheit entstehenden Keime, der Zusammenhang

$$J_{CNT} = K \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (2.7)$$

wobei es je nach theoretischem Ansatz für die Keimbildungsarbeit ΔG^* und den kinetischen Vorfaktor unterschiedliche Ausdrücke gibt. Die Proportionalitätskonstante K in Gleichung (2.7) ist durch kinetische Überlegungen von BECKER und DÖRING erstmals 1935 ermittelt worden [35]. Die klassische Keimbildungstheorie ergibt damit für die Keimbildungsrate

$$J_{BD} = \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi m}} v_l \left(\frac{p_v}{kT}\right)^2 \exp\left(-\frac{16\pi v_l^2 \sigma^3}{3(kT)^3 (\ln S)^2}\right) \quad (2.8)$$

2.1.1.2 GIRSHIK-CHIU

In der Herleitung der Keimbildungsrate nach BECKER und DÖRING (*BD*) wird die freie Enthalpie für die Bildung eines Clusters mit der Größe $n = 1$, also eines Monomers, nicht Null. Dies ist schon COURTNEY [111] und später auch BLANDER und KATZ [112] aufgefallen, die daher die Keimbildungsarbeit im Gegensatz zu Gleichung (2.5) als

$$\Delta G^* = -(n^* - 1)\Delta\mu + \sigma A_{n^*-1} \quad (2.9)$$

definierten. Dies führt zu einer Verminderung der Keimbildungsrate um den Faktor $1 / S$.

GIRSHIK und CHIU [36] gelang es, einen funktionalen Ausdruck für den letzten Term in Gleichung (2.10) zu finden, indem sie den Anteil für ein Monomer vom Oberflächenterm des klassischen Ausdrucks (Gleichung (2.5)) subtrahierten

$$\Delta G_{GC}^* = -(n^* - 1)\Delta\mu + \sigma A_{n^*} - \Theta. \quad (2.10)$$

Hierbei ist

$$\Theta = \frac{(36\pi)^{1/3} (v_l)^{2/3} \sigma}{kT} \quad (2.11)$$

die Oberflächenenergie eines Monomers mal dessen „Clusteroberfläche“ in Einheiten von kT . Für die Keimbildungsrate nach GIRSHIK und CHIU (*GC*) gilt somit

$$J_{GC} = K \exp\left(-\frac{\Delta G_{GC}^*}{kT}\right) = \frac{\exp(\Theta)}{S} J_{BD}. \quad (2.12)$$

Die Keimbildungsraten nach GIRSHIK und CHIU ergeben gegenüber den Keimbildungsraten nach BECKER und DÖRING eine veränderte Abhängigkeit von der Temperatur T und der Übersättigung S . Die sich nach J_{GC} ergebenden Keimbildungsraten liegen bei gleicher Übersättigung und Temperatur um mehrere Größenordnungen höher als J_{BD} . Da GIRSHIK und CHIU die Inkonsistenz der klassischen Theorie behoben haben, wird ihre theoretische Beschreibung auch „selbstkonsistente klassische Theorie“ (*SCCT*) genannt.

2.1.1.3 REISS-KEGEL-KATZ

Die neueste Entwicklung auf Basis der klassischen Keimbildungstheorie setzt an der BOLTZMANN-Verteilung der Cluster an. Die Anzahldichte der kritischen Cluster

$$N_{n^*} = N_1 \exp\left(-\frac{\Delta G_{BD}^*}{kT}\right) \quad (2.13)$$

muss nach REISS, KEGEL und KATZ (RKK) [37] in der Form

$$N_{n^*} = \frac{Re}{S} N_1 \exp\left(-\frac{\Delta G_{BD}^*}{kT}\right) \quad (2.14)$$

modifiziert werden. Hierbei ist S die Übersättigung und Re die sogenannte „replacement free energy“. Nach Betrachtungen auf molekularer Ebene - insbesondere der Definition des Clustervolumens - kann die Keimbildungsrate nach REISS, KEGEL und KATZ im Endergebnis als

$$J_{RKK} = \sqrt{\frac{v_l}{kT\kappa n}} \frac{\exp(\Theta)}{S} J_{BD} = \sqrt{\frac{v_l}{kT\kappa n}} J_{GC} \quad (2.15)$$

beschrieben werden, wobei κ die isotherme Kompressibilität ist. Gleichung (2.15) liefert Keimbildungsraten in vergleichbarer Größenordnung wie die Theorie von GIRSHIK und CHIU, zeigt aber wiederum eine (allerdings nur geringfügig) andere Temperaturabhängigkeit (vgl. [113]).

2.1.2 Das Nukleationstheorem

Eine besondere Eigenschaft von Keimbildungsratenkurven als Funktion der Übersättigung ist, dass sie ein direktes Maß für die Anzahl der Moleküle im kritischen Cluster darstellt. KASHCHIEV [114] hat dies als „Nukleationstheorem“ unabhängig von keimbildungstheoretischen Ansätzen als

$$\left. \frac{\partial \Delta G^*}{\partial \Delta \mu} \right|_T = -n^* \quad (2.16)$$

formuliert.

Da nach Gleichung (2.7)

$$\frac{-\Delta G^*}{kT} + \ln K = \ln J \quad (2.17)$$

gilt, folgt unter Verwendung von Gleichung (2.6)

$$\left. \frac{\partial \ln J}{\partial \ln S} \right|_T = - \left. \frac{\partial \Delta G^*}{\partial \Delta \mu} \right|_T + \left. \frac{\partial \ln K}{\partial \ln S} \right|_T. \quad (2.18)$$

Im Rahmen der klassischen Theorie wird daraus

$$\left. \frac{\partial \ln J}{\partial \ln S} \right|_T = n^* + 2. \quad (2.19)$$

Für GIRSHIK-CHIU und REISS-KEGEL-KATZ ergibt sich

$$\left. \frac{\partial \ln J}{\partial \ln S} \right|_T = n^* + 1. \quad (2.20)$$

Das bedeutet, dass die Anzahl der Moleküle im kritischen Cluster (bis auf 1 oder 2 Moleküle) praktisch modellfrei durch die Steilheit der Keimbildungsratenkurven gegeben ist. Messungen der Steilheit stellen somit eine wichtige experimentelle Information dar.

2.1.3 Dichtefunktionaltheorie

Wie in Kapitel 1.3 ausgeführt, setzt die Kritik an der klassischen Theorie bei der Kapillaritätsnäherung an. Um diese zu vermeiden, wurde von ZENG und OXTOBY [40] die Anwendung der Dichtefunktionaltheorie (DFT) zur theoretischen Behandlung der Keimbildung eingeführt. Im Gegensatz zur klassischen Theorie benutzen sie nicht die nur vom Partikelradius r abhängende freie Enthalpie $\Delta G(r)$, sondern berechnen sie in funktionaler Form in Abhängigkeit des tatsächlichen durchschnittlichen sphärischen Dichteprofiles $\rho(r')$ als $\Delta G(\rho(r'))$ (vgl. [8] und Abb. 2.1). Dabei muss die Dichte im Zentrum des Partikels nicht der der makroskopischen Bulkphase entsprechen. Das Dichteprofil des kritischen Clusters $\rho^*(r')$ ergibt sich als Sattelpunkt im funktionalen Raum, für den $\partial G / \partial \rho = 0$ gilt. Das Dichteprofil kann nach verschiedenen Methoden, die auf einer theoretischen Beschreibung der freien Enthalpie inhomogener Fluide basieren, berechnet werden. Dafür ist die genaue Kenntnis von intermolekularen Wechselwirkungspotentialen Voraussetzung.

Mit Hilfe des Dichteprofiles lassen sich auch thermodynamische Größen wie die Grenzflächenspannung berechnen. Benutzt man diese sowie die aus dem Dichteprofil berechnete freie Energie des kritischen Clusters in Verbindung mit

Gleichung (2.7), so kann die Keimbildungsrate bestimmt werden. Die Keimbildungsrate ergibt sich aber auch direkt aus *DFT*-Rechnungen. TALANQUER und OXTOPY zeigten, dass beide Methoden vergleichbare Ergebnisse liefern [41].

Ein analytischer Ausdruck für die Keimbildungsrate, wie ihn die klassische Theorie liefert, existiert für die Dichtefunktionaltheorie bisher nicht. Dies begrenzt ihre praktische Anwendung, zumal die für die Berechnung notwendigen Wechselwirkungspotentiale bisher nur für einfache Systeme wie Edelgasatome existieren. Eine genauere Betrachtung der Dichtefunktionaltheorie und ihrer Methodik liegt nicht im Fokus dieser experimentell ausgerichteten Arbeit. Hierzu sei auf die einschlägige Literatur verwiesen [42].

2.1.4 Molekular-Dynamische Simulation

Ein anderer Ansatz, der von atomistischen Betrachtungen ausgeht, ist die auf Molekular-Dynamik (*MD*) basierende Computersimulation [38, 39, 106, 115]. Hierbei werden in einem Computer Gassysteme simuliert, wobei die einzelnen Atome als Massenpunkte mit einem festgelegten intermolekularen Wechselwirkungspotential behandelt werden. In kleinen Zeitschritten wird für jedes einzelne Teilchen die auf dieses Teilchen wirkende Kraft, sowie die daraus resultierende Beschleunigung und eine neue Position des Gasmolekels im dreidimensionalen Raum berechnet.

Ausgehend von einer willkürlichen Anfangskonfiguration kann nach einer bestimmten Zeit (im ns-Bereich) davon ausgegangen werden, dass das Gas in der Simulation einen Gleichgewichtszustand erreicht hat. Die Temperatur des Systems kann dabei über Variation der kinetischen Energie der Teilchen konstant gehalten oder verändert werden. Letzteres nutzt man zur Erzeugung eines übersättigten Zustands. Nach einem solchen Temperatursprung bilden sich verstärkt einige wenige Molekel enthaltende Cluster, die schließlich nach längerer Simulationszeit Größe und Stabilität entwickeln. Die in einem geeigneten Modellsystem gebildete Anzahl von stabilen Clustern ist dabei häufig 1 bis ca. 15. Die Keimbildungsrate ergibt sich als Quotient von Clusteranzahl und dem Produkt aus dem Simulationsvolumen und der Zeitdifferenz zwischen dem Temperatursprung und dem Auftreten stabiler Cluster.

Da für alle Teilchen alle Wechselwirkungen mit den anderen Molekeln berechnet werden müssen und diese sich in einem Zeitschritt nur wenig bewegen dürfen,

damit das Gesamtsystem während eines Zeitschritts konstante Bedingungen aufweist, sind *MD*-Simulationen äußerst rechenaufwendig. Damit man überhaupt das Auftreten stabiler Cluster beobachten kann, müssen die Simulationen entweder sehr lange Laufzeiten haben oder sehr große Übersättigungen gewählt werden. Zudem ist bei einer geringen Anzahl auftretender stabiler Cluster die Statistik sehr schlecht. Die Simulationen müssen daher häufig wiederholt werden, um quantitative Aussagen bezüglich der Keimbildungsrate zu erhalten. Die bisher mit *MD*-Techniken bestimmten Raten liegen - bedingt durch die großen Übersättigungen der Systeme - in der Größenordnung von 10^{24} bis $10^{26} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ [106]. Der für Experimente mit Expansionskammern typische Messbereich liegt wesentlich tiefer und ist daher zumindest bis heute nicht mit *MD*-Techniken zugänglich. Es besteht jedoch durch den anhaltenden Fortschritt bei der Optimierung der Prozessorleistung Hoffnung, diesen in absehbarer Zeit zu erreichen, zumindest aber in den Bereich der mit Überschalldüsen erzielbaren Keimbildungsraten ($J \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) vorzustoßen.

Bei der alternativen Monte-Carlo-Simulationstechnik (*MC*) werden Teilchen unter Verwendung computergenerierter Zufallszahlen stochastisch verschoben [116] und die jeweilige Energie des Systems unter Verwendung von intermolekularen Wechselwirkungspotentialen berechnet. So können zwar größere Systeme simuliert, aber nur begrenzt Erkenntnisse über die Dynamik der Systeme gewonnen werden. Bei Keimbildungsuntersuchungen mit Hilfe der *MC* wird nach einem Minimum bei der freien Clusterbildungsenergie gesucht. Daraus kann in Verbindung mit Gleichung (2.7) die Keimbildungsrate bestimmt werden.

2.2 Zur Theorie des Tröpfchenwachstums

Für das Tröpfchenwachstum ist der Massenfluss, d. h. die Beschreibung der zeitlichen Veränderung der Masse des Tröpfchens, von großer Bedeutung. Mit dem Massenfluss geht durch die Kondensationswärme auch eine Temperaturänderung des Tröpfchens einher, die sich durch einen Wärmefluss über die Trägergasmolekel in die Umgebung des Tröpfchens verbreitet. Das Tröpfchenwachstum wird durch diese beiden Flüsse bestimmt und lässt sich in drei Phasen unterteilen (vgl. [5]). Ist das Tröpfchen groß (mit Radien größer als $0.2 \mu\text{m}$), findet das Wachstum ausschließlich diffusionsbestimmt statt. Jedes, das Tröpfchen erreichende Teilchen wird angelagert, wobei der limitierende Faktor der Transport der Teilchen zum

Tröpfchen ist, der durch die Diffusion der Teilchen bestimmt wird. Man spricht in diesem Größenbereich, bei dem der Massenfluss als Diffusionsproblem aufgefasst wird, vom *continuum regime*. Bei sehr kleinen Tröpfchenradien (kleiner als 10 nm) sind die Tröpfchen durch die Gültigkeit der KELVIN-Gleichung (vgl. Gleichung (2.38)) sehr nahe an einem (jedoch labilen) Gleichgewichtszustand. Die Tröpfchen selbst verhalten sich wie Gasteilchen und das Wachstum geschieht durch Anlagerung von Dampfmolekeln (Kondensationsrate), die das Tröpfchen entsprechend der kinetischen Gastheorie treffen. Dem entgegen steht eine durch die Kelvin-Gleichung bestimmte Verdampfungsrate, die nur geringfügig kleiner ist. Der Wachstumsprozess läuft in diesem Größenbereich (*free molecule regime*) relativ langsam und gehemmt ab. Die beiden sehr unterschiedlichen Wachstumsbereiche, die einer gänzlich anderen Beschreibung bedürfen, werden durch das *transition regime* (Größenbereich ca. 10 nm bis 200 nm) verbunden, in dem sich die Charakteristika des Wachstumsprozesses kontinuierlich von einem Grenzfall zum anderen ändern. Demzufolge muss die Formulierung des Massentransports entsprechend dem jeweiligen Größenbereich angepasst werden.

2.2.1 Massenfluss

2.2.1.1 Massenfluss im *continuum regime*

Wachstum und Verdampfung von Tröpfchen sind Prozesse, die in Technik und Natur die häufigsten Phasenübergänge darstellen. Die ersten Versuche der theoretischen Beschreibung dieses Phänomens gehen auf MAXWELL zurück. In einem Artikel von 1877 [70] geht er von einem sphärischen, relativ zum umgebenden einheitlichen Medium bewegungslosen Tröpfchen aus. Der Dampfdruck auf der Oberfläche des Tröpfchens soll dem Gleichgewichtsdampfdruck entsprechen. Demnach betrachtete er das Wachstum eines Tröpfchens im *continuum regime*. Der diffusionsbestimmte Fluss I_c durch eine sphärische, mit dem Tröpfchen konzentrische Oberfläche mit dem Radius a zum Tröpfchen, kann durch

$$I_c = 4\pi a^2 D \frac{dc}{da} \quad (2.21)$$

beschrieben werden. Hierbei ist D der Diffusionskoeffizient und c die Dampfdichte. Die Integration dieser Gleichung ergibt

$$c = -\frac{I_c}{4\pi a D} + y. \quad (2.22)$$

Ist c_∞ die Dampfdichte im Abstand $a = \infty$, so folgt aus Gleichung (2.22) $y = c_\infty$. Auf der Oberfläche eines Tröpfchens mit dem Radius r herrscht die Dampfdichte c_r . Somit gilt

$$c_r = -\frac{I_c}{4\pi r D} + c_\infty. \quad (2.23)$$

Hieraus folgt die *Maxwell*-Gleichung, die den ausschließlich diffusionskontrollierten Dampfstrom

$$I_c = 4\pi r D (c_\infty - c_r) \quad (2.24)$$

auf die Tröpfchenoberfläche beschreibt. Erfüllt der Dampf das ideale Gasgesetz, kann Gleichung (2.24) mit

$$c = \frac{p M_v}{RT} \quad (2.25)$$

umgeformt werden. Der Massenstrom ergibt sich dann zu

$$I_c = \frac{4\pi r D M_v (p_{v,\infty} - p_{e,r})}{RT}, \quad (2.26)$$

wobei $p_{v,\infty}$ der Dampfdruck weit entfernt vom Tröpfchen und $p_{e,r}$ der Gleichgewichtsdampfdruck auf der Tröpfchenoberfläche ist. Der Fluss ist nicht konstant, da er linear vom Radius abhängig ist. FUCHS [71] zeigte aber, dass er als quasistationär angesehen werden kann, wenn die Systemdichte des Dampfes $\rho_v = p_v M_v / R T$ sehr viel kleiner als die Dichte des Tropfens ρ_l ist. Daher gilt für den diffusionsbestimmten Fluss zu jedem Zeitpunkt

$$I_c = \frac{dm}{dt}. \quad (2.27)$$

Die Masse m eines Tropfens ist

$$m = \rho_l \frac{4\pi}{3} r^3 \quad (2.28)$$

und somit folgt aus den Gleichungen (2.26) - (2.28):

$$\frac{\rho_l r dr}{dt} = \frac{DM_v(p_{v,\infty} - p_{e,r})}{RT} \quad (2.29)$$

Integriert man Gleichung (2.29), so ergibt sich

$$r = \sqrt{\frac{2DM_v(p_{v,\infty} - p_{e,r})}{\rho_l RT} t + r_0^2}. \quad (2.30)$$

Gleichung (2.30) stellt die MAXWELL'sche Lösung des radialsymmetrischen Diffusionsproblems dar und liefert unter der Annahme der Quasistationarität eine einfache Wachstumsfunktion. Unberücksichtigt bleibt hierbei die zeitliche Variation des tatsächlichen Dampfdrucks durch Kondensation, bzw. des Oberflächendampfdrucks (bei genügend großen Tröpfchen entspricht er dem Gleichgewichtsdampfdruck der makroskopischen flüssigen Phase) durch die von der Kondensationsenthalpie verursachte Temperaturerhöhung des Tröpfchens.

2.2.1.2 Massenfluss im *free molecule regime*

Der andere Grenzfall für das Tröpfchenwachstum ist das *free molecule regime*. Hier ist der Tröpfchenradius klein im Verhältnis zur mittleren freien Weglänge λ_v der Dampf moleküle. Dieses wird durch die dimensionslose KNUDSENZahl

$$Kn = \frac{\lambda_v}{r} \quad (2.31)$$

zum Ausdruck gebracht, die im reinen *free molecule regime* deutlich größer als 100 ist. Im *free molecule regime* gelten Transportgleichungen, die aus der kinetischen Gastheorie stammen, da sich die Tröpfchen wie Gasmolekel verhalten. Wichtig für den Massentransport ist die Stoßzahl

$$Z = \frac{p_v}{\sqrt{2kT\pi m_v}}. \quad (2.32)$$

Hierbei ist p_v der Dampfdruck und m_v die Masse eines Dampfmoleküls. Der Kondensationsfluss $I_{cond,\infty}$ auf eine ebene Oberfläche A , die mit ihrer Dampfphase im Gleichgewicht steht, ergibt sich zu

$$I_{cond,\infty} = AZ_\infty m_v \quad (2.33)$$

mit

$$Z_\infty = \frac{p_e(T)}{p_v} Z \quad (2.34)$$

und $p_e(T)$ als dem makroskopischen Gleichgewichtsdampfdruck. Hierbei ist aufgrund der Gleichgewichtsbedingung zu beachten, dass

$$I_{cond,\infty} = -I_{evap,\infty} \quad (2.35)$$

gilt. Dabei ist I_{evap} der Verdampfungsfluss. Überträgt man diesen Fall auf ein im Gleichgewichtszustand befindliches Tröpfchen mit gekrümmter Oberfläche, so gilt mit $A = 4\pi r^2$

$$I_{cond,r} = -I_{evap,r} = 4\pi r^2 m_v Z_r, \quad (2.36)$$

wobei

$$Z_r = \frac{p_{e,r}}{p_v} Z \quad (2.37)$$

und

$$p_{e,r} = p_e(T) \exp\left\{\frac{2\sigma M_v}{RT\rho_l r}\right\}. \quad (2.38)$$

ist. Gleichung (2.38) stellt die KELVIN-Gleichung dar. Wenn ein Tröpfchen betrachtet wird, das von einer Gasphase umgeben ist, deren Dampfdruck $p_v = p_{v,\infty}$ höher als der Gleichgewichtsdampfdruck des Tröpfchens $p_{e,r}$ ist, dann findet eine Anlagerung von Dampfteilchen auf der Tröpfchenoberfläche entsprechend der Stoßzahl Z statt. Die Verdampfung erfolgt aber nur entsprechend dem Dampfdruck des Tröpfchens nach

der KELVIN-Gleichung mit Z_r . Somit ergibt sich für den Gesamtfluss I_k des Tröpfchens im *free molecule regime*

$$I_k = I_{cond} + I_{evap,r} = 4\pi r^2 m_v (Z - Z_r) = \frac{4\pi r^2 M_v}{\sqrt{2RT\pi M_v}} (p_{v,\infty} - p_{e,r}) \quad (2.39)$$

Der kritische Cluster mit dem Radius

$$r^* = \frac{2\sigma v_l}{kT \ln S}, \quad (2.40)$$

wobei für die Übersättigung

$$S = \frac{p_{v,\infty}}{p_e(T)} \quad (2.41)$$

gilt, steht mit seiner umgebenden Dampfphase im Gleichgewicht. Daher gibt es keinen Netto-Massenfluss zu ihm und es folgt

$$p_{v,\infty} = p_{e,r}. \quad (2.42)$$

Gewinnt er aber durch statistische Fluktuation nur ein Molekül hinzu, wodurch sein Radius überkritisch wird, ist der nach Gleichung (2.39) gegebene Fluss größer Null. Damit ist er ein Keim und sein Wachstum zum makroskopischen Tröpfchen nicht mehr aufzuhalten. Da aber I_k zu Beginn klein ist, verläuft der Wachstumsprozess kurz nach der Keimbildung sehr träge. Dies ändert sich erst, dann aber dramatisch, wenn der Einfluss der KELVIN-Gleichung mit wachsendem Tröpfchenradius abnimmt.

2.2.1.3 Massenfluss im *transition regime*

Beide zuvor dargestellten Wachstumsprozesse stellen Grenzfälle des Tröpfchenwachstums dar. Beschreiben die Massenflussgleichungen für das *continuum regime* das Wachstum von Tröpfchen, die schon als makroskopisch betrachtet werden können, so gelten die Gleichungen des *free molecule regimes* für Tröpfchen von der Größenordnung des kritischen Clusters. Um das Wachstum aber vom kritischen Cluster bis zum makroskopischen Tröpfchen ohne Bruch zu beschreiben, müssen die Gleichungen des *free molecule regimes* in die Gleichungen des

continuum regimes kontinuierlich überführt werden. Dieser Übergangsbereich wird als *transition regime* bezeichnet. Die charakteristischen KNUDSENZahlen liegen im *transition regime* zwischen $Kn = 10$ und $Kn = 1$.

Um Gleichungen für das *transition regime* zu formulieren, ist es wichtig sich klar zu machen, welche Anforderungen die beiden Grenzfälle des Wachstums an sie stellen. Wendet man (in physikalisch unzulässiger Weise) die Gleichungen für das *continuum regime* und das *free molecule regime* jeweils über den ganzen Wachstumsbereich an, stellt man fest, dass für kleine Tröpfchen das Wachstum durch die für diesen Größenbereich falschen *continuum*-Gleichungen, relativ zu den dort gültigen *free molecule*-Beziehungen, zu früh einsetzt. D. h., dass der Massenfluss nach Gleichung (2.26) zu stark ausfällt. Umgekehrt liefern die *free molecule*-Gleichungen für große Tröpfchen auch eine Überbewertung des Massenflusses im Vergleich zu den für kleine KNUDSENZahlen gültigen Massenflussgleichungen des *continuum regimes*.

Will man also beide Grenzfälle verbinden, so wird als Grundlage der Massenfluss eines Grenzfalles genommen und in Richtung des anderen Grenzfalles korrigiert. Der Korrekturparameter β_M ist eine Funktion von Kn und wird klein für den Größenbereich, der nicht als Basis für den Massenfluss dient. Sein Maximalwert ist 1. Für den Massenfluss folgt demnach

$$I = \beta_M(Kn)I_X. \quad (2.43)$$

Sowohl die Massenflussgleichung des *continuum regimes* als auch die des *free molecule regimes* können als I_X verwendet werden. Die Proportionalität von β_M in Bezug auf Kn kehrt sich dabei aber um. In der Literatur sind eine Vielzahl von Formulierungen für β_M zu finden. Eine Auswahl dazu findet sich bei SEINFELD und PANDIS [5].

Eine einfache, von der KNUDSENZahl abhängige Korrektur von I_c durch den Korrekturfaktor β_M wurde von FUCHS und SUTUGIN [65, 117] vorgeschlagen. Danach gilt

$$\beta_M = \frac{1 + Kn}{1 + \left(\frac{4}{3} + 0.377\right)Kn + \frac{4}{3}Kn^2}. \quad (2.44)$$

2.2.2 Wärmefluss

2.2.2.1 Wärmefluss im *continuum regime*

Analog zu Gleichung (2.24) gilt für den Wärmefluss Q_c im *continuum regime* zwischen Tröpfchen und Gasphase

$$Q_c = 4\pi r \chi (T_\infty - T_d). \quad (2.45)$$

Hierbei ist χ die Wärmeleitfähigkeit, T_∞ die Temperatur weit entfernt vom Tröpfchen und T_d die Oberflächentemperatur des Tröpfchens (das Tröpfchen selbst wird als isothermer Körper angenommen).

2.2.2.2 Wärmefluss im *free molecule regime*

Wie der Massenfluss bedarf auch der Wärmefluss im Größenbereich des *free molecule regime* einer anderen Beschreibung als im *continuum regime*. Basierend auf der kinetischen Gastheorie leiteten FUCHS und SUTUGIN [117] einen Ausdruck für den Wärmefluss

$$Q_k = \pi r^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_g}} \left(C_{p,m,g} + \frac{R}{2} \right) \frac{p}{RT} (T_\infty - T_d) \quad (2.46)$$

im *free molecule regime* ab. Mit den Grenzfällen des Wärmeflusses verhält es sich ähnlich wie mit denen des Massenflusses. Q_c liefert für den *free molecule* Bereich zu große Werte, ebenso Q_k für das *continuum regime*.

2.2.2.3 Wärmefluss im *transition regime*

Im *transition regime* ändert sich während des Wachstums der Wärmefluss kontinuierlich von Q_k zu Q_c . Um ihn kontinuierlich berechenbar zu machen, wird analog zu Gleichung (2.43) eine Wärmeflussgleichung verwendet und mit einem von der KNUDSENZahl des Trägergases

$$Kn_T = \frac{\lambda_g}{r} \quad (2.47)$$

abhängenden Faktor β_T für den Größenbereich, in dem diese Wärmeflussgleichung keine Gültigkeit besitzt, nach

$$Q = \beta_T (Kn_T) Q_X. \quad (2.48)$$

korrigiert. Zu verschiedenen Formulierungen von β_T vgl. [65] und [72].

FUCHS und SUTUGIN haben für β_T eine Formulierung entsprechend Gleichung (2.44) in Verbindung mit Q_c vorgeschlagen:

$$\beta_T = \frac{1 + Kn_T}{1 + \left(\frac{4}{3} + 0.377\right)Kn_T + \frac{4}{3}Kn_T^2} \quad (2.49)$$

Bei Wasser und 1-Pentanol-Tröpfchen wurde eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen Wachstumskurven und solchen, die mit Hilfe der Massen- und Wärmeflussbeschreibung nach FUCHS und SUTUGIN berechnet wurden, gefunden [64, 66, 69].

2.3 Einige Bemerkungen zur Anwendung der MIE-Theorie

Die MIE'sche Streulichttheorie liefert die Grundlage zur Auswertung der durchgeführten Messungen. Berechnet wird die exakte Lösung der Streulichtintensität einer monochromatischen, ebenen, polarisierten, elektromagnetischen Welle durch eine isotrope, homogene, dielektrische Kugel von beliebiger Größe unter verschiedenen Beobachtungswinkeln [118]. Beobachtet man die Intensität des an einem sphärischen Körper mit konstantem Brechungsindex gestreuten Lichts einer definierten Wellenlänge unter einem festen Winkel, so ist diese nur vom Radius des Körpers abhängig.

Die Intensität ist aber keine streng monotone Funktion, sondern durchläuft radienabhängig charakteristische Maxima und Minima. Durch geeignete Auswahl der Wellenlänge der verwendeten Strahlung ist es möglich, die Theorie für die jeweilige Größe der untersuchten Objekte optimal anzuwenden. Für die Untersuchung von Tröpfchen eignet sich besonders Licht im sichtbaren Bereich. In dieser Arbeit wurde das Licht eines LASERS mit einer Wellenlänge von 632.8 nm verwendet.

Die Theorie beschreibt nur die Streuung eines einzelnen Teilchens. Unter der stillschweigenden Übereinkunft, dass sich im Streuvolumen ein Teilchen befindet, das bei der gegebenen optischen Anordnung einen kleinen Bruchteil ϕ_{scat} des durchfallenden Lichtflusses ϕ_{trans} in den Photomultiplier streut, kann man die Streulichtintensität mit $I_{scat}(r)$ bezeichnen. Dabei gilt

$$I_{scat} = \frac{\phi_{scat}}{\phi_{trans}}. \quad (2.50)$$

Solange die Teilchen die gleiche Größe haben und sich einander nicht elektromagnetisch beeinflussen oder es zu Mehrfachstreuung kommt, kann angenommen werden, dass sich die Intensität des gemessenen Streulichts $I_{scat,tot}$ additiv aus den Streuintensitäten der einzelnen Teilchen zusammensetzt

$$I_{scat,tot} = zI_{scat}. \quad (2.51)$$

z ist hier die Gesamtanzahl der Teilchen im Streuvolumen V_{scat} . Unter Mehrfachstreuung versteht man die nochmalige Streuung einer schon einmal gestreuten Lichtwelle. Sie tritt mit zunehmender Anzahldichte der Teilchen N_d auf.

$$N_d = \frac{I_{scat,tot}}{V_{scat} I_{scat}} \quad (2.52)$$

kann, wenn man $I_{scat}(r)$ zuvor theoretisch berechnet hat, aus der gemessenen Streuintensität $I_{scat,tot}$ bei gleichem r bestimmt werden und ist eine elementare Messgröße bei Keimbildungs- und Wachstumsexperimenten.

Wenn ein sphärisches Teilchen, beispielsweise ein Tröpfchen, von Keimgröße bis zu makroskopischen Dimensionen wächst, durchläuft sein Streulicht unter konstanter Wellenlänge und konstantem Beobachtungswinkel verschiedene Maxima und Minima. Ist die Verteilung der Tröpfchenpopulation sehr eng, besteht die Möglichkeit einer eindeutigen Zuordnung der Extremwerte einer gemessenen, zeitabhängigen Streulichtintensitätskurve zu den Radien, die sich aus den Extremwerten einer theoretischen $I_{scat}(r)$ -Funktion unter einem definierten Beobachtungswinkel θ ergeben. Dies kann zum einen genutzt werden, um N_d nach Gleichung (2.52) aus dem Vergleich der Absoluthöhe des ersten Streumaximums von berechneter und gemessener Streukurve zu bestimmen. Zum anderen lässt sich die Teilchengröße als Funktion der Zeit bestimmen. Somit werden aus experimentellen $I_{scat}(t)$ -Kurven und theoretischen $I_{scat}(r)$ -Funktionen Wachstumskurven $r(t)$. Eine theoretische MIE-Streukurve, die mit Hilfe von [119] für einen Brechungsindex, der dem von unterkühltem, flüssigem Argon entspricht, berechnet wurde, zeigt eine

ausgeprägte Struktur (vgl. Abb. 2.3), bei der die Zuordnung von Extremwerten zur Ermittlung der Keimbildungsrate außerordentlich leicht fällt.

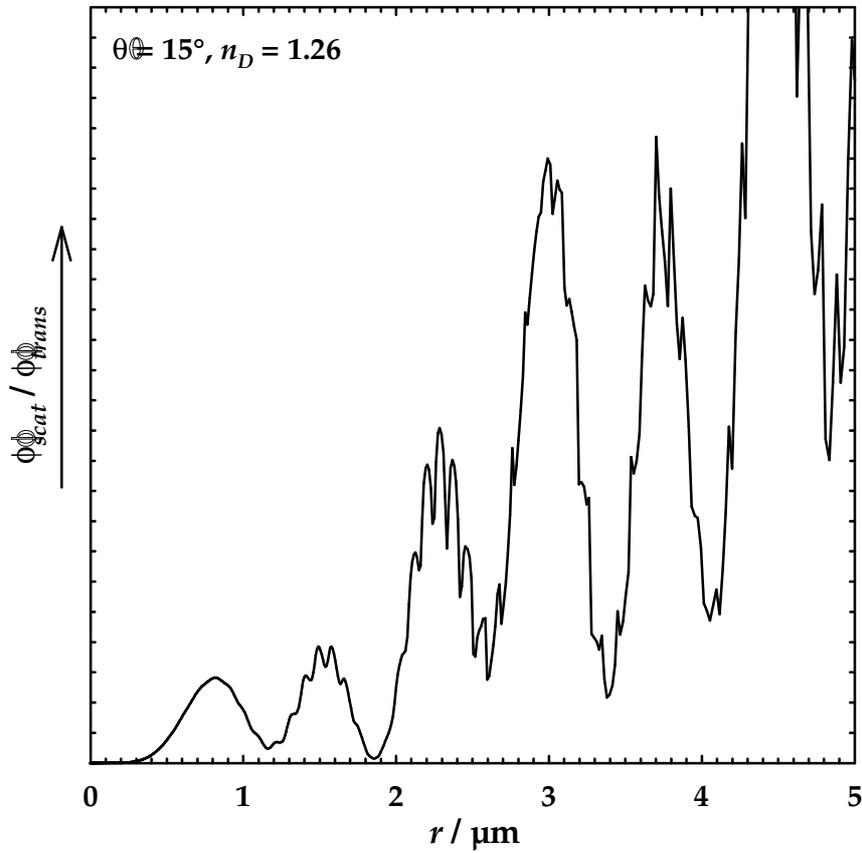


Abb. 2.3: Theoretische MIE-Streukurve berechnet mit Hilfe von [119] unter Verwendung folgender Parameter: Streuwinkel $\theta = 15^\circ$, Brechungsindex $n_D = 1.26$, Wellenlänge $\lambda = 632.8$ nm.

3. Experimenteller Teil

Zur Untersuchung von homogenen Keimbildungs- und Tröpfchenwachstumsprozessen ist es notwendig, übersättigte Dämpfe herzustellen, die keinerlei heterogene Verunreinigungen aufweisen. Dies kann durch Absenken der Temperatur einer reinen Trägergas-/Dampfmischung mittels Expansion erreicht werden. Ist die Messkammer so dimensioniert, dass die Beeinflussung des Experimentes durch Wärmefluss von den Wänden minimiert ist, kann die Expansion als adiabatisch angesehen und die Temperatur über die POISSON-Gleichung [120] unter Verwendung der RICHARZ-Formel [121] berechnet werden. Die Nukleationspulschamber von STREY *et al.* [4] erfüllt diese Randbedingungen. Sie bildete die Vorlage für die in dieser Arbeit entwickelte kryogene Nukleationspulschamber zur Untersuchung der homogenen Keimbildung in übersättigtem Argon-Dampf.

Ausgehend von einer in der Anfangsphase dieser Arbeit gebauten Testkammer, die einleitend kurz skizziert wird, werden in diesem Kapitel die Entwicklungsschritte dargestellt, die zum jetzigen Aufbau der Messapparatur geführt haben. Dieser wird anschließend beschrieben. Danach wird dargestellt, wie die Keimbildungs- und Wachstumsexperimente durchgeführt und ausgewertet wurden. Zum Schluss dieses Kapitels werden die bisher erzielten Ergebnisse vorgestellt.

3.1 Die kryogene Nukleationspulschamber

Hauptziel dieser Arbeit war die technische Realisierung der Nukleationspulschamber [4] bei tiefen Temperaturen. Bei ihrer Anwendung wird ein nichtgesättigter Dampf in einem nichtkondensierenden Trägergas adiabatisch expandiert. Durch die damit verbundene Abkühlung übersättigt sich der Dampf so stark, dass sich homogen, d. h. ohne die Beteiligung von Fremdpartikeln, Kondensationskeime für Tröpfchen bilden. Nach einem kurzen Zeitraum von wenigen Millisekunden, in dem konstante Bedingungen herrschen sollen, wird eine Rekompresseion von einigen Prozent der Expansionstiefe Δp durchgeführt. Damit erhöht sich die Temperatur leicht, so dass die Übersättigung etwas abnimmt, wodurch die Keimneubildung unterbunden wird. Trotzdem ist die Dampfphase

weiterhin ausreichend übersättigt, so dass die schon entstandenen Keime zu makroskopischen Tröpfchen wachsen und detektiert werden können.

Bei der Entwicklung der kryogenen Nukleationspulskammer waren eine Vielzahl technischer Probleme zu lösen, die mit den extremen Betriebsbedingungen zusammenhängen, die notwendig sind, um Kondensationsexperimente mit übersättigten Edelgasen durchzuführen. Die Verwendung flüssigen Stickstoffs als Kühlmittel zur Erzielung einer hinreichend niedrigen Ausgangstemperatur bietet sich aus Kostengründen an, führt jedoch dazu, dass die Verwendung vieler üblicher Werkstoffe nicht möglich ist. Zudem werden zur Realisierung der im Prinzip einfachen Nukleationspulsmethode für mechanische Systeme extrem schnelle Schaltzeiten benötigt. Deren ohnehin nicht triviale technische Realisierung wurde unter diesen Betriebsbedingungen noch schwieriger und verlangte nach innovativen Lösungen für fast alle Details der entwickelten Apparatur.

3.1.1 Entwicklung

Zu Beginn dieser Arbeit wurde eine an der Nukleationspulskammer von STREY *et al.* [4] („Göttinger Nukleationspulskammer“) orientierte Testversion der neuen Nukleationspulskammer gebaut. Die in Abb. 3.1 dargestellte Kammer besteht aus einem Messvolumen zur Aufnahme der Dampf-/Trägergasmischung. Daran sind die Optik zur Detektion der Tröpfchen sowie Sensoren für Druck und Temperatur angeschlossen. Das Messvolumen ist mit einem federkraftbetriebenen Ventil vom Expansionsvolumen als Unterdruckrezipienten getrennt. Die Rekompresseion wird von einem federkraftbetriebenen Faltenbalg, der ins Messvolumen vorstößt, bewerkstelligt.

Die Testkammer zeigte in einer Vielzahl von Versuchen, dass der Pulsauslösung bei tiefen Temperaturen ein besonderes Augenmerk geschenkt werden muss. Die Schwierigkeit lag in der Maximierung der Geschwindigkeit der Drucksprünge. Während die Expansion (bei ausreichend schneller und großer Ventilöffnung) nur von der Viskosität des Gases limitiert wird, ist bei der Rekompresseion die mechanisch herbeigeführte Verkleinerung des Volumens bestimmend. Die Membranlösung zur Bewerkstelligung der Rekompresseion, wie sie bei der Göttinger Nukleationspulskammer verwendet wird, schied bei der neuen Kammer aufgrund der Brüchigkeit aller getesteten Kunststoff-Membranmaterialien bei tiefer

Temperatur aus. Daher wurde die Testversion der Tieftemperaturkammer ausgehend von einer rein mechanischen Auslösemimik so modifiziert, dass pneumatische und hydraulische Pulsauslösungen getestet werden konnten.

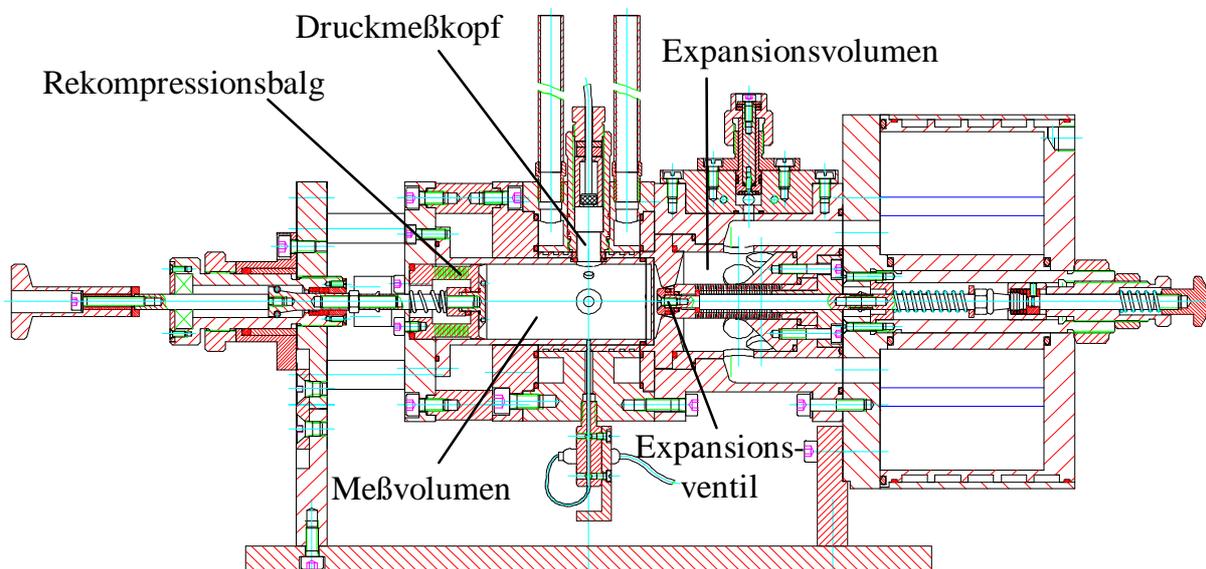


Abb. 3.1: Konstruktionszeichnung der Testkammer mit mechanischer Auslösung.

Zeigte die rein mechanische Auslösung noch deutliche Geschwindigkeitsprobleme bei der Rekompansion, so konnte durch eine hydraulisch betätigte Rekompansion mit pneumatischer Ansteuerung und Expansionsauslösung eine deutliche Verbesserung der Situation erreicht werden.

Ausgehend von diesem Aufbau sind eine Reihe von Tests der einzelnen Komponenten durchgeführt worden. Zwei Grundprobleme traten dabei in den Vordergrund:

1. Bei der Wahl eines großen Expansionsvolumens reichte der Weg des Rekompansionsbalges nicht aus, um eine genügend starke Rekompansion der Hauptkammer zu erzeugen.
2. Bei tiefen Temperaturen erwies sich die Kammer als undicht gegenüber der Vakuumbbox, die die Kammer zu Isolationszwecken umgibt. Dies betraf hauptsächlich die Dichtungen an beweglichen Teilen, insbesondere dem Expansionsventil.

Beide Probleme betrafen vornehmlich die Ausführung der Expansion. Daher setzten die weiteren Entwicklungsschritte primär an dieser Stelle an. Eine stärkere Rekompansion kann durch die erneute Trennung von Expansionsvolumen und

Messvolumen nach der Expansion erfolgen. Dafür wurde ein Aufbau mit zwei sequenziell geschalteten Kugelventilen getestet.

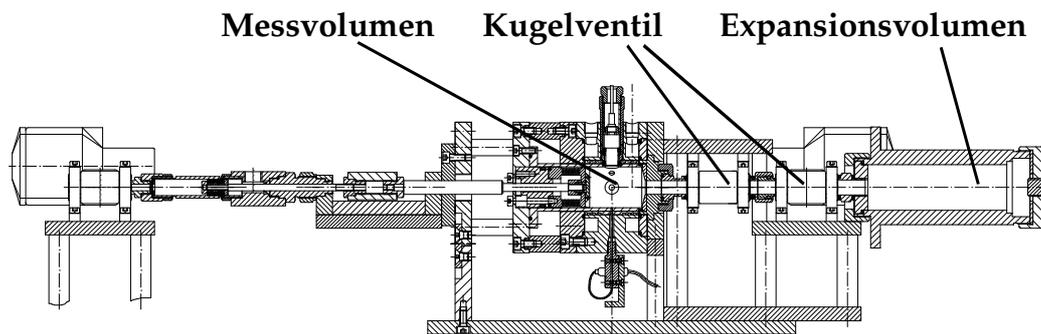


Abb. 3.2: Testkammer mit kugelventilgesteuerter Expansion.

In Abb. 3.2 sind die beiden Kugelventile (Typ M40 MG PN 25-63 MS 58, Dichtung: PTFE; Fa. Kähler, Leverkusen) auf der rechten Seite dargestellt. Man sieht deutlich, dass dieser Aufbau sehr viel Platz erfordert. Dies bedingt große unerwünschte Todvolumina zwischen Mess- und Expansionsvolumen. Die Tests ergaben, dass zum einen die Schaltzeiten mit den Kugelventilen nicht schnell genug realisierbar waren und zum anderen, dass die Kugelventile bei tiefen Temperaturen Undichtigkeiten aufwiesen, obwohl sie laut Hersteller für Tieftemperaturanwendungen ausgelegt sind. Diese unbefriedigenden Ergebnisse führten dazu, dass der Ansatz zur Problemlösung mittels Kugelventile nicht weiter verfolgt wurde.

Angeregt durch einen erfolgreichen Umbau der „Göttinger Nukleationspulschammer“ zur Ein-Kolben-Nukleationspulschammer [122] wurde alternativ mit einem Stößelventil experimentiert. In der Ein-Kolben-Nukleationspulschammer (siehe Abb. 3.3), die 2001 im Rahmen der Diplomarbeit von ILAND [25] getestet wurde, wird mit einem sich in zwei Schritten vorwärts bewegenden Ventil sowohl die Expansion als auch die anschließende Rekompresseion bewirkt. Das Ventil tritt im zweiten Bewegungsschritt in eine Laufbuchse ein und wirkt damit als Kompressionskolben. Angetrieben wird das Ventil pneumatisch mit elektronischer Auslösung.

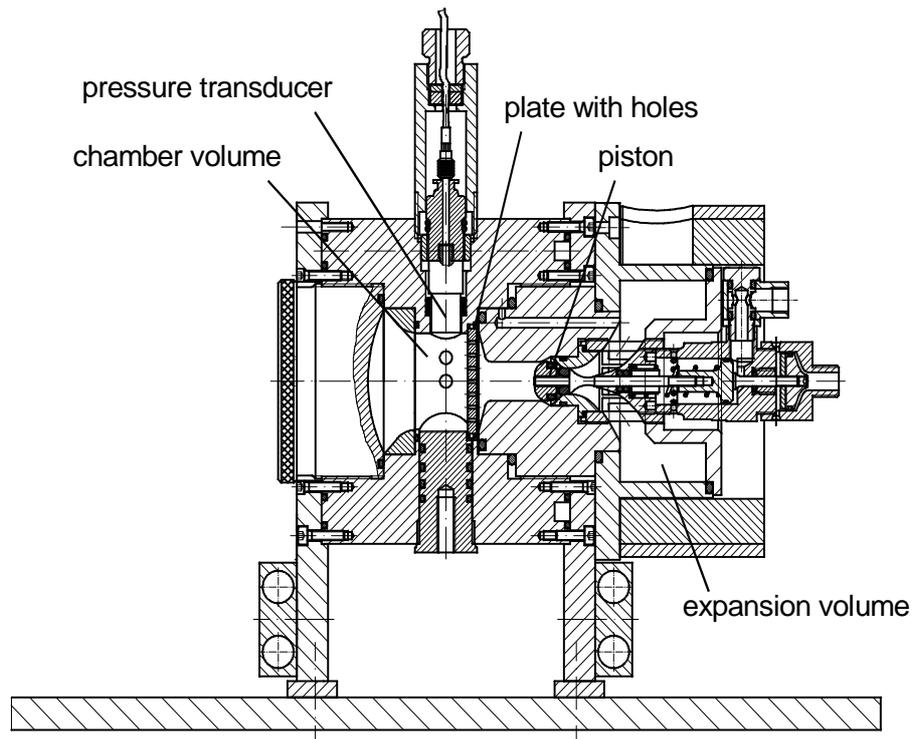


Abb. 3.3: Ein-Kolben-Nukleationspulskammer (entnommen aus [25]).

Dieses Prinzip nutzend wurde ein Ventil entwickelt, das in einer Zweischnitt-Bewegung erst die Verbindung zum Expansionsvolumen öffnet und anschließend schließt. Die in nur eine Richtung stattfindende Bewegung ermöglicht Schaltzeiten, die die experimentellen Anforderungen erfüllen. In einer Testkammer (siehe Abb. 3.4) wurde das Ventil auf seine Dichtigkeit bei tiefen Temperaturen überprüft. Es zeigte sich, dass die herkömmlichen Dichtungs-Kunststoffe den drastischen Bedingungen nicht gewachsen sind. Dichtungen aus dem Werkstoff Polychlortrifluorethen (PCTFE, Voltalef[®]; Beichler & Grünenwald GmbH, Löchgau) brachten an dieser Stelle schließlich die entscheidende Verbesserung und dichten zuverlässig auch bei -196°C . Je ein PCTFE-Dichtring befindet sich an der Stirn-, bzw. Rückseite des Ventilkopfes.

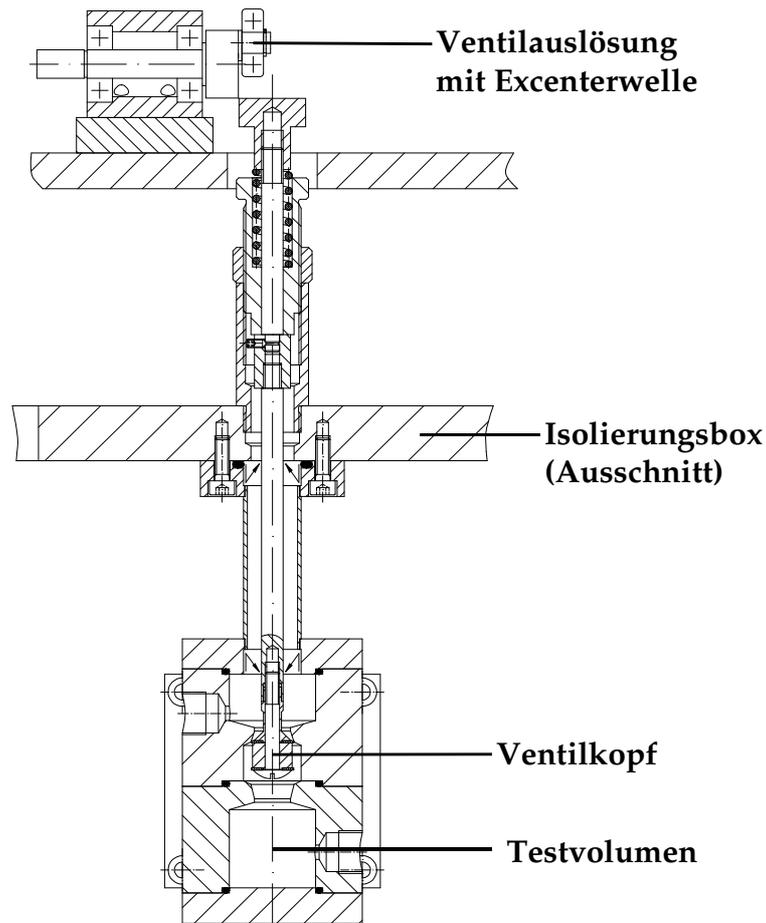


Abb. 3.4: Testkammer zur Entwicklung des Zweischritt-Ventils (Ausschnitt).

Die Ventilbetätigung wurde über Excenterwellen realisiert, die von pneumatisch betätigten Kolben angetrieben werden. Die elektronisch ausgelöste, pneumatische Triebkraft führt durch geeignete Wahl des Druckes (bis zu 20 bar) zu ausreichend schnellen Drehbewegungen der Excenter-Welle. Die Zeit zwischen Öffnen und Schließen des Ventils konnte damit bis auf 5 ms reduziert werden. Die Lösung des Problems des Expansionsventils stand damit für den Bau der Tieftemperatur-Nukleationspulschammer bereit.

Parallel dazu wurde auch noch einmal eine Membranlösung zur Steigerung der Geschwindigkeit der Rekompresseion diskutiert und getestet. Statt der in der Eingangsphase dieser Arbeit getesteten Kunststoff-Membranen wurde versucht, Metallmembranen zu verwenden. Durch groß gewählte Durchmesser sollte der Weg der maximalen Auswölbung bei gleichbleibend starker Rekompresseion kleingehalten werden. Um das Umklappen der Membran und damit die Rekompresseion zeitlich präzise zu steuern, wurde die Membran mit einem pneumatisch betätigten Stößel

verbunden. Da die Kammer für Betriebsdrücke bis zu 5 bar ausgelegt sein soll, wurde die Membranlösung entsprechend getestet. Es zeigte sich, dass die Membran entweder zu dick war, um überhaupt ohne zu brechen umzuklappen, oder zu dünn, so dass der Stößel sich zwar nach vorne schob, aber die Membran dieser Bewegung nicht folgte. Damit wurden weitere Versuche in diese Richtung eingestellt und wieder zur Rekompansionsbalg-Lösung zurückgekehrt, allerdings in einer etwas geänderten Version, wie sie in der folgenden Darstellung des Aufbaus der kryogenen Nukleationspulskammer beschrieben ist.

3.1.2 Arbeitsprinzip

Durch die oben beschriebenen Entwicklungsarbeiten sind schließlich Bau und Inbetriebnahme einer kryogenen Nukleationspulskammer gelungen. Diese ist technisch gesehen ein Hybrid aus der Zwei-Kolben-Nukleationspulskammer [23] und der Ein-Kolben-Nukleationspulskammer [122]. Abb. 3.5 zeigt schematisch die Funktionsweise.

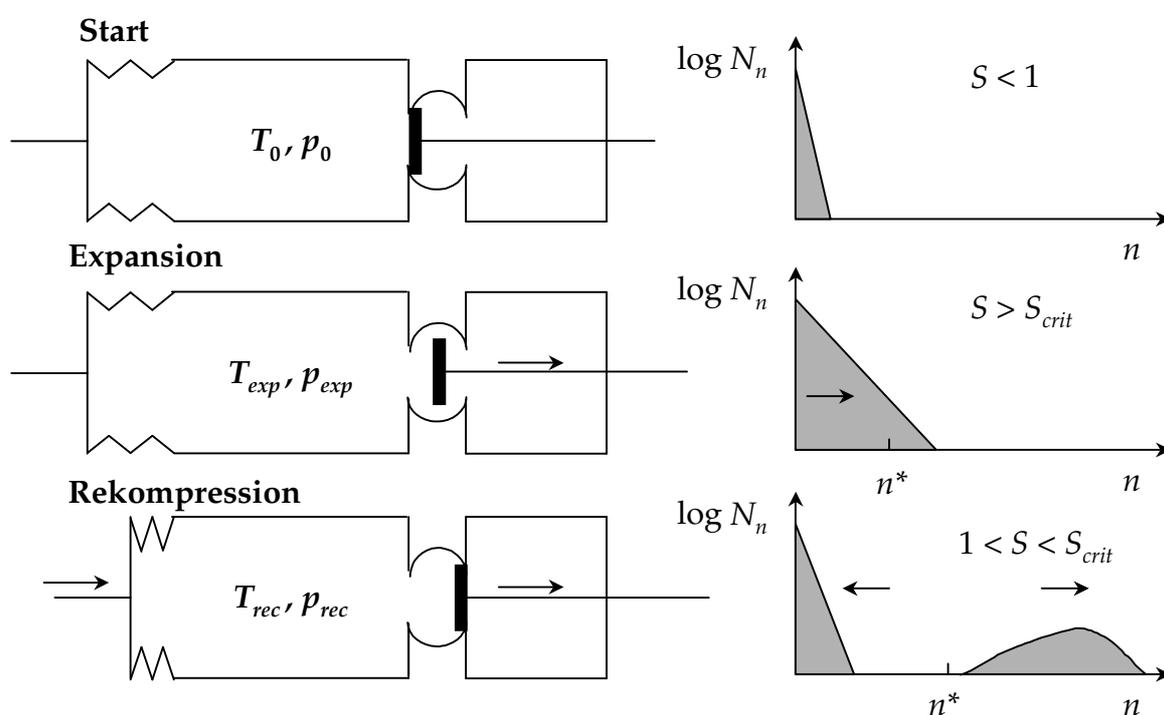


Abb. 3.5: Schematische Darstellung der Funktionsweise der Tieftemperatur-Nukleationspulskammer.

In der Hauptkammer wird zu Beginn des Experiments ein Druck p_0 des Dampf-/Trägergasgemisches bei der Ausgangstemperatur T_0 eingestellt. Diese Mischung wird durch Öffnen eines Ventils in ein Volumen mit niedrigerem Druck auf den

Druck p_{exp} expandiert. Dabei kühlt sie sich auf die Temperatur T_{exp} ab. T_{exp} kann nach der POISSON-Gleichung berechnet werden (vgl. Kap. 5.3.1).

In der rechten Hälfte der Grafik ist Anzahl N der Cluster mit n Molekeln schematisch als Funktion der Clustergröße dargestellt. Die Größenverteilung von Clustern schwingt durch die mit der Abkühlung des Dampfes erzeugte starke Übersättigung S_{crit} aus und die Größe des kritischen Clusters n^* wandert von Unendlich kommend in die Größenverteilung hinein. Cluster, die eine Größe oberhalb der kritischen Größe erreichen, sind Keime, die zu makroskopischen Tröpfchen heranwachsen. Der nach der Expansion erreichte Zustand ist die Phase der stationären Keimbildung, die solange anhält, wie sich Temperatur und damit Übersättigung nicht wesentlich ändern. Nach wenigen Millisekunden wird eine leichte Rekompensation und damit eine Temperaturerhöhung des Dampf-/Trägergasgemisches durchgeführt. Dazu wird das Hauptvolumen durch Zusammendrücken eines Faltenbalges komprimiert. Das Schließen des Expansionsventils dient zur Verkürzung des notwendigen Weges des Rekompansionsbalgs, weil so das zu rekomprimierende Volumen begrenzt wird. Damit wird die Stärke der Rekompensation und gleichzeitig auch die Geschwindigkeit des Prozesses erhöht. Dies führt zu optimierten Druckpulsen.

3.1.3 Aufbau der Apparatur

In Abb. 3.6 ist schematisch die gesamte Keimbildungsanlage bestehend aus den Hauptbestandteilen Pumpstand (rechts), Dampf-/Trägergas-Mischeinheit (oben) und Nukleationspulskammer (links) dargestellt. Die Dampf-/Trägergasmischung wird im Mischgefäß R bereitete und von dort aus zur Kammer geleitet. Der Pumpstand ist so angeschlossen, dass er sowohl zur Reinigung des Systems als auch zum Spülen der Kammer verwendet werden kann.

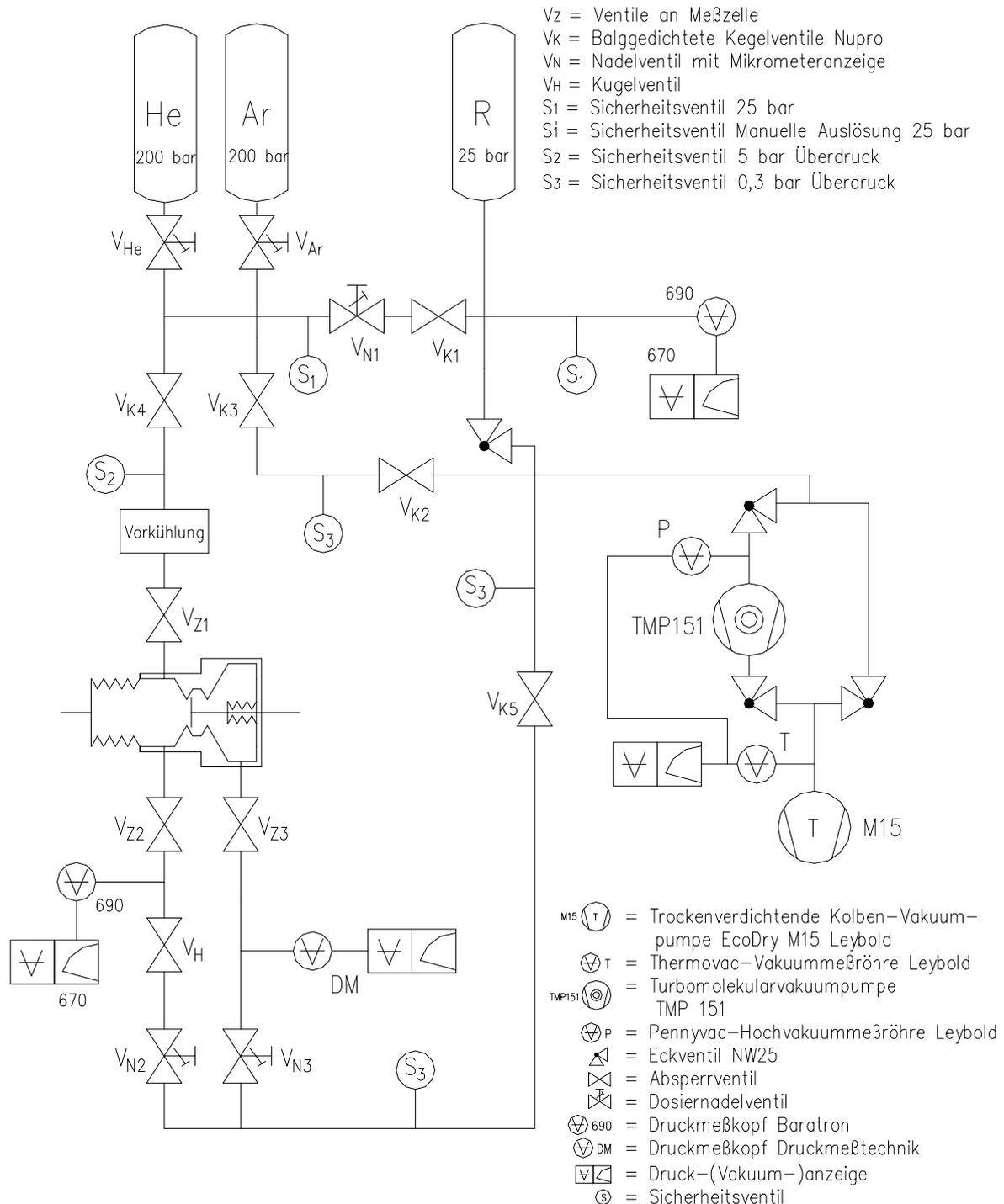


Abb. 3.6: Schematischer Plan der Versuchsanlage.

Der zentrale Aufbau, bestehend aus der Kammer, den Steuerungselementen und dem Datenerfassungssystem ist in Abb. 3.7 dargestellt. In der oberen Reihe (Tischoberseite) befinden sich (von links nach rechts) der He-Ne-LASER, die Isolierungsbox, die die eigentliche Kammer enthält, der Baratron-Drucksensor zur Messung des Drucks im Messvolumen sowie die Mess- und Steuergeräte. In der unteren Reihe sind der Thermostat, die Vakuumpumpe und das Vakuummessgerät

für die Isolierungskammer, das Netzgerät des Lasers und des Druckmesskopfes für das Expansionsvolumen sowie der PC zur Datenerfassung zu sehen. Im Folgenden werden die Hauptkomponenten des Aufbaus und das Messsystem im Detail beschrieben.

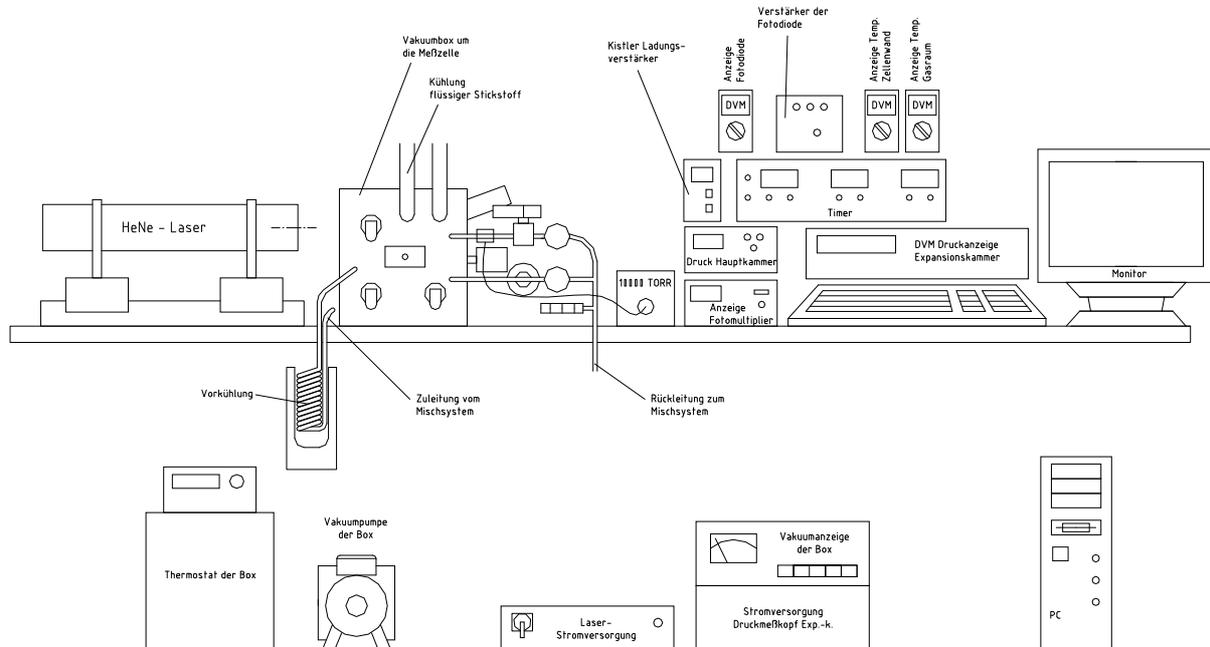


Abb. 3.7: Zentraler Aufbau des Experimentes.

3.1.3.1 Kammer

Die kryogene Nukleationspulskammer befindet sich in einer evakuierbaren Isolierungsbox. Sie ist nur an einer Seitenwand dieser Box befestigt. Auch werden alle Zu- und Ableitungen durch diese Wand geführt. Diese Konstruktion erlaubt es, zu Wartungszwecken die ganze Nukleationspulskammer in einem Stück aus der Isolierungskammer herauszuziehen. Die herausgezogene Nukleationspulskammer ist in Abb. 3.8 zu sehen.

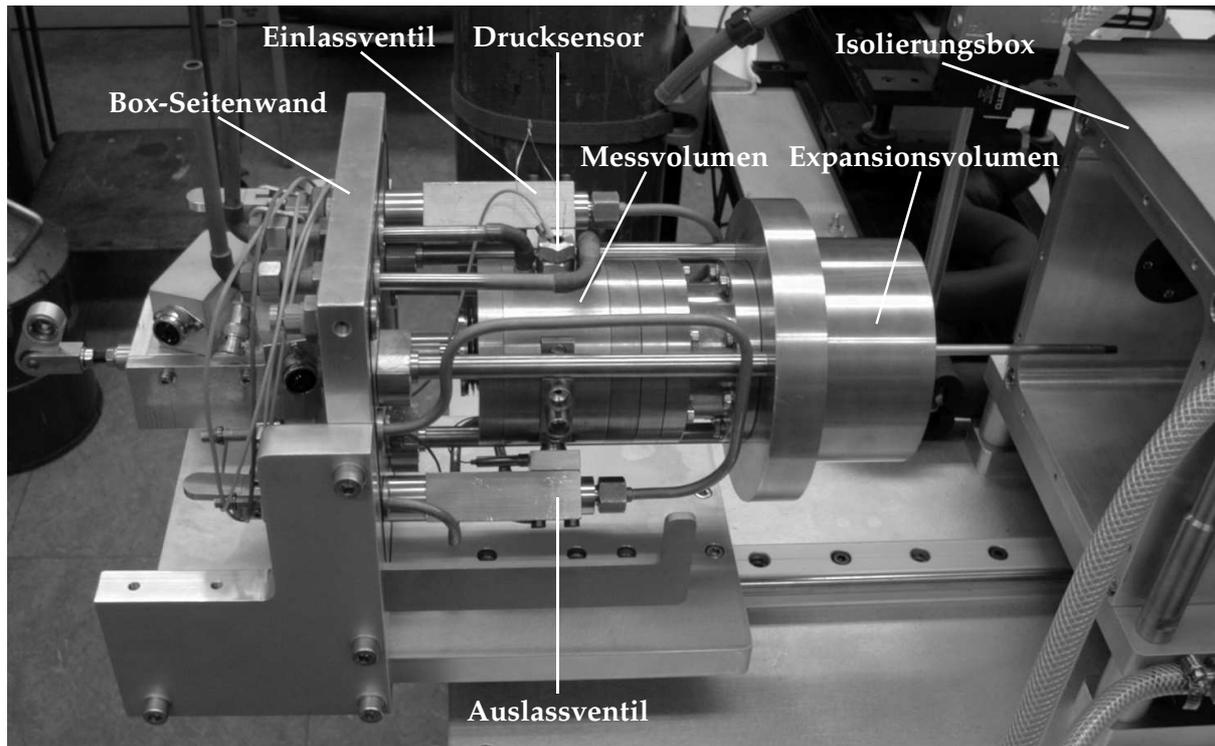


Abb. 3.8: Photographie der kryogenen Nukleationspulschammer und von Teilen der Isolierungsbox. Die Nukleationspulschammer ist an einer herausziehbaren Seitenwand der Isolierungsbox befestigt. Dies erleichtert den Zugang für Wartungsarbeiten.

Die Isolierungskammer und die darin befindliche kryogene Nukleationspulschammer sind im Längsschnitt in Abb. 3.9 dargestellt (Mitte). Nur die Bauteile innerhalb der Isolierungsbox werden mit flüssigem Stickstoff aus dem 0.8 m³ fassenden Vorrats-DEWAR-Behälter (Typ CT800H, Cryo Diffusion, Lery, Frankreich) auf ca. -190°C gekühlt. Dabei ist die Isolierungskammer evakuiert (Vakuumpumpe: Trivac D4B, Leybold Vakuum GmbH, Köln) und kann zwischen +10 und +40°C thermostatisiert werden (Thermostat: Typ KS20-D, Messgerätewerk (MGW) Lauda - Dr. R. WOBSE KG, Lauda-Königshofen). Außerhalb der Isolierungsbox befindet sich die Mechanik für die Expansion (rechts) und die Rekompresseion (links).

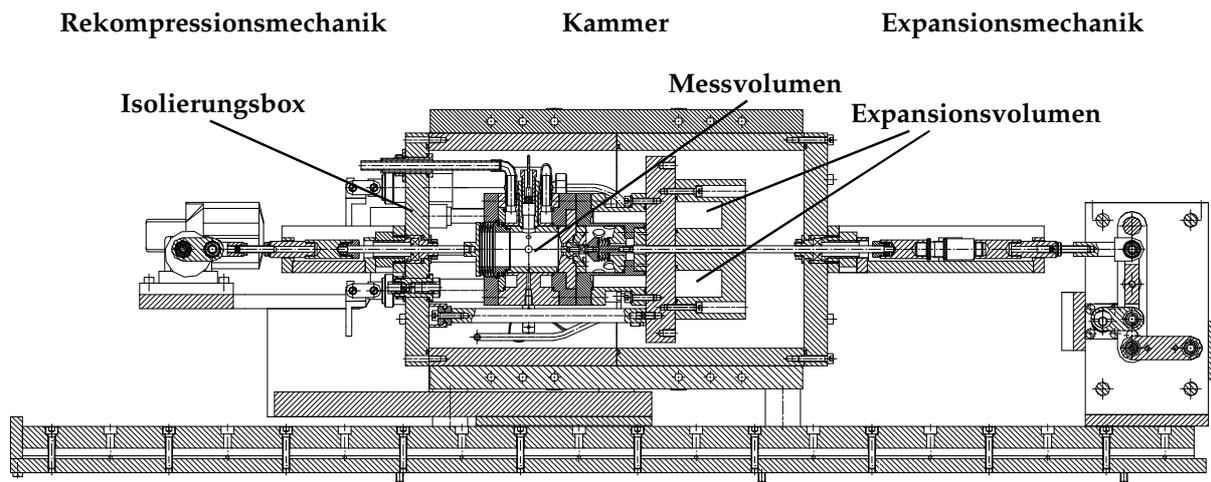


Abb. 3.9: Technische Zeichnung der Nukleationspulschammer mit Isolierungskammer. Rechts außerhalb der Isolierungskammer befindet sich die Expansionsmechanik, links die Rekompansionsmechanik.

Der zentrale Teil der kryogenen Nukleationspulschammer - die eigentliche Messkammer - ist in Abb. 3.10 im Längsschnitt dargestellt. In der Mitte befindet sich das Messvolumen (49.51 cm^3 bei 30 mm Kammerdurchmesser). Das austauschbare Expansionsvolumen (rechts) beträgt in der in dieser Arbeit verwendeten Version 305.18 cm^3 , kann aber auf bis zu 1 dm^3 erweitert oder auch kleiner gewählt werden. Das Expansionsventil trennt Mess- und Expansionsvolumen. Das Expansionsgestänge ist mit einem Faltenbalg gegen das Vakuum der Isolierungskammer gedichtet (vgl. Abb. 3.11). Auf der linken Seite ist der Faltenbalg für die Rekompansion zu sehen. Die beweglichen Teile - ein neuralgischer Punkt zur Abdichtung bei tiefen Temperaturen - benötigen somit nur zwei Dichtungen in der Form von Edelstahlfaltenbälgen (COMVAT-Membranbalg; VAT Deutschland GmbH, Grasbrunn), die mit den angrenzenden Komponenten fest verbunden sind.

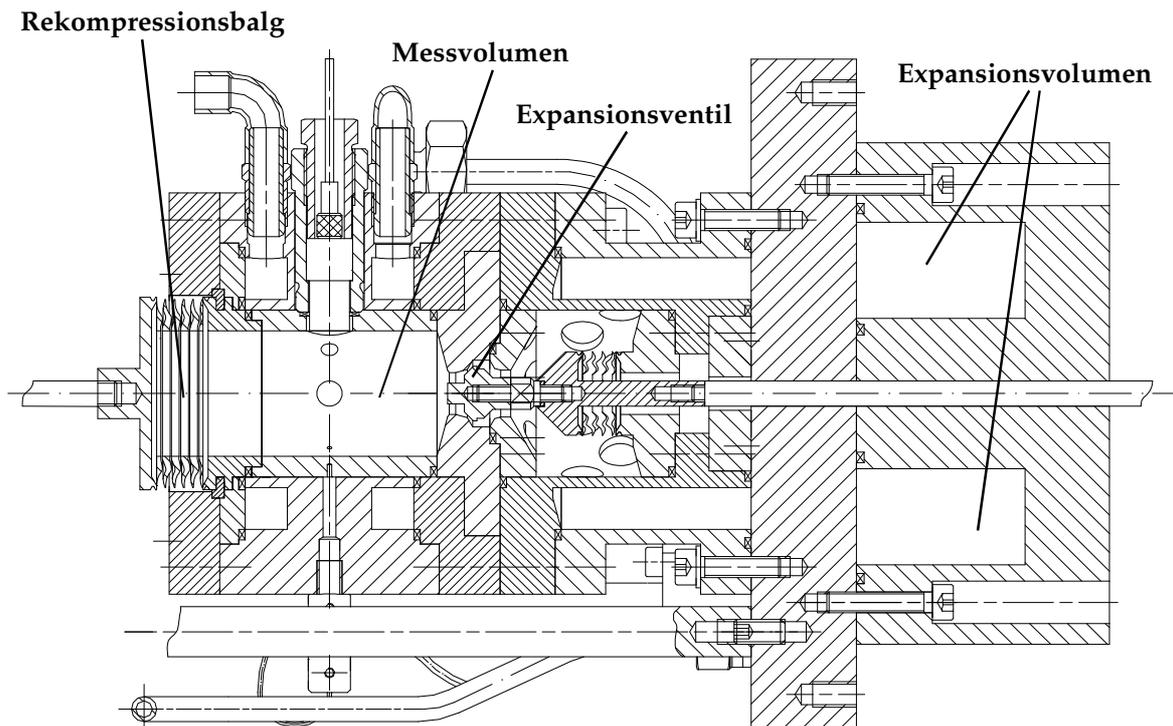


Abb. 3.10: Technische Zeichnung der kryogenen Nukleationspulskammer.

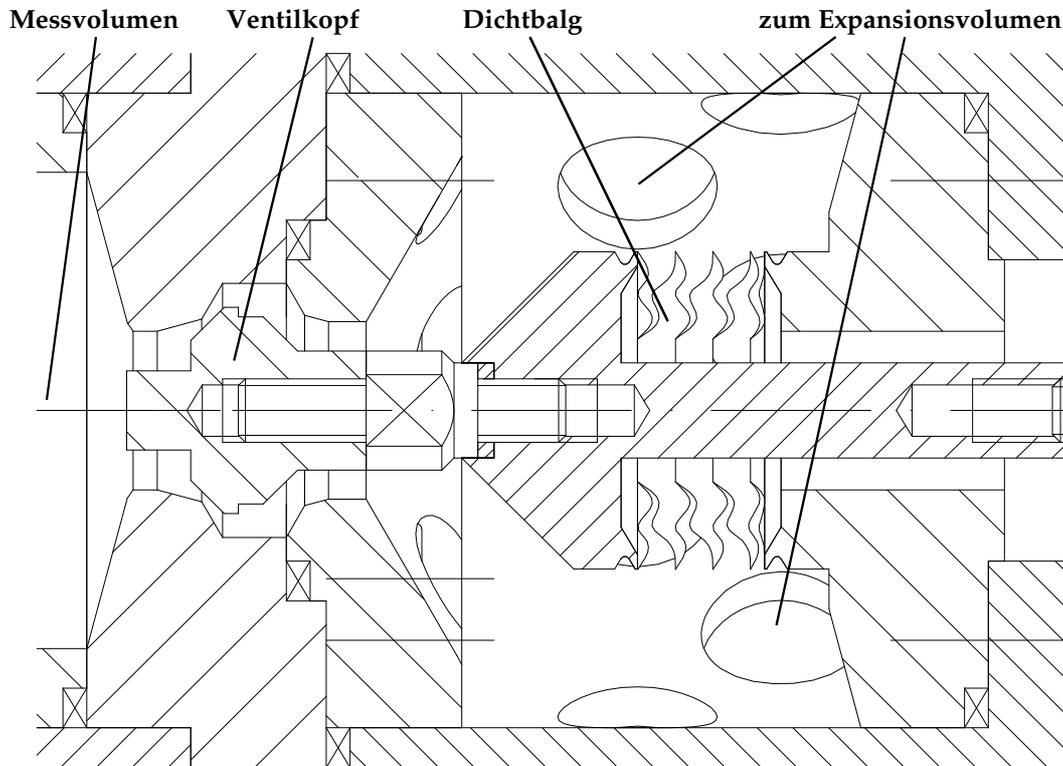


Abb. 3.11: Technische Zeichnung des Expansionsventils.

Die Mechanik zur Umsetzung der Zwei-Schritt-Bewegung des Expansionsventils befindet sich außerhalb der Isolierungskammer. Die Expansion wird von einem selbstgebauten Timer ausgelöst, indem sich ein elektrisches Schaltventil (Typ JMEH-5/2-1/8-B, Festo KG, Esslingen) öffnet. Dadurch wird ein umgebauter, mit einer Excenterwelle verbundener pneumatischer Steuerkopf (Typ 131 DA, Whitey Co., Highland Heights, OH, USA) mit bis zu 15 bar Druck betätigt. Die Drehung der Welle bewegt den größeren Hebel des in Abb. 3.12 dargestellten Hebelsystems, wodurch das Gestänge nach rechts gezogen und das Expansionsventil geöffnet wird. Eine baugleiche zweite Ventilkombination bewegt ausgelöst durch ein entsprechendes Signal des Timers den kürzeren Arm des Hebelsystems und schließt damit durch eine weitere Bewegung nach rechts das Expansionsventil wieder.

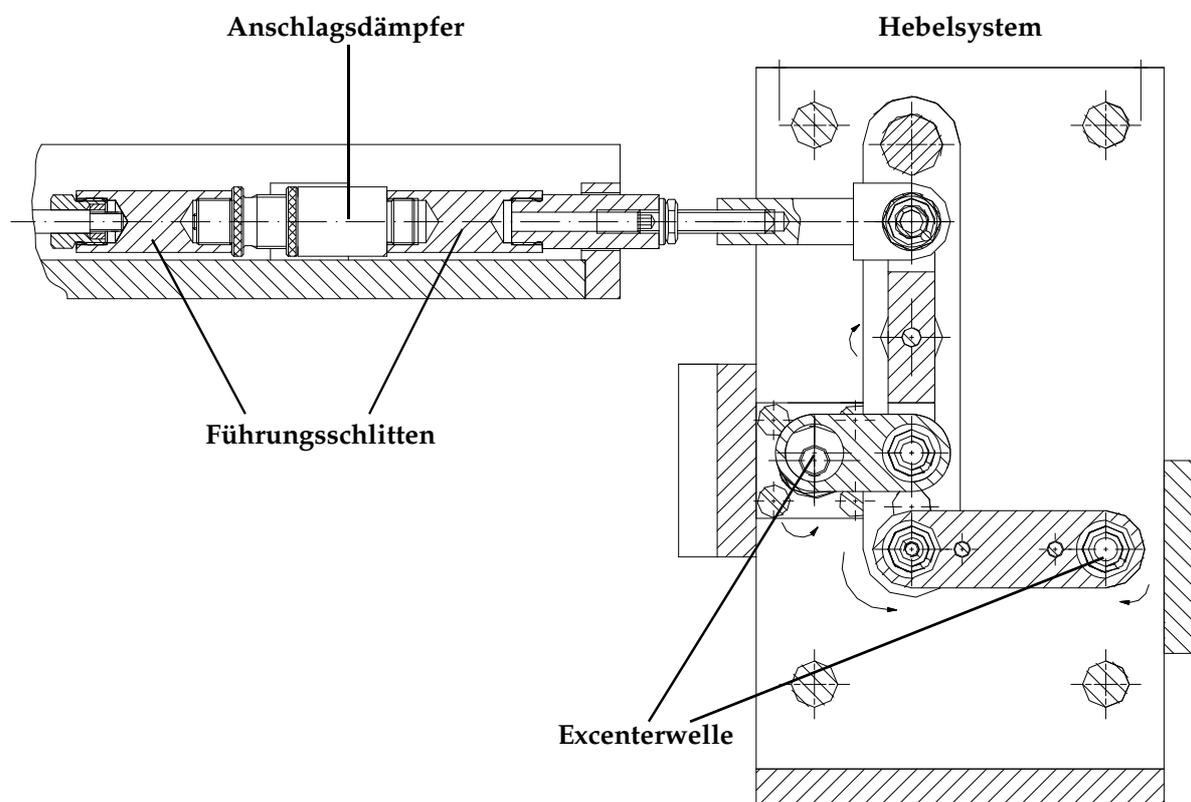


Abb. 3.12: Technische Zeichnung der Expansionsmechanik außerhalb der Isolierungskammer.

Die Rekompensation wird analog ausgelöst. Der Timer löst ein elektrisches Schaltventil (Typ CPE24-M1H-5J-3/8, Festo KG, Esslingen) aus; dieses betätigt mit bis zu 10 bar Druck einen mit einer Excenterwelle verbundenen pneumatischen Steuerkopf (Typ 131 DA, Whitey Co., Highland Heights, OH, USA). Die Excenterwelle wirkt über ein Gestänge direkt auf den Rekompensationsbalg (siehe Abb. 3.13).

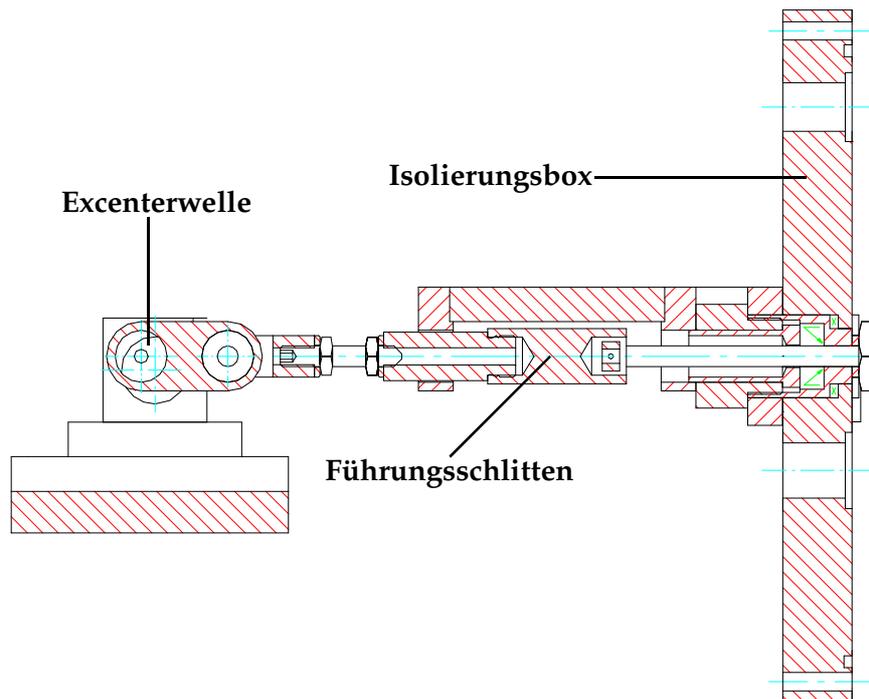


Abb. 3.13: Technische Zeichnung der Rekompansionsmechanik außerhalb der Isolierungskammer.

3.1.3.2 Mischsystem

Argon – als zu kondensierender Dampf - und Helium - als Trägergas – werden in außerordentlich hoher Qualität (6.0) in Druckbehältern (Linde AG, Höllriegelskreuth) bereitgestellt, um *a priori* Verunreinigungen durch andere kondensierbare Dämpfe auszuschließen. Dazu gehören neben Wasserdampf bei den kryogenen Betriebsbedingungen der Anlage auch Stickstoff und Sauerstoff. Um die hohe Qualität der Gasreinheit nicht bei der Überführung der Gase ins Mischsystem zu beeinträchtigen, müssen auch spezielle Druckminderer verwendet werden. Für Argon wird ein Druckminderer für den Bereich 0.2 – 3 bar (Typ FMD 500-16 E B K6 6, Linde AG, Höllriegelskreuth) und für Helium ein Druckminderer für den Bereich 2.5 – 50 bar (Typ FMD 500-16 E E K6 6, Linde AG, Höllriegelskreuth) verwendet.

Im Mischsystem kann die Dampf-/Trägergasmischung in einem 10 dm³ Druckbehälter mit einem Gesamtdruck von bis zu 2.5 MPa hergestellt werden. Durch Verwendung des Druckbehälters (Aluminium; Linde AG, Höllriegelskreuth) reicht eine Dampf-/Trägergasmischung für eine Vielzahl von Einzelerperimenten, ohne dass eine Messserie zum Ansetzen einer neuen Mischung unterbrochen werden muss. Der Druckbehälter befindet sich in einem Gefäß, das wie ein LIEBIG-Kühler

aufgebaut und an einen auf 20°C eingestellten Thermostaten (Typ RCS20-D, Lauda - Dr. R. WOBSE GmbH & Co. KG, Lauda-Königshofen) angeschlossen ist.

Besonders wichtig ist die genaue Bestimmung des Mischungsverhältnisses zwischen Dampf und Trägergas, da dieses später nur mit hohem experimentellem Aufwand geprüft werden könnte. Dies geschieht unter Verwendung eines MKS-Baratron Drucksensors (Typ 690ARCTRB, bis 25000 Torr; MKS Instruments Deutschland GmbH, München) mit dem entsprechenden Anzeigegerät (MKS Signal Conditioner 270D-4). In Abb. 3.14 ist der Aufbau des Misch- und des Pumpsystems dargestellt.

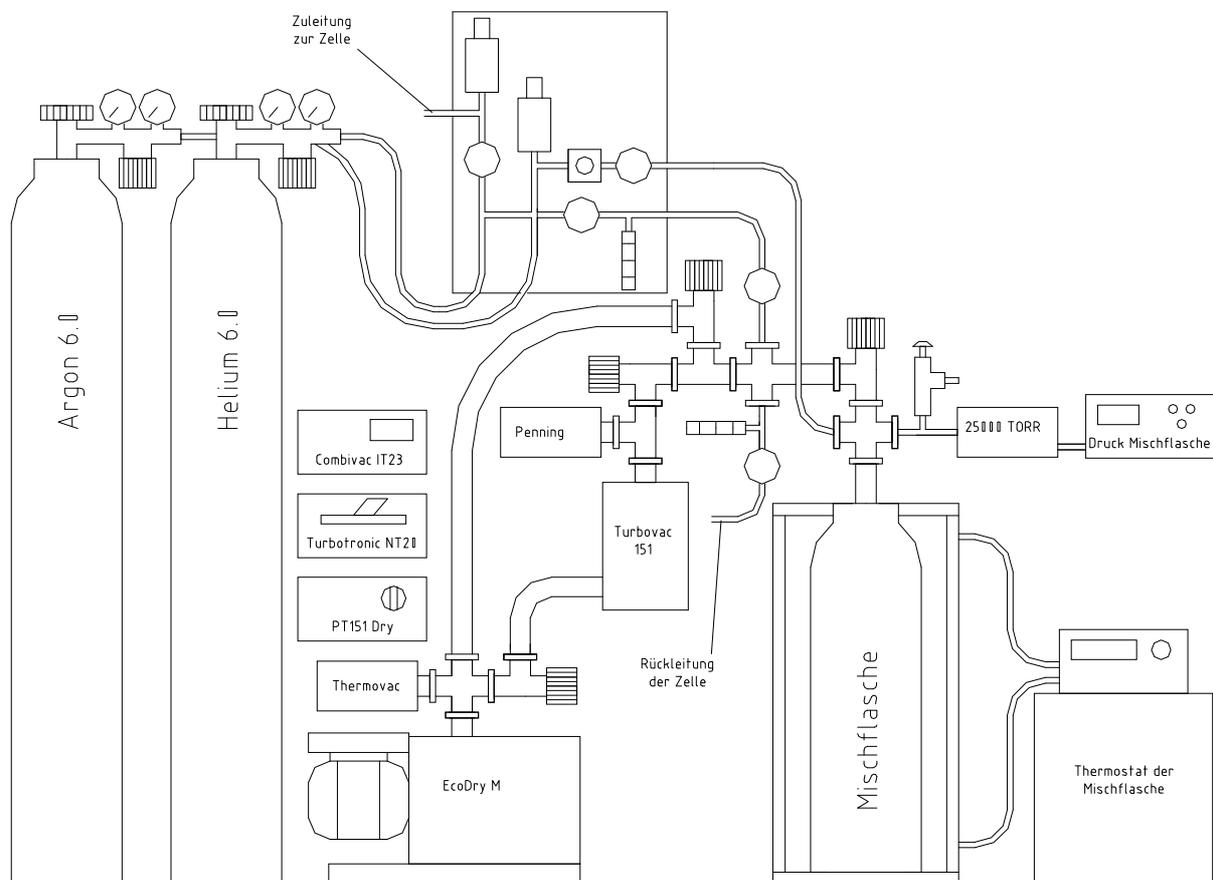


Abb. 3.14: Schematische Darstellung des Misch- und des Pumpsystems.

3.1.3.3 Pumpstand

Die Konfiguration des verwendeten Pumpstandes Leybold PT 151 Dry²⁾ ist für zwei verschiedene Betriebsmodi ausgelegt. Zum einen kann ein hohes Endvakuum zur Reinigung des Mischgefäßes R (ca. 7×10^{-7} mbar) und der gesamten Anlage (ca. 10^{-6} mbar) erreicht werden (Reinigungsmodus). Zum anderen erlaubt die Vorpumpe den Betrieb bei konstant hohen Eingangsdrücken (Messmodus). Dies ist notwendig, damit während einer Messserie permanent die angesetzte Gasmischung vom Mischgefäß durch die Nukleationspulskammer gesaugt werden kann. Der Pumpstand besteht aus einer ölfrei laufenden Kolbenpumpe (EcoDry M 15) als Vorpumpe und einer Turbomolekularpumpe (TURBOVAC 151, Typ 85631) mit DN 100 ISO-K Anschluss, die von einem elektronischen Frequenzwandler des Typs TURBOTRONIK NT 20 gesteuert wird (vgl. Abb. 3.15).

Die Druckmessung bei Vakuumbetrieb erfolgt für das Vorvakuum mit einem PIRANI-Gauge Typ TTR 90 S, für Hochvakuum mit einem PENNING-Transmitter Typ PTR 225 S. Die Anzeige erfolgt über das Betriebs- und Anzeigegerät für Vakuum-Transmitter Typ COMBIVAC IT 23.

Die Vakuumleitungen haben in der Regel DN 25 ISO-KF Anschlüsse. Die handbetätigten Eckventile (Typ EV 025 SA) direkt am Pumpstand sind aus Aluminium gefertigt; das dem Mischgefäß R vorgeschaltete Eckventil besteht aus Edelstahl (Typ EV 025 SX) und ist von unserer hauseigenen Werkstatt für Drücke bis 5 MPa umgearbeitet worden. Für den Betriebsmodus besteht eine Bypass-Leitung, die die Turbomolekularpumpe zu ihrer Schonung umgeht.

²⁾ Sofern nicht anders angegeben wurden alle Vakuumbauteile von der Leybold Vakuum GmbH, Köln, bezogen.

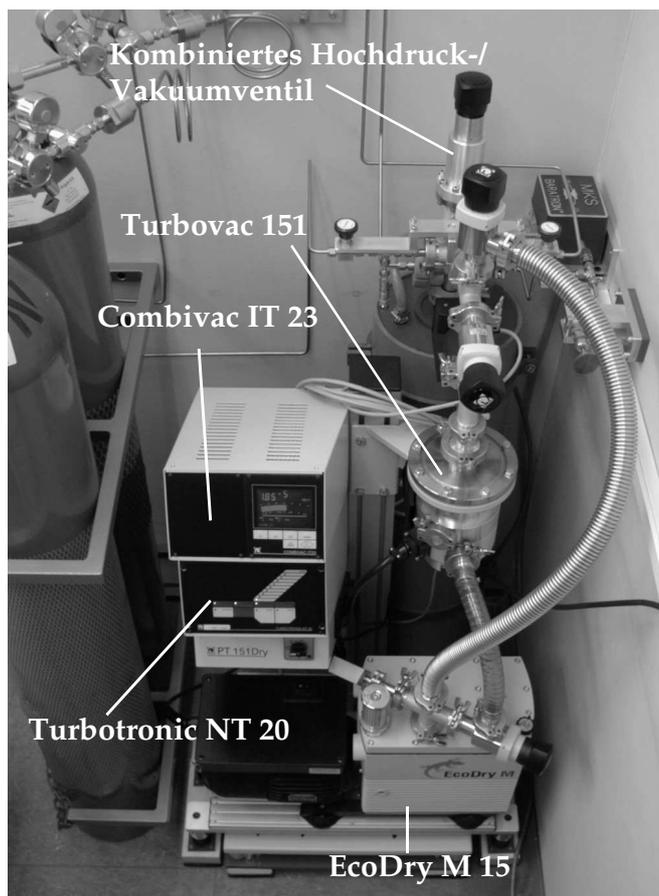


Abb. 3.15: Photographie des Pumpstands.

3.1.3.4 Messsystem

Bei den Experimenten müssen zeitabhängig die Druckänderung in der Kammer, das Streulicht und das transmittierte Licht aufgenommen werden. Zur Datenaufzeichnung dient ein handelsüblicher Pentium-PC mit einer A/D-Wandlerkarte (Typ PCI-9812, ADLink Technology Inc., Taipei, Taiwan).

Die Druckänderung wird mit einem Piezo-Drucksensor Typ 7031 (Kistler Instrumente AG, Winterthur) aufgenommen. Die bei der Druckänderung vom Sensor abgegebene elektrische Ladung wird von einem Ladungsverstärker Typ 5011B (Kistler Instrumente AG, Winterthur) in ein Spannungssignal gewandelt und anschließend verstärkt.

Die im Experiment entstehenden Tröpfchen werden mittels Kleinwinkel-MIE-Streuung CAMS [24] bei einem Streuwinkel von $\theta = 15^\circ$ detektiert. Diese Technik hat sich bei der Göttinger Nukleationspulskammer als sehr zuverlässig und aussagekräftig erwiesen. Als Lichtquelle wird ein polarisierter HeNe-LASER Typ LK63190P der LG Laser Technologies GmbH, Kleinostheim, verwendet. Das

Streulicht wird mit einem Photomultiplier (Typ H5784-01, Hamamatsu Photonics Deutschland GmbH, Herrsching) und das transmittierte Licht mit einer Photodiode (Typ Centronics OSD50-5T, Laser Components GmbH, Gröbenzell) detektiert. Abb. 3.16 zeigt alle Sensoren im Kammerquerschnitt.

Eine besondere Schwierigkeit lag in der Entwicklung der Optik unter den gegebenen Bedingungen. Der Hauptzweck der Isolierungskammer besteht darin, ein Vereisen der optischen Durchführungen zu verhindern. Dazu ist sie evakuiert und mit einem Thermostaten auf bis zu 40°C beheizbar (vgl. Kap. 3.1.3.1). Um Wärmeleitung zu vermeiden, müssen auch die optischen Durchführungen durch die Wände der Isolierungskammer und Ein-, bzw. Austritt aus der Nukleationspulskammer entkoppelt sein. Dabei muss gleichzeitig der Eintritt von parasitärem Licht in den optischen Pfad ausgeschlossen werden. Durch die in Abb. 3.16 dargestellte Anordnung ist dies gelungen. Auf die Verwendung von Lichtleitern haben wir unter anderem aus Wärmeleitungsgründen verzichtet.

Zu Beginn des Experimentes müssen der Druck im Mess- und im Expansionsvolumen sowie die Temperatur in der Gasphase des Messvolumens bestimmt werden. Der Druck im Messvolumen wird mit einem über eine Edelstahlkapillare angeschlossenen Baratron Drucksensor (Typ 690A14TRB, bis 10000 Torr; MKS Instruments Deutschland GmbH, München) in Verbindung mit dem entsprechenden Anzeigegerät (MKS Signal Conditioner 270D-4) außerhalb der Isolierungsbox gemessen. Ein Messkopf Typ PMP 4010 (bis 5 bar; Druckmesstechnik GmbH, Bad Nauheim) dient zur Messung des Drucks im Expansionsvolumen. Er ist an die Vakuumleitung des Expansionsvolumens außerhalb der Isolierungsbox angeschlossen (vgl. Abb. 3.6). Das Spannungssignal wird mit einem programmierbaren Digitalvoltmeter Typ 3456A (Hewlett-Packard Corp., Loveland, CO, USA) in eine Druckanzeige umgewandelt.

Die Temperatur in der Gasphase des Messvolumens wird mit einem Thermoelementfühler Typ T (Typ HTMTIN-M100E-150-IEC, Newport Electronics GmbH, Deckenpfronn) mit offener Spitze gemessen. Zu Kontrollzwecken ist auch ein Thermoelement Typ K (Typ HKMTIN-M100U-100-IEC, Newport Electronics GmbH, Deckenpfronn) in der Kammerwand installiert. Die jeweils von einem Chip Typ AD595 (Analog Devices Inc., Norwood, MA, USA) eispunktkompensierten und verstärkten Spannungen der Thermoelemente werden im PC mit einer

Kalibrierfunktion zu Temperaturengaben ($\Delta T = 0.1 \text{ K}$) umgewandelt. Als Fixpunkte für die Kalibrierung der Thermolemente dienten die Siedepunkte von Stickstoff (77.35 K), Argon (87.4 K) und Sauerstoff (90.20 K) sowie der Sublimationspunkt von CO_2 (194.70 K). Weitere Bezugspunkte wurden bei höherer Temperatur in einem mit einem Referenzthermometer ausgestatteten Thermostaten gewonnen.

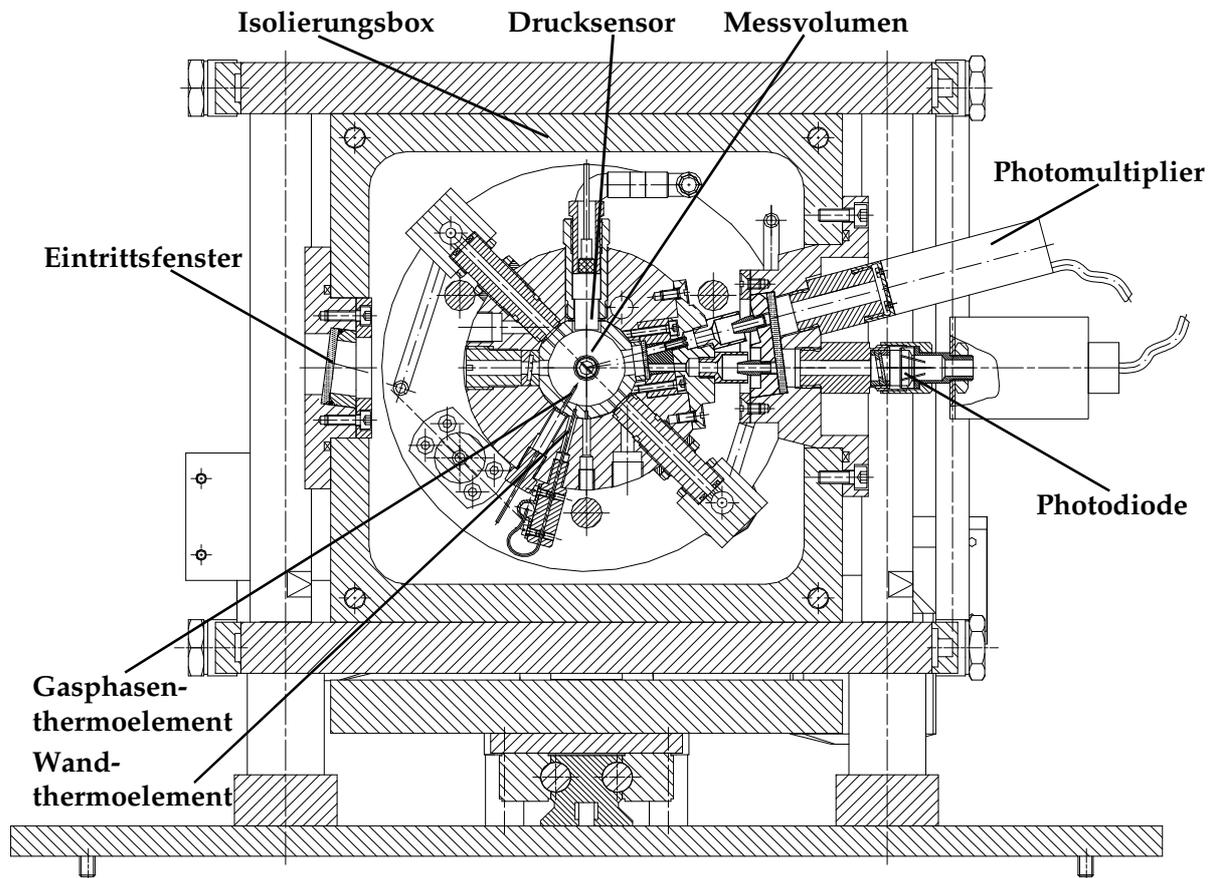


Abb. 3.16: Darstellung der Sensorenanordnung im Kammerquerschnitt.

3.2 Durchführung der Experimente mit Argon-Dampf

Mit der kryogenen Nukleationspulskammer können zwei verschiedene Keimbildungsexperimente durchgeführt werden. Zum einen erlaubt die Kammer die Anwendung eines Nukleationspulses, der Keimbildung und Wachstum trennen soll, um Keimbildungsraten zu messen. Zum anderen kann aber die Dampf-/Trägergasmischung auch einfach nur expandiert werden, um den Dampfdruck und die Temperatur zu bestimmen, bei denen Keimbildung auftritt (Messung der *onset*-Bedingungen). Im Folgenden sind die für Keimbildungsexperimente mit Argon-Dampf zu treffenden Vorbereitungen und die experimentellen Vorgehensweisen beschrieben.

3.2.1 Vorbereitung

Vor jeder Versuchsreihe werden die Kammer, das Mischgefäß (Druckbehälter R in Abb. 3.6) und die Leitungen mit der Turbomolekularpumpe bis ca. 10^{-6} mbar evakuiert. Zur Verbesserung des Vakuums im Mischgefäß auf ca. 7×10^{-7} mbar werden die Ventile V_K an der Vakuum-Leitung geschlossen. Nach Schließen des hochdruckbeständigen Vakuumeckventils und Abstellen der Turbomolekularpumpe wird aus der Vorratsdruckgasflasche eine wohldefinierte Menge des zu untersuchenden Dampfes (hier Argon) über das Ventil V_{K1} (dosiert mit dem Nadelventil V_{N1}) in das Mischgefäß eingelassen. Zur Absättigung der Wände mit Argon wird bei geschlossenem Ventil V_{K2} 15 Minuten gewartet und dann der Dampfdruck im Mischgefäß abgelesen. Das überschüssige Argon wird durch Öffnen des Ventils V_{K3} über das Sicherheitsventil S_3 abgeblasen. Anschließend werden die Leitungen des Mischsystems mit der Vorpumpe bei geöffneten Ventilen V_{K2} und V_{K3} evakuiert. V_{K2} und V_{K3} werden geschlossen und die gewünschte Menge Trägergas (Helium) über V_{K1} und V_{N1} zugegeben. Nach weiteren 15 Minuten bei geschlossenem Ventil V_{K2} wird der Gesamtdruck im Mischgefäß festgestellt.

Nach Anstellen der Kammerkühlung mit flüssigem Stickstoff und Erreichen einer nahezu konstanten Temperatur ($T < -188^\circ\text{C}$) kann der Drucksensor kalibriert werden. Dazu wird Helium dosiert mit V_{He} über V_{K4} und das Kammereinlassventil V_{Z1} in die Kammer eingelassen. V_{Z1} wird geschlossen und bei geöffnetem Kammerauslassventil V_{Z2} und geschlossenem Expansionsventil ein definierter Druck im Messvolumen mit Hilfe des Nadelventils V_{N2} eingestellt. Anschließend wird das Absperrventil V_H geschlossen. Das Expansionsvolumen wird über V_{Z3} evakuiert, das im Anschluss daran geschlossen wird. Vor und nach Öffnen des Expansionsventils wird der Druck im Expansionsvolumen mit dem Kammer-Baratron bestimmt. Die Expansion wird gleichzeitig mit dem Piezo-Drucksensor verfolgt. Zeigt sich bei wiederholten Messungen, insbesondere auch bei unterschiedlichen Startdrücken, eine nicht mehr mit Signalrauschen erklärable Abweichung ($> 0.2\%$) zwischen der Differenz der Baratron-Anzeige und der vom Rechner angezeigten Differenzdruckmessung mit dem Piezo-Sensor, muss ein neuer Kalibrierfaktor am Ladungsverstärker gewählt werden. Der neue Faktor ist durch Wiederholung der Kalibrierprozedur zu überprüfen. Die Piezo-Kalibrierung ist nach jedem Abkühlvorgang zu wiederholen.

3.2.2 Durchführung der Messungen

Zu Beginn der *onset*-Experimente werden die Ventile V_{K2} , V_{K4} , V_{Z1} , V_{Z2} , V_{Z3} , V_H und V_{K5} geöffnet und mit der Vakuumpumpe die Dampf-/ Trägergasmischung aus dem Mischgefäß durch die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kammer gesaugt. Der Gasstrom wird dabei mit flüssigem Stickstoff in einem Wärmetauscher vorgekühlt und mit den Nadelventilen V_{N1} und V_{N2} so kontrolliert, dass im Messvolumen der gewünschte Druck herrscht und an der Vorpumpe nicht mehr als 100 mbar Eingangsdruck anliegen. Dabei ist das Expansionsventil geschlossen zu halten. Nach Einstellung stationärer Verhältnisse (ca. 5 Minuten) wird das Kammereinlassventil V_{Z1} geschlossen und der gewünschte Druck im Messvolumen mit dem Nadelventil V_{N2} eingestellt. Der Kammerdruck kann bei geschlossenem Ventil V_H kontrolliert werden, denn die Nadelventile dosieren zwar fein, aber schließen nicht vollständig. Das Kammerauslassventil V_{Z2} und das Ventil V_{Z3} am evakuierten Expansionsvolumen werden geschlossen. Die Datenerfassung wird aktiviert, wobei die Gasphasentemperatur in der Kammer festgestellt wird. Anschließend wird das Expansionsventil geöffnet. Durch den Druckabfall und die damit verbundene Temperaturniedrigung entsteht eine Übersättigung des Argondampfes und Keimbildung findet statt. Die wachsenden Tröpfchen werden mit MIE-Lichtstreuung detektiert. Parallel dazu werden Druck- und Transmissionslicht aufgezeichnet. Nach erfolgter Expansion wird das Expansionsventil wieder geschlossen und die Kammerventile V_Z geöffnet. Bevor ein neues Experiment durchgeführt wird, muss das Messvolumen mit der Dampf-/ Trägergasmischung bei dem gewünschten Eingangsdruck p_0 gründlich gespült werden (ca. 5 Minuten), damit die Kammer frei von Kondensationskeimen ist.

Bei den Pulsexperimenten wird grundsätzlich genauso vorgegangen wie bei den *onset*-Experimenten. Ein Unterschied besteht nur in der Einstellung eines definierten Drucks im Expansionsvolumen mit dem Nadelventil V_{N3} , um die gewünschte Expansionstiefe Δp und die damit verbundene Keimbildungstemperatur zu erreichen. Die Expansion wird über die oben beschriebene pneumatische Ventilsteuerung ausgelöst. Ca. 3 ms nach Erreichen des Expansionsminimums erfolgt die Rekompresseion mit dem Faltenbalg. Parallel dazu wird das Expansionsvolumen durch einen zweiten Bewegungsschritt des Expansionsventils wieder vom

Messvolumen getrennt. Durch den Druckabfall und die damit verbundene Temperaturenniedrigung entsteht eine Übersättigung des Argondampfes und Keimbildung findet statt. Die Rekompensation soll weitere Keimbildung unterbinden, jedoch nicht das Wachstum der schon entstandenen Keime zu Tröpfchen. Nach dem Experiment werden alle Kammerventile geöffnet und die Kammer gespült, bis sich erneut stationäre Verhältnisse einstellen (ca. 5 Minuten).

4. Modellierung des Tröpfchenwachstums bei Keimbildungsexperimenten

Im Folgenden wird ein Modell zur zeitabhängigen Berechnung des Tröpfchenwachstums bei Keimbildungsexperimenten beschrieben (siehe auch [64]), das sich schon in der Anwendung bewährt hat [66, 68]. Es ist sinnvoll, das Modell auf einfachen Überlegungen zur Energie und Massenbilanz basieren zu lassen, bevor das komplexere Problem, das Tröpfchenwachstum als Funktion der Zeit zu berechnen, gelöst wird.

Als Einstieg in das konsistente Verständnis des Tröpfchenwachstums in der Nukleationspulskammer bietet sich die Betrachtung der Systemtemperatur sowie der nicht nur theoretisch, sondern oft auch experimentell zugänglichen Größe der Tröpfchen am Ende des Wachstumsprozesses („Wachstumsabbruchradius“) an. Beide Größen hängen nicht von der Kinetik ab, sondern ergeben sich rein thermodynamisch aus der Erhaltung von Energie und Masse, sofern man ein adiabatisches System voraussetzen kann. Sie sind in erster Näherung aus den Bedingungen am Anfang des Wachstumsprozesses errechenbar und erlauben eine Überprüfung der fundamentalen Annahmen, die dem Modell zur Beschreibung des Wachstums einer monodispersen Tröpfchenpopulation zugrunde liegen. Eine korrekte Beschreibung der Energie- und Massenbilanz ist unabdingbar, um ein quantitatives Modell zu entwickeln.

4.1 Energie- und Massenbilanz I: Berechnung der Systemtemperatur am Ende des Wachstumsprozesses

Verantwortlich für das Wachstum der Tröpfchen ist die Übersättigung S (vgl. Gleichung (2.41)). Bei Betrachtung der allgemeinen Übersättigung S eines Systems bleibt aber die dampfdruckerhöhende Oberflächenkrümmung der Tröpfchen unberücksichtigt. Für das Wachstum von Tröpfchen ist dagegen die effektive Übersättigung

$$S_{\text{eff}} = \frac{p_v}{p_{e,r}(T)}, \quad (4.1)$$

in der der nach der KELVIN-Gleichung (siehe Gleichung (2.38)) vom Tröpfchenradius abhängende Gleichgewichtsdampfdruck $p_{e,r}$ verwendet wird, entscheidend. Hierbei ist p_v der Dampfdruck in der umgebenden Gasphase. In erster Näherung kann für große Tröpfchen

$$p_{e,r} = p_e \quad (4.2)$$

angenommen werden und man erhält damit wieder den Ausdruck für die allgemeine Übersättigung (Gleichung (2.41)). Hier ist p_e der Gleichgewichtsdampfdruck über einer planaren Oberfläche. Im Gleichgewicht ist S_{eff} gleich eins, aber für den Wachstumsprozess wird eine effektive Übersättigung größer eins benötigt.

Die lokale Abweichung vom Gleichgewichtszustand kann nicht nur durch die effektive Übersättigung, sondern auch durch den Überschussdampfdruck

$$U = p_v - p_{e,r}(T) = p_{e,r}(T)(S_{eff} - 1) \quad (4.3)$$

ausgedrückt werden, der sich besser zur Beschreibung von Wachstumsphänomenen eignet. Der Überschussdampfdruck muss während des Wachstumsprozesses größer Null sein. Beim Wachstum der Tröpfchen wird durch die Kondensation latente Wärme frei. Somit erhöht sich die Temperatur des Systems und der Gleichgewichtsdampfdruck steigt. Zudem nimmt der tatsächliche Partialdruck der Dampfkomponente ab, da sich seine Stoffmenge um den kondensierten Anteil verringert. Dies hat zur Folge, dass U immer kleiner wird. Der Wachstumsprozess ist beendet, wenn U gleich Null ist.

Die Stoffmenge n_l , die durch Kondensation aus der Gasphase mit dem Volumen V_{sys} ausfallen kann, ist in erster Näherung unter Verwendung der allgemeinen Gasgleichung und der Gleichungen (4.2) und (4.3) durch

$$n_l = \frac{UV_{sys}}{RT} \quad (4.4)$$

beschreibbar (mit R als allgemeiner Gaskonstante). Diese Näherung gilt für den Fall, dass die Änderung des tatsächlichen Dampfdrucks p_v mit der Temperatur klein ist

im Vergleich zur Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtsdampfdruckes $p_e(T)$. Unter Verwendung von Gleichung (4.4) erhält man mit $n_l = V_l / (N_A v_l)$ einen Ausdruck für den ausfallenden Volumenbruch

$$\phi = \frac{V_l}{V_{sys}} = \frac{n_l N_A v_l}{V_{sys}} = \frac{UN_A v_l}{RT}. \quad (4.5)$$

Dabei ist V_l das Volumen des Niederschlags und $v_l = M_v / N_A \rho_l$ das Volumen eines Moleküls oder Atoms in der flüssigen Phase (mit ρ_l als der Dichte des Niederschlags, M_v als molare Masse des Dampfes und N_A als AVOGADRO-Konstante).

Das Volumen eines Tröpfchens nach Abschluss des Wachstumsprozesses (durch den Index „*fin*“ gekennzeichnet)

$$V_{d,fin} = \frac{4\pi}{3} r_{fin}^3 = \frac{\phi}{N_{d,fin}} \approx \frac{\phi}{N_d} \quad (4.6)$$

ist durch den experimentell bestimmbaren Abbruchradius r_{fin} gegeben. Dabei wird die experimentell zugängliche Anzahldichte der Tröpfchen N_d als konstant angenommen und vernachlässigt, dass diese - da wir ein System mit konstantem Gesamtdruck betrachten - eine Funktion des sich mit der Temperatur verändernden Volumens ist. Der Abbruchradius

$$r_{fin} = \sqrt[3]{\frac{3UN_A v_l}{4\pi RT_{fin} N_d}} \quad (4.7)$$

ist dadurch nur noch von der Temperatur T_{fin} abhängig, da auch U eine Funktion der Temperatur darstellt, wenn p_v als bekannt angenommen wird. Da der Abbruchradius aus den experimentellen Wachstumsmessungen bestimmbar ist, stellt Gleichung (4.7) eine implizite Bestimmungsfunktion für die Temperatur dar, die sich am Wachstumsende eingestellt hat.

Die Temperatur am Ende des Wachstumsprozesses lässt sich aber auch aus dem experimentell bestimmbaren Abbruchradius berechnen, indem man voraussetzt, dass die Temperaturerhöhung im System nur durch die freiwerdende Kondensationswärme verursacht wird. Danach ergibt sich für die Temperaturerhöhung am Ende des Wachstumsprozesses

$$\Delta T = \frac{n_l L_m}{n_g C_{p,m,g}} \quad (4.8)$$

und für die Systemtemperatur T_{fin} folgt

$$T_{fin} = T_0 + \Delta T. \quad (4.9)$$

In Gleichung (4.8) ist n_l die am Ende des Wachstumsprozesses auskondensierte Stoffmenge, L_m die molare latente Wärme der Verdampfung, n_g die Stoffmenge des Trägergases und $C_{p,m,g}$ dessen molare Wärmekapazität. Einschränkend gilt Gleichung (4.8) nur für Gasmischungen, bei denen der Partialdruck des Trägergases p_g sehr viel größer als der des Dampfes (p_v) ist. Vereinfachend kann dann der Druck des Trägergases als Systemdruck p_{tot} betrachtet werden, d. h.

$$p_g = p_{tot}. \quad (4.10)$$

Ist aber $p_v \approx p_g$, muss in Gleichung (4.8) auch die Wärmekapazität des Dampfes berücksichtigt werden.

Die Stoffmengen im System sind nicht explizit bekannt, können aber durch andere messbare Größen ausgedrückt werden. Aus den Gleichungen (4.5) und (4.6) erhält man

$$n_l = \frac{4\pi r_{fin}^3 N_{d,fin} V_{sys,fin}}{3N_A v_l} \quad (4.11)$$

und die ideale Gasgleichung liefert für das Trägergas (der Index „0“ kennzeichnet Größen zu Beginn des Wachstums, d. h. zum Zeitpunkt der Keimbildung)

$$n_g = \frac{p_g V_{sys,0}}{RT_0}. \quad (4.12)$$

Da wir idealer Weise ein System bei konstantem Gesamtdruck betrachten, ist V_{sys} und damit auch N_d eine Funktion der Temperatur. Unter der Voraussetzung der Gültigkeit der idealen Gasgesetze folgt

$$\frac{V_{sys,fin}}{T_{fin}} = \frac{V_{sys,0}}{T_0}, \quad (4.13)$$

$$N_{d,0} V_{sys,0} = N_{d,fin} V_{sys,fin} \quad (4.14)$$

und

$$N_{d,0} T_0 = N_{d,fin} T_{fin}. \quad (4.15)$$

Nimmt man vereinfachend an, dass die Messgröße N_d , die beim Auftreten des ersten Maximums im Lichtstreusignal, d. h. bei einem Tröpfchenradius von $0.82 \mu\text{m}$ gemessen wird, noch weitgehend unbeeinflusst von einer Vergrößerung des betrachteten Volumens durch die Erwärmung des Systems ist, so gilt $N_{d,0} = N_d$.

Unter Berücksichtigung der Gleichungen (4.10) bis (4.12) und (4.15) ergibt sich aus Gleichung (4.8)

$$\Delta T = \frac{4\pi r_{fin}^3 N_d L_m R T_0}{3 N_A v_l p_{tot} C_{p,m,g}}. \quad (4.16)$$

Die Systemtemperatur nach Abschluss des Wachstumsprozesses folgt durch Einsetzen dieser Gleichung in Gleichung (4.9).

4.2 Energie- und Massenbilanz II: Berechnung des Tröpfchenradius am Ende des Wachstumsprozesses

Das System ist am Anfang des Tröpfchenwachstumsprozesses, d. h. direkt nach der Keimbildung, in einem Nichtgleichgewichtszustand. Es gilt zu Beginn des Wachstumsprozesses nach den Gleichungen (4.2) und (4.3) für den allgemeinen Überschussdampfdruck des Systems

$$U = p_v - p_e(T_0). \quad (4.17)$$

Dieser Teil des Dampfes würde sich ausscheiden, wäre mit der Kondensation keine Temperaturerhöhung verbunden, auf die p_e sehr empfindlich reagiert (vgl. dazu Abb. 1.6). Durch die Temperaturerhöhung wird p_e im Laufe des Wachstumsprozesses immer größer. Fände keine Verringerung des tatsächlichen Dampfdrucks p_v durch

die ausgeschiedene Dampfmenge statt, würde sich p_v mit der Temperatur linear erhöhen. Dies ist im Vergleich zur Temperaturabhängigkeit von p_e aber vernachlässigbar. Der tatsächlich abscheidbare Überschussdampfdruck ist folglich durch eine Verringerung von p_v durch Kondensation und zusätzlich durch eine Erhöhung von p_e kleiner als der theoretisch am Anfang zu Verfügung stehende. Deshalb empfiehlt es sich, bei der Berechnung U in kleinen Schritten (dU) zu verringern, damit nicht eine größere Stoffmenge ausgeschieden wird, als es die Gleichgewichtsbedingung erlaubt.

Für die differentielle Betrachtung müssen geeignete Anfangsparameter gewählt werden. Da die experimentelle Rekompensation in der Regel schnell im Vergleich zum Wachstumsprozess ist, wird vereinfachend angenommen, dass für den Wachstumsprozess im Wesentlichen die Systemeigenschaften nach der erfolgten Rekompensation (und nicht die der Keimbildung im Expansionsminimum) bestimmend sind (vgl. Absatz nach Gleichung (5.4)). Es gelten daher als Anfangsbedingungen die Systemparameter zum Zeitpunkt der abgeschlossenen Rekompensationsphase (Beginn der Phase des konstanten Drucks). Sie sind durch den Index „*rec*“ gekennzeichnet und aus den Daten der Wachstumsexperimente zugänglich:

- a) $T_0 = T_{rec}$ (nach dem *Poisson*-Gesetz errechnete Rekompensationstemperatur)
- b) $p_{v,0} = p_{v,rec}$
- c) $p_{tot,0} = p_{tot,rec} \approx \text{konstant} \approx p_g$ (für $p_g \gg p_v$)
- d) $N_{d,0} \approx N_d$ (vgl. Absatz vor Gleichung (4.16))
- e) $V_{d,0} \approx 0$

Da nur ein Teil des Volumenbruchs, der potentiell ausfallen könnte, in einem Schritt ausgeschieden werden soll, ist Gleichung (4.5) in der differentiellen Form

$$d\phi = \frac{N_A v_l dU}{RT} \quad (4.18)$$

zu verwenden. Das entsprechende Volumeninkrement, das auf ein Tröpfchen entfällt, ist nach Gleichung (4.6)

$$dV_d = \frac{d\phi}{N_d} \quad (4.19)$$

und das Gesamtvolumen eines Tröpfchens im $(i + 1)$. Schritt ändert sich nach

$$V_{d,i+1} = V_{d,i} + dV_d. \quad (4.20)$$

Die sich durch die Kondensation in einem Rechenschritt ergebende Temperaturänderung ist nach Gleichung (4.16)

$$dT = \frac{N_d L_m R T_{rec} dV_d}{N_A v_l p_{tot} C_{p,m,g}}. \quad (4.21)$$

Damit ergibt sich die neue Systemtemperatur im $(i + 1)$. Schritt zu

$$T_{i+1} = T_i + dT. \quad (4.22)$$

Entsprechend folgt für die Änderung des Dampfdrucks

$$dp_v = \frac{-N_d R T_{rec} dV_d}{N_A v_l} \quad (4.23)$$

und für den Dampfdruck im $(i + 1)$. Schritt

$$p_{v,i+1} = p_{v,i} + dp_v. \quad (4.24)$$

Mit den neuen Werten für Dampfdruck und Temperatur (und damit auch für den Gleichgewichtsdampfdruck) kann die Prozedur wiederholt werden. Schließlich kommt es zur Konvergenz der Temperatur (Grenzwert: die Wachstumsabbruchtemperatur $T_{fin,cal}$), des Gesamtvolumens der Tröpfchen (Grenzwert: $V_{d,fin,cal}$) sowie von U (konvergiert gegen Null). Der Abbruchradius $r_{fin,cal}$ ergibt sich zu

$$r_{fin,cal} = \sqrt[3]{\frac{3V_{d,fin,cal}}{4\pi}}. \quad (4.25)$$

4.3 Berechnung von Tröpfchenwachstumskurven

Ausgehend von den Überlegungen der Energie- / Massebilanzbetrachtung und der Beschreibung der Flüsse vom und zum Tröpfchen nach Kapitel 2.2 ist auch eine quantitative Beschreibung des Wachstumsprozesses selbst möglich. Hierzu wird ein System gekoppelter Differentialgleichungen aufgestellt und numerisch mit verschiedenen Ansätzen zum Massen- und Wärmefluss gelöst.

Sind die Änderungen aller Systemparameter bekannt und so klein, dass ihre Konstanz in einem Zeitschritt vorausgesetzt werden kann (was durch geeignete Wahl der Zeitschritte gelingt), so ergeben sich ihre Absolutwerte aus den Anfangsbedingungen und der Summe ihrer Änderungen. Es empfiehlt sich eine solche Berechnung auf Zeitinkrementen dt basieren zu lassen. Das in einem Zeitschritt auf einem Tröpfchen mit der Temperatur T_d ausgeschiedene Volumen ergibt sich nach der Definition des Massenflusses I (zur Verwendung von I vgl. Gleichung (2.43)) zu

$$dV_d = \frac{I}{\rho_l} dt. \quad (4.26)$$

Dadurch wird auf dem Tröpfchen die Wärmemenge

$$dq_d = \rho_l L_s dV_d \quad (4.27)$$

frei. L_s ist dabei die massenbezogene latente Wärme der Kondensation (LH). Die freigeordnete Wärmemenge führt zu einer Erhöhung der Tröpfchentemperatur T_d um

$$dT_{d,LH} = \frac{dq_d}{C_{p,m,l} \left(\frac{V_d}{v_l N_A} \right)}. \quad (4.28)$$

Gleichzeitig findet aber auch ein Wärmefluss Q (vgl. Gleichung (2.48)) vom Tröpfchen zur umgebenden Gasphase statt³⁾. Jedes Tröpfchen gibt die Wärmemenge

³⁾ An dieser Stelle sei explizit darauf hingewiesen, dass in dieser Arbeit Flüsse generell dann positiv sind, wenn sie zum Tröpfchen gerichtet sind. Demnach ist Q hier eine negative Größe, da ein Wärmefluss vom Tröpfchen weggeführt.

$$dq_g = Q dt \quad (4.29)$$

als Folge einfacher Wärmeleitung (TC) an die Gasphase ab, was zu einer Temperaturänderung des Tröpfchens um

$$dT_{d,TC} = \frac{dq_g}{C_{p,m,l} \left(\frac{V_d}{v_l N_A} \right)} \quad (4.30)$$

und zu einer Temperaturerhöhung der Gasphase entsprechend Gleichung (4.21) um

$$dT_\infty = \frac{-N_d R T_{rec} dq_g}{C_{p,m,g} p_{tot}} \quad (4.31)$$

führt. Die Änderung des Dampfdrucks ergibt sich nach Gleichung (4.23).

Somit sind alle Änderungen der Systemparameter zugänglich und werden am Ende eines Zeitschritts zu den bisher gültigen Werten addiert. Diese Prozedur wird solange wiederholt bis sich eine stabile Lösung ergibt. Dies ist der Fall, wenn die Gleichungen (4.26) und (4.29) gleich Null werden.

Als Anfangsbedingungen zur Startzeit $t_0 = 0$ können in erster Näherung die in Kapitel 4.2 genannten Punkte a - d dienen. Da der Massenfluss in jedem Falle eine vom Tröpfchenradius abhängige Größe ist, muss aber $V_{d,0} \neq 0$ gelten, weil sonst der Kondensationskeim nicht wachsen würde. Die sich aus der GIBBS-THOMSON-Gleichung ergebenden Größen des kritischen Clusters und die experimentell nach dem Nukleationstheorem [114] bestimmten zeigen oftmals gute Übereinstimmung [91, 93]. Daher wird das Anfangsvolumen als Summe der Volumina des (im instabilen Gleichgewicht mit der Gasphase stehenden) kritischen Clusters (vgl. Gleichung (2.40)) und eines zusätzlichen Dampfmolekels gesetzt.

Bei den bisherigen Betrachtungen wurden als Startbedingungen für die Berechnung des Wachstums die Systembedingungen zum Zeitpunkt der abgeschlossenen Rekompensation im Nukleationspulsexperiment angenommen. Dies gilt unter der Voraussetzung, dass der Wachstumsprozess um einiges langsamer als die Rekompensation erfolgt, und daher hauptsächlich unter Rekompensionsbedingungen abläuft. Um dem Pulsexperiment ähnlicher zu werden und den

Einfluss der Rekompansion auf das Wachstum zu untersuchen, kann man aber auch die Systemparameter im Expansionsminimum als Startparameter für das Tröpfchenwachstum wählen und einen Rechteckpuls für den Gesamtdruck 1 ms nach dem Expansionsminimum programmieren. Zu diesem Zeitpunkt ist im realen Experiment die Rekompansionsphase abgeschlossen, die ca. 0.5 ms nach der Mitte des Expansionsminimums beginnt. Der Gesamtdruck p_{tot} ändert sich dann von $p_{tot,exp}$ zu $p_{tot,rec}$. Die neuen Bedingungen leiten sich daraus ab. Für die Systemtemperatur nach der Rekompansion folgt entsprechend Gleichung (5.1)

$$T_{\infty,nach} = T_{\infty,vor} \left(\frac{p_{tot,rec}}{p_{tot,exp}} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} . \quad (4.32)$$

Für den Dampfdruck in der freien Gasphase ergibt sich

$$p_{v,\infty,nach} = p_{v,\infty,vor} \left(\frac{p_{tot,rec}}{p_{tot,exp}} \right) \quad (4.33)$$

Durch den Vergleich der Modelle mit und ohne Rekompansion konnte schon gezeigt werden, dass für das Wachstum der Tröpfchen tatsächlich die Rekompansionsbedingungen entscheidend sind und der Einfluss des Expansionsminimums für den Teil der berechneten Wachstumskurve vernachlässigt werden kann, der mit den experimentellen Datenpunkten verglichen wird [64, 66]. Um aber das Rechenmodell weitestgehend dem Ablauf im Pulsexperiment folgen zu lassen, ist es sinnvoll, in der Rechnung auch die Rekompansion zu berücksichtigen.

Mit dem dargestellten Modell kann unter Angabe der experimentellen Bedingungen das Wachstum einzelner Tröpfchen in monodispersen Populationen berechnet werden. Dabei finden keine Anpassparameter Verwendung, sondern nur makroskopisch messbare Substanzeigenschaften. Diese müssen aber oftmals in den unterkühlten Bereich extrapoliert werden. Das Rechenmodell liefert nicht nur die Endbedingungen von Tröpfchenradius und Systemtemperatur, sondern erlaubt auch diese und weitere Systemeigenschaften in ihrer zeitlichen Veränderung zu betrachten. Der direkte Vergleich mit gemessenen Wachstumskurven und deren Interpretation anhand von Veränderungen der Systemparameter wird somit möglich.

5. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden zuerst die experimentellen Beobachtungen geschildert und die Auswertung der Messdaten erläutert. Anschließend werden die experimentellen Ergebnisse zur Keimbildung vorgestellt und mit Literaturdaten und theoretischen Vorhersagen verglichen. Danach wird das Wachstumsverhalten von Argon-Tröpfchen anhand der experimentell gewonnenen Wachstumskurven und der Modellrechnung analysiert. Abschließend wird ein Ausblick auf zukünftige Entwicklungen gegeben.

5.1 Experimentelle Beobachtungen und Auswertung der Messungen

5.1.1 Pulsexperimente

Das Pulsexperiment liefert den zeitlichen Verlauf von Druck p , Durchlicht I_{trans} und Streulicht I_{scat} . In Abb. 5.1 ist der Datensatz eines solchen Pulsexperiments für eine Argon-Helium-Mischung mit $\omega_v = 10.05\%$ dargestellt. Der Ausgangsgesamtdruck $p_0 = 100$ kPa fällt steil auf den Druck im Expansionsminimum p_{exp} ab. Nach einem kurzen Zeitintervall Δt_{exp} von ca. 4 ms erhöht sich durch die Rekompensation der Druck auf p_{rec} . Die Temperatur im Expansionsminimum T_{exp} ergibt sich nach der POISSON-Gleichung (vgl. [120]) für die adiabatische Expansion zu

$$T_{exp} = T_0 \left(\frac{p_{exp}}{p_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}, \quad (5.1)$$

wobei γ sich nach der RICHARZ-Formel [121] berechnet

$$\gamma = 1 + \left(\frac{\omega_v}{\gamma_v - 1} + \frac{1 - \omega_v}{\gamma_g - 1} \right)^{-1}. \quad (5.2)$$

Hierbei ist ω_v das Verhältnis von Dampf- und Gesamtdruck, das beim Ansetzen einer Dampf-/Trägergasmischung vorgegeben wird. γ_v , bzw. γ_g sind die Verhältnisse der spezifischen Wärmekapazität bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen des Dampfes, bzw. des Trägergases. Da Argon und Helium Edelgase sind, betragen γ_g bzw. γ_v und damit auch γ unabhängig von ω_v jeweils 5/3.

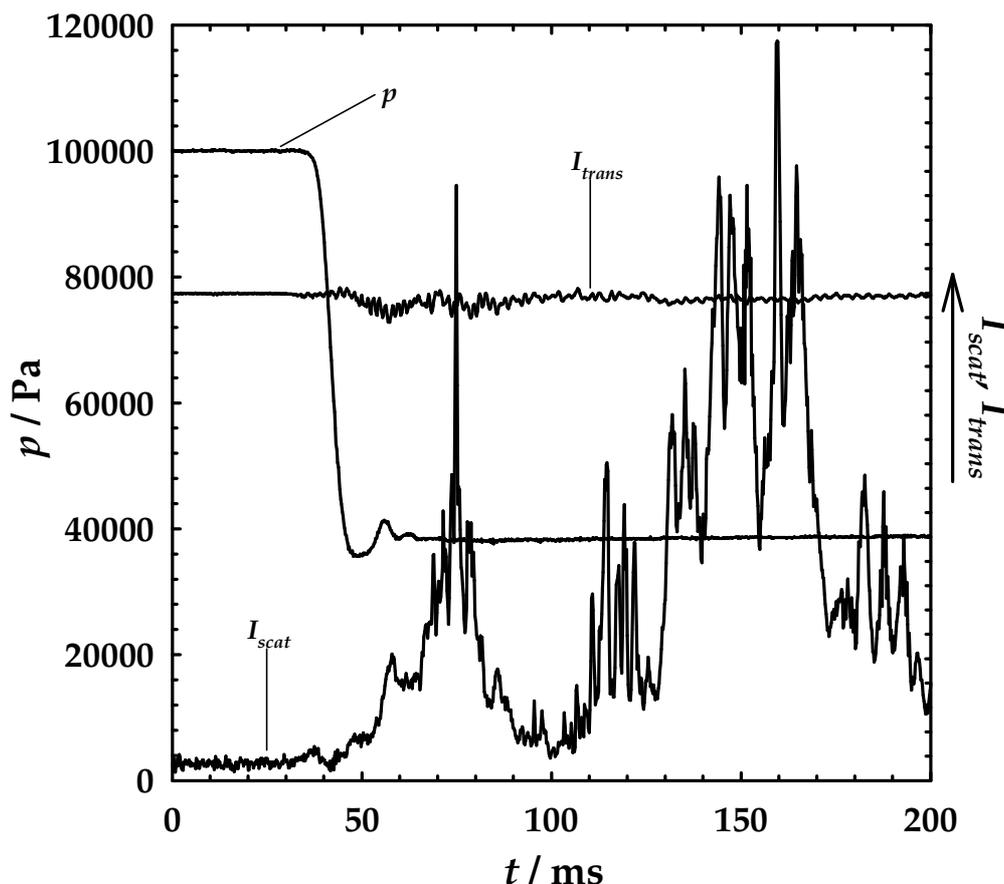


Abb. 5.1: Zeitliche Entwicklung des Gesamtdrucks p sowie der Intensitäten von Streulicht I_{scat} und transmittiertem Licht I_{trans} in einem Pulsexperiment. Anfangsbedingungen: $p_0 = 100$ kPa, $p_{v,0} = 10.05$ kPa, $T_0 = 83.70$ K. Bedingungen im Expansionsminimum: $p_{exp} = 35.63$ kPa, $p_{v,exp} = 3.579$ kPa, $T_{exp} = 55.41$ K.

Auch wenn Pulsexperimente durchgeführt werden konnten, erwiesen sie sich dennoch als äußerst problematisch. So gab es auch nach Fertigstellung der Apparatur immer wieder technische Schwierigkeiten zu überwinden. Es traten Dichtungsprobleme am Expansionsventil auf und die zeitliche Abstimmung zwischen Öffnen und Schließen des Expansionsventils sowie der Rekompensation musste mit der Timereinstellung oft neu feinjustiert werden.

Aber auch bei technisch einwandfreien Pulsexperimenten konnten keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten werden. Abb. 5.1 und Abb. 5.2 zeigen exemplarisch zwei Pulsexperimente mit Keimbildung bei nahezu gleichen Bedingungen. Der Anteil an Argon-Dampf am Gesamtdruck ω_v betrug 10.05%, der Druck in der Kammer zum Beginn beider Experimente $p_0 = 100$ kPa. Starttemperatur T_0 und Expansionstiefe Δp unterschieden sich nur unwesentlich um 0.03 K bzw. 0.12 kPa, was auch die Grenze der Reproduzierbarkeit der experimentellen

Bedingungen mit dem entwickelten Aufbau darstellt. Zwar konnten Expansionstiefen gefunden werden, bei denen das Streulichtsignal I_{scat} reproduzierbar Keimbildung erkennen ließ, aber das Streulichtsignal selbst war weder in der qualitativen Form reproduzierbar noch entsprach es der erwarteten MIE-Streukurve (vgl. Abb. 2.3). Auch bei Variation von ω_v zwischen 1% und 20% konnte keine Verbesserung bei der Reproduzierbarkeit der Pulsexperimente erzielt werden.

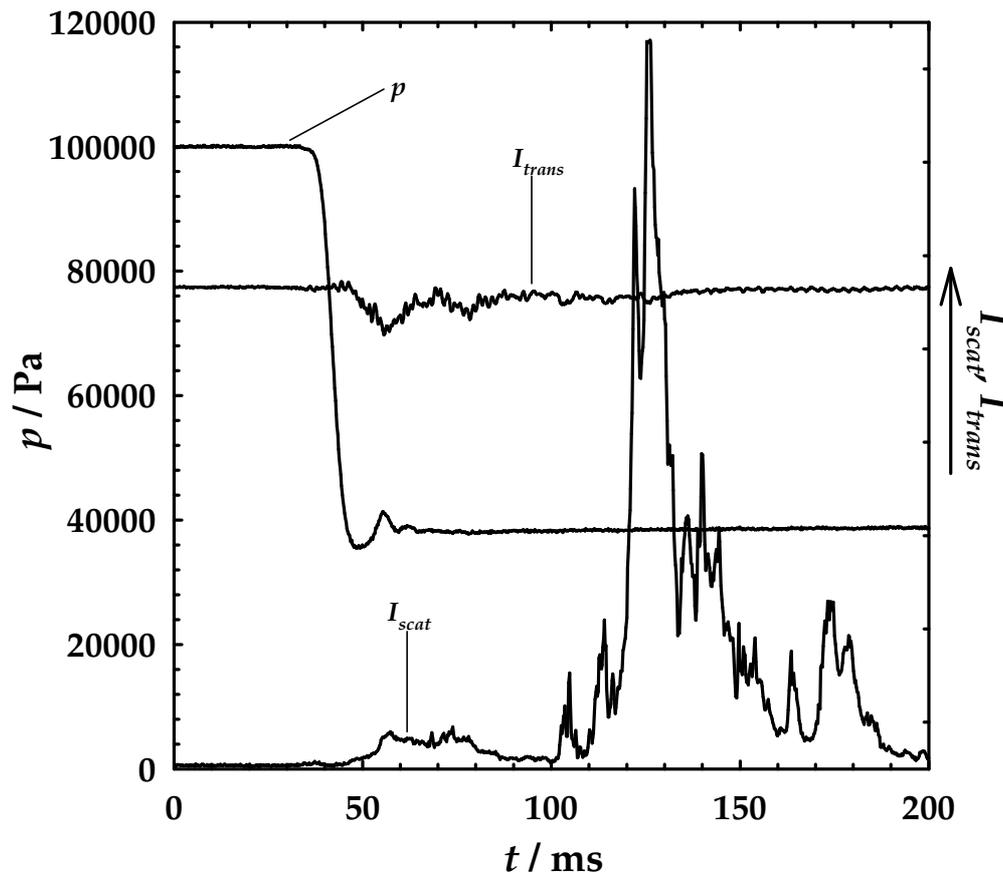


Abb. 5.2: Zeitliche Entwicklung des Gesamtdrucks p sowie der Intensitäten von Streulicht I_{scat} und transmittiertem Licht I_{trans} in einem Pulsexperiment. Anfangsbedingungen: $p_0 = 100$ kPa, $p_{v,0} = 10.05$ kPa, $T_0 = 83.73$ K. Bedingungen im Expansionsminimum: $p_{exp} = 35.51$ kPa, $p_{v,exp} = 3.567$ kPa, $T_{exp} = 55.35$ K.

Dabei ist die erzielte Pulsdauer Δt_{exp} mit ca. 4 ms für kryogene Systeme außergewöhnlich kurz. Die Kürze dieses Werts wird insbesondere im Vergleich zur Expansionsdauer von ca. 10 ms deutlich. Diese im Vergleich zur Göttinger Nukleationspulskammer (ca. 4-5 ms) lange Expansionszeit erklärt sich aus dem zur Beobachtung von Argon-Keimbildung nötigen großen Expansionsverhältnis p_{exp} / p_0 von ca. 0.35, um ausgehend von den Anfangsbedingungen weit genug in den übersättigten Bereich vorzustößen. Bei der Göttinger Kammer beträgt dieses

Verhältnis in der Regel nur ca. 0.7. Dies liegt daran, dass durch die variable Temperatureinstellung näher an die Dampfdruckkurven der untersuchten Systeme gegangen werden kann. Die minimale Ausgangstemperatur T_0 der kryogenen Nukleationspulskammer ist im Gegensatz dazu durch die Kühlleistung des flüssigen Stickstoffs begrenzt.

5.1.2 *onset*-Experimente

Bei den *onset*-Experimenten wird im Gegensatz zu den Pulsexperimenten die Dampf-/Trägergasmischung gegen Vakuum expandiert und auf eine Rekompansion verzichtet. Während der Expansion kommt es bei Erreichen hinreichend großer Übersättigungen zu einem Anstieg des Streusignals I_{scat} , der von der Streuung des Lichtes an den wachsenden Tröpfchen herrührt. Geht man davon aus, dass das Wachstum schnell im Vergleich zum zeitlichen Unterschied zwischen dem Beginn der Keimbildung und dem Auftreten der Lichtstreuung ist, kann der Anstieg des Streusignals als Definition für den *onset* der Keimbildung dienen.

In dieser Arbeit sind *onset*-Experimente mit vier verschiedenen Argon-Konzentrationen in der Dampf-/Trägergasmischung ($\omega_v = 19.66\%$, 14.63% , 8.46% und 4.97%) durchgeführt worden. Abb. 5.3 zeigt den Datensatz eines typischen *onset*-Experimentes bei $\omega_v = 8.46\%$. Zur Bestimmung der *onset*-Bedingungen wird der Zeitpunkt t_{onset} gesucht, an dem das Streusignal von seiner Basislinie abweicht und der zu diesem Zeitpunkt herrschende Gesamtdruck p_{onset} bestimmt. Der gesuchte Dampfdruck $p_{v,onset}$ ergibt sich aus dem Produkt von Eingangsdampfdruck $p_{v,0}$ und dem Expansionsverhältnis p_{onset} / p_0 . Die Temperatur T_{onset} berechnet sich aus diesem Expansionsverhältnis nach Gleichung (5.1).

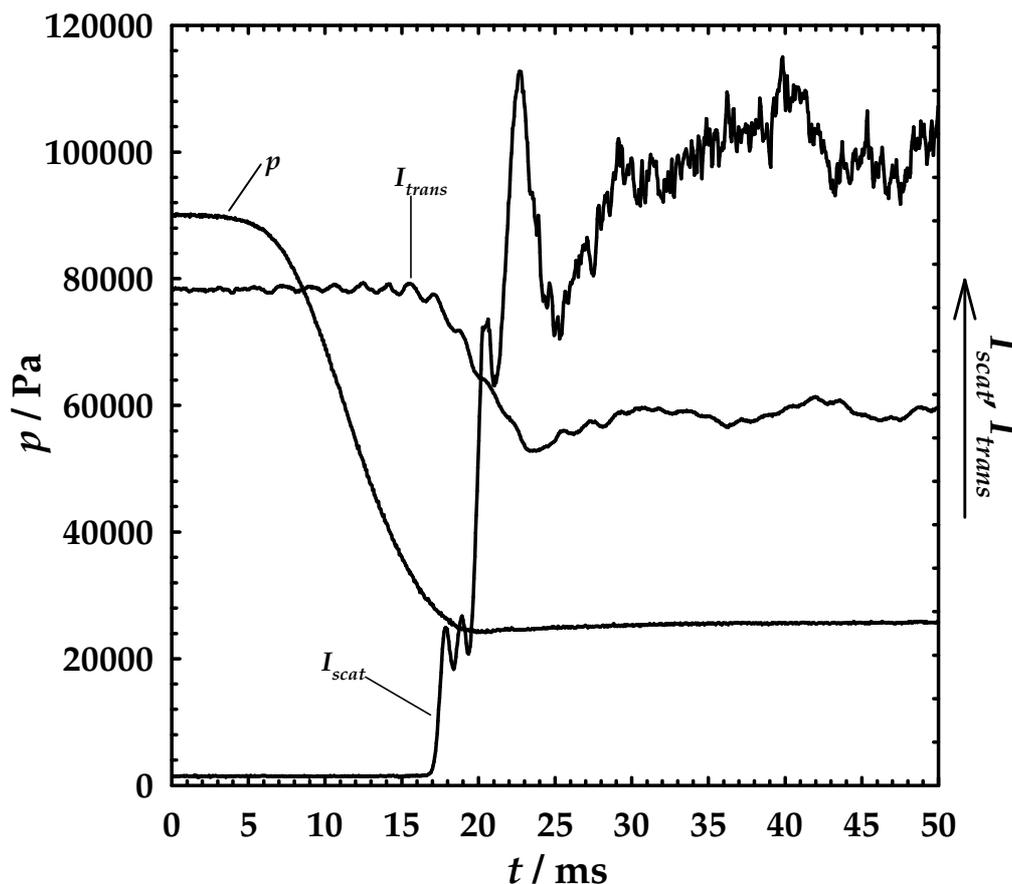


Abb. 5.3: Zeitliche Entwicklung des Gesamtdrucks p sowie der Intensitäten von Streulicht I_{scat} und transmittiertem Licht I_{trans} in einem *onset*-Experiment bei mittlerem Eingangsdruck. Anfangsbedingungen: $p_0 = 90$ kPa, $p_{v,0} = 7.615$ kPa, $T_0 = 83.55$ K. *onset*-Bedingungen: $p_{onset} = 29.23$ kPa, $p_{v,onset} = 2.473$ kPa, $T_{onset} = 53.28$ K.

Wie in Abb. 5.3 zu sehen ist, weicht das Streulichtsignal scharf von der Basislinie ab, so dass sich die *onset*-Bedingungen leicht feststellen lassen. Im weiteren Verlauf zeigt das Signal eine auffallend klare Struktur von Maxima und Minima. Auch wenn die für monodisperse Tröpfchenpopulationen typischen Feinstrukturmerkmale fehlen, so können doch die ersten vier Maxima im Vergleich mit der theoretischen MIE-Streukurve (Abb. 2.3) aufgrund ihrer Höhenverhältnisse identifiziert werden.

Eine Variation des Eingangskammerdrucks p_0 und damit des Argon-Dampfdrucks $p_{v,0}$ bei konstantem ω_v hat ein in Bezug auf die Expansionskurve früheres oder späteres Auftreten des *onsets* zur Folge. Bei Experimenten mit höherem p_0 erfolgt der *onset* schon im steil abfallenden Teil der Expansionskurve (vgl. Abb. 5.4). Dabei treten weniger MIE-Maxima auf, bevor das Streusignal unspezifisch wird. Eine Erklärung kann ein durch die Steilheit der Expansionskurve geringfügig tieferes Expandieren in den übersättigten Bereich sein. Durch die erzeugte höhere

Anzahldichte der Tröpfchen wird die Kondensationswärme in einem kleineren Zeitintervall frei und die Übersättigung wird schneller abgebaut. Dies führt zu einem Wachstumsabbruch bei kleineren Radien.

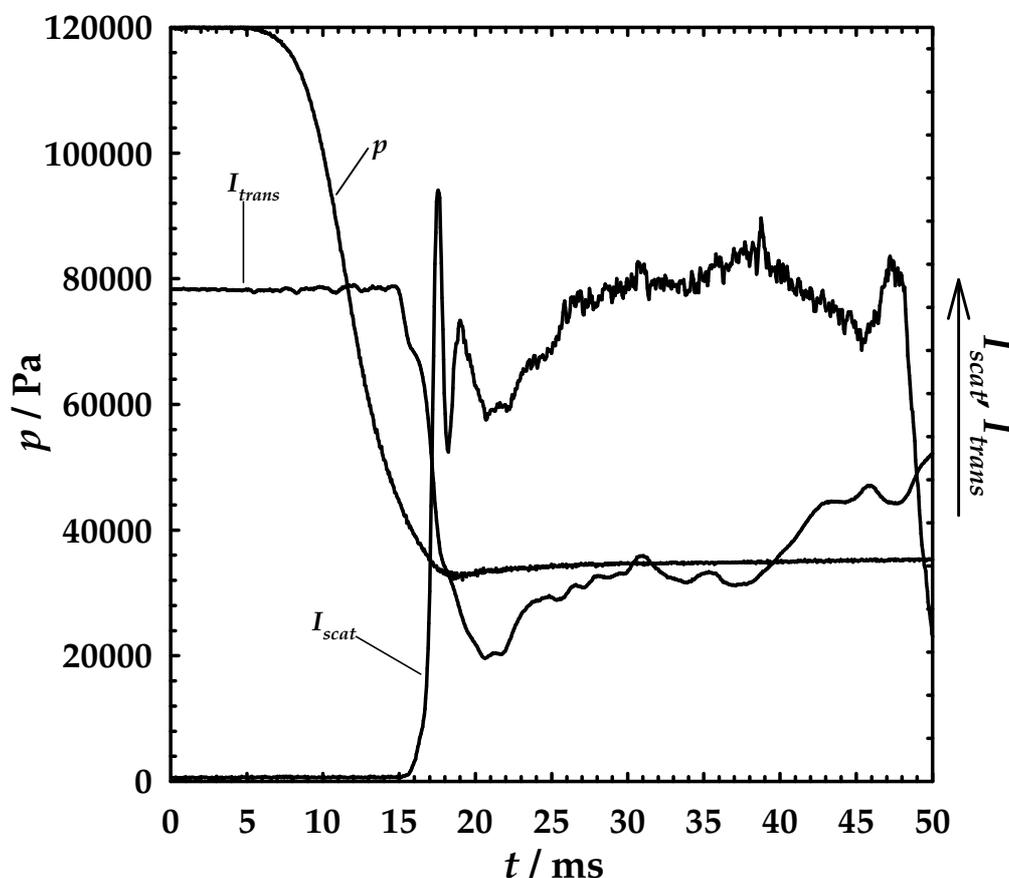


Abb. 5.4: Zeitliche Entwicklung des Gesamtdrucks p sowie der Intensitäten von Streulicht I_{scat} und transmittiertem Licht I_{trans} in einem *onset*-Experiment bei hohem Eingangsdruck. Anfangsbedingungen: $p_0 = 120$ kPa, $p_{v,0} = 10.15$ kPa, $T_0 = 84.02$ K. *onset*-Bedingungen: $p_{onset} = 42.24$ kPa, $p_{v,onset} = 3.574$ kPa, $T_{onset} = 55.34$ K.

Bei Experimenten mit niedrigeren Eingangsdrücken ist der Verlauf der Expansionskurve durch die geringere Druckdifferenz zwischen Mess- und Expansionsvolumen weniger steil als bei Experimenten mit hohen Eingangsdrücken. Damit findet Keimbildung durch die geringere Dampfkonzentration erst bei tieferen Temperaturen, d. h. am Ende der Expansionskurve statt. In diesem flachen Bereich kommt es zu einem Verlaufen der MIE-Maxima. So sind in Abb. 5.5, die ein Expansionsexperiment bei niedrigem Eingangsdruck zeigt, das erste und zweite Maximum kaum noch getrennt. Zudem ist das dritte Maximum nur noch als Schulter des vierten Maximums zu erkennen. Dieses Verlaufen des Streusignals, das auf einen höheren Grad an Polydispersität hindeutet, ist umso stärker ausgeprägt, je näher am Ende der Expansionskurve der *onset* festzustellen ist. Erklärbar ist dies durch längere

Keimbildungsphasen, die aus dem deutlich flacheren Verlauf der Expansionskurve herrühren.

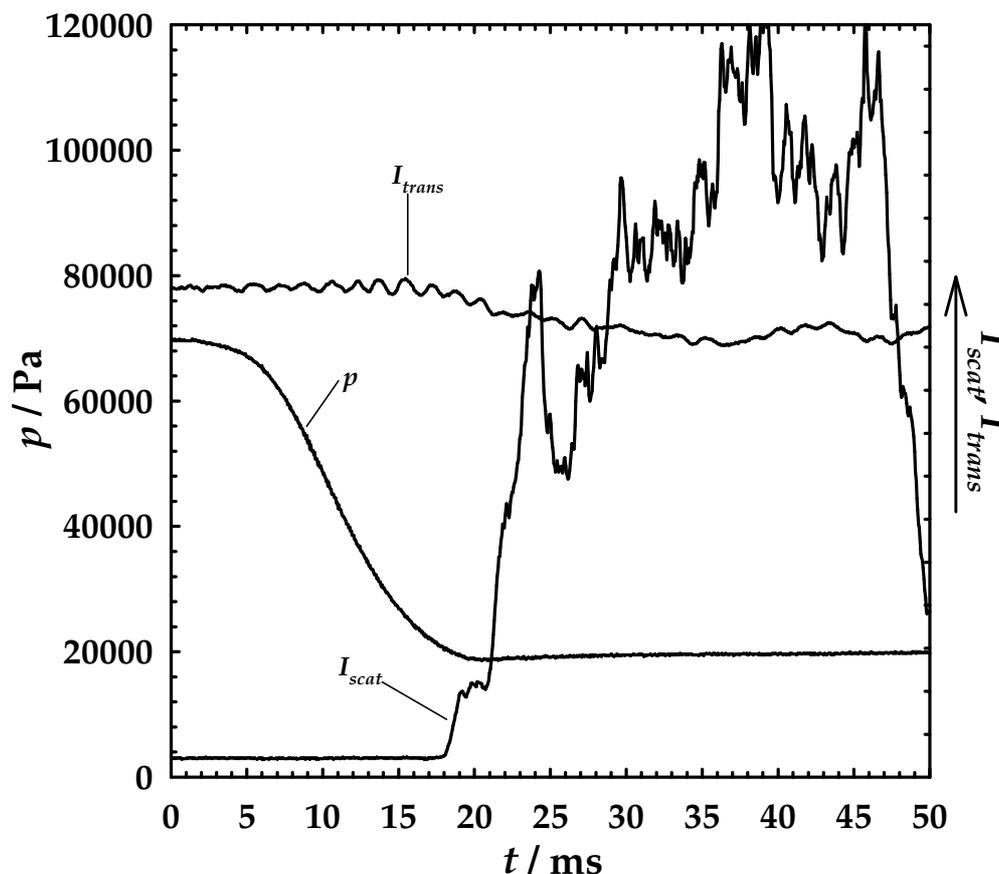


Abb. 5.5: Zeitliche Entwicklung des Gesamtdrucks p sowie der Intensitäten von Streulicht I_{scat} und transmittiertem Licht I_{trans} in einem *onset*-Experiment bei niedrigem Eingangsdruck. Anfangsbedingungen: $p_0 = 70$ kPa, $p_{v,0} = 5.923$ kPa, $T_0 = 83.55$ K. *onset*-Bedingungen: $p_{onset} = 20.88$ kPa, $p_{v,onset} = 1.767$ kPa, $T_{onset} = 51.50$ K.

Damit ergibt sich zusammenfassend folgendes Bild der *onset*-Experimente: Bei hohen Eingangsdrücken kommt es zu hohen Keimbildungsraten und damit hohen Tröpfchenanzahldichten. In diesen Systemen bricht die weitere Keimbildung durch in einem kürzeren Zeitraum freiwerdende Kondensationswärme und starken Dampfverbrauch frühzeitig ab (*self-quenching*). Das entstehende Aerosol ist dadurch weniger polydispers und das Tröpfchenwachstum stoppt bei kleineren Radien. Bei niedrigeren Dampfdrücken sind die Keimbildungsraten geringer und der *self-quenching* Effekt tritt später auf. Dadurch ist die Keimbildungsphase länger und es entsteht ein polydisperseres Aerosol.

5.2 Keimbildungsverhalten von Argon

5.2.1 *onset*-Daten

Aus den in Kapitel 5.1.2 beschriebenen *onset*-Messungen konnten 183 Datenpunkte der Druck- und Temperaturbedingungen, bei denen Keimbildung festgestellt wird, gewonnen werden (vgl. Tabelle A.1 - Tabelle A.4 im Anhang). Dies ist ein Vielfaches der 73 bisher in der Literatur verzeichneten Datenpunkte (vgl. [99-101, 104, 105]), die - wie in Kapitel 1.3 beschrieben - kein konsistentes Bild erkennen lassen. Abb. 5.6 zeigt die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Daten (Dreiecke) im WILSON-plot. Die Daten beschreiben einen geschlossenen Bereich zwischen 49 und 60 K sowie zwischen 800 und 10000 Pa. Dabei ist 49 K die minimale Expansionstemperatur, die mit dem experimentellen Aufbau bei Starttemperaturen um ca. 83.6 K erreicht werden kann. Dies liegt an dem nicht variablen Expansionsverhältnis bei der Expansion gegen Vakuum, das durch das Verhältnis der Rauminhalte von Mess- und Expansionsvolumen terminiert ist. Durch Wahl größerer Expansionsvolumina werden für zukünftige Untersuchungen auch tiefere Temperaturen erreichbar sein.

In Abb. 5.6 sind zum Vergleich mit den gemessenen Daten auch die Literaturdaten [99-101, 104, 105] eingezeichnet. Die neueren Daten von ZAHORANSKY *et al.* [105] (gepunktete Quadrate) setzen den Datensatz dieser Arbeit am oberen Ende fort. Am unteren Ende ist eine Übereinstimmung mit einigen Datenpunkten (Quadrate) aus einer früheren Arbeit von ZAHORANSKY *et al.* [104] zu erkennen. Andere Datenpunkte aus [104], die sich im gleichen Druckbereich wie der in dieser Arbeit gemessene Datensatz befinden, liegen jedoch nahe der in den unterkühlten Bereich extrapolierten Dampfdruckkurve des flüssigen Argons, was die Qualität dieser Messungen insgesamt fragwürdig erscheinen lässt.

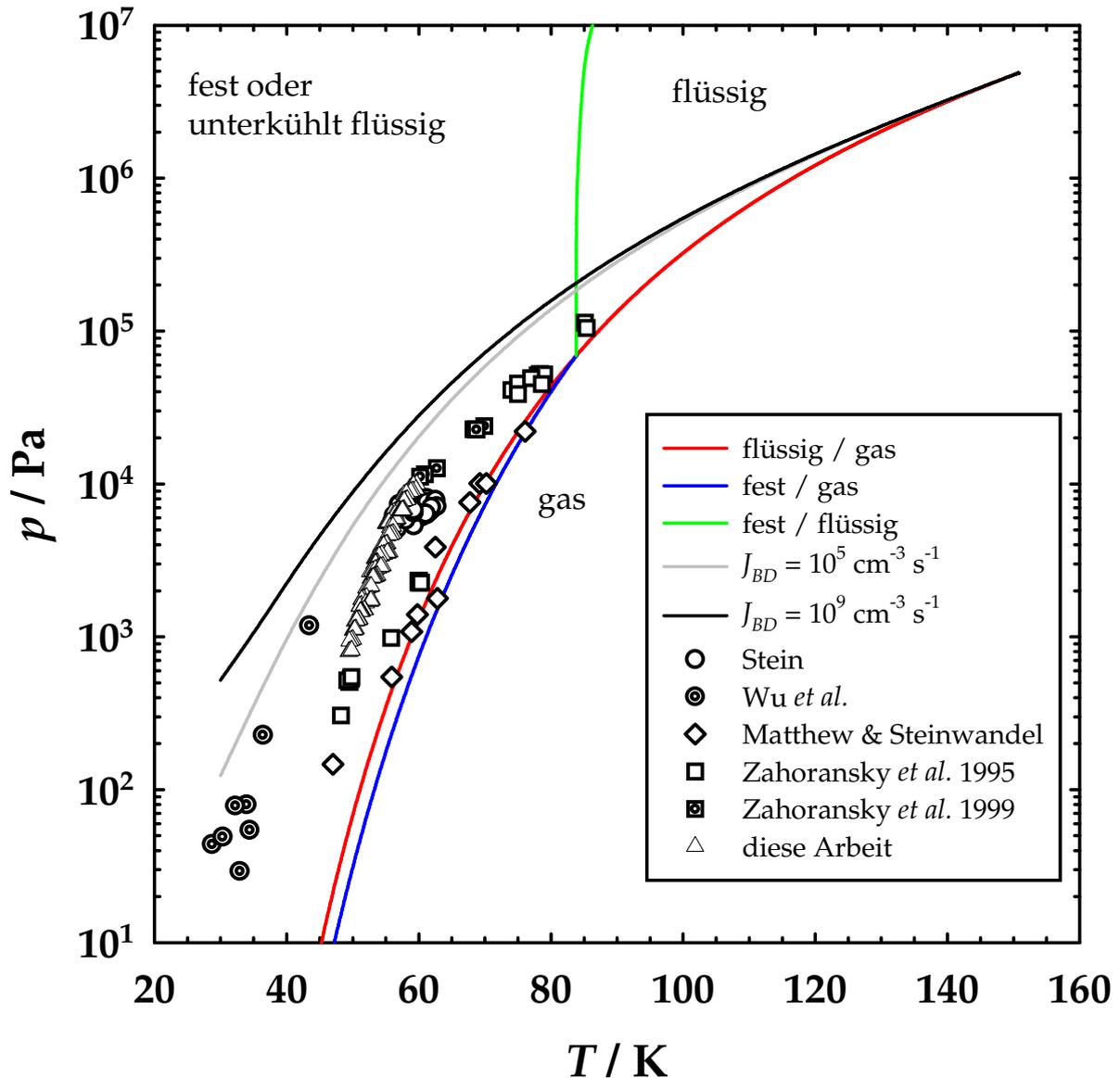


Abb. 5.6: Darstellung der kritischen Keimbildungsbedingungen von Argon im WILSON-plot. Die Dreiecke sind die in dieser Arbeit gemessenen *onset*-Daten, die anderen Datenpunkte entstammen [99-101, 104, 105]. Die rote Linie zeigt den Dampfdruck des flüssigen Argons (Funktion nach [85] und [107]), die blaue den des kristallinen Argons (Funktion nach [108]) und die grüne die Schmelzkurve von Argon (Funktion nach [109]). Die schwarze, bzw. graue Linie beschreibt den Verlauf der Dampfdruck- und Temperaturbedingungen für Keimbildungsraten von 10^9 , bzw. $10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ nach der klassischen Keimbildungstheorie von BECKER und DÖRING [35].

Die hohe Anzahl an konsistenten Datenpunkten erlaubt es, eine Funktion an die experimentellen Daten anzupassen. Gewählt wurde ein Funktionstyp, wie er auch zur Beschreibung von Dampfdruckkurven verwendet wird. Abb. 5.7 zeigt die gute Übereinstimmung der gemessenen Daten mit der Fit-Funktion

$$\frac{p_{v,onset}}{\text{Pa}} = \exp\left(-4.5843 + \frac{2152.8934}{T/\text{K}} - \frac{79243.3240}{(T/\text{K})^2}\right) \quad (5.3)$$

in einer Ausschnittvergrößerung des WILSON-plots.

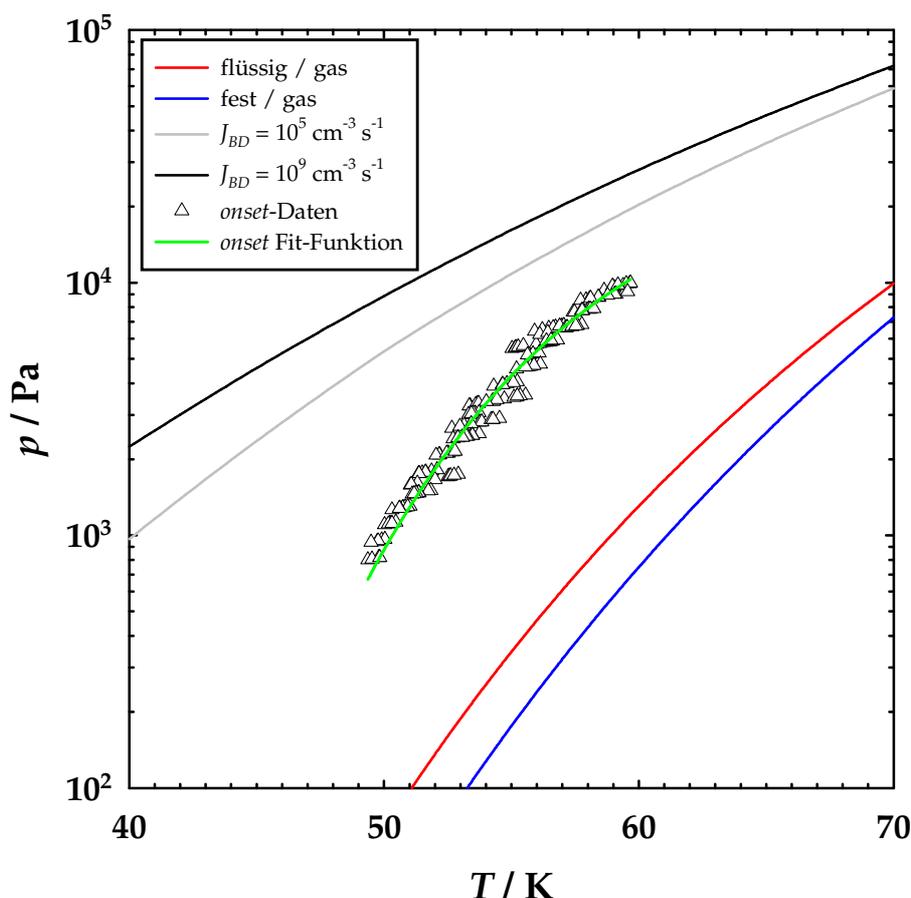


Abb. 5.7: Darstellung der kritischen Keimbildungsbedingungen von Argon im WILSON-plot. Die Dreiecke sind die in dieser Arbeit gemessenen *onset*-Daten, die grüne Kurve die zugehörige Fit-Funktion (Gleichung (5.3)). Die rote Linie zeigt den Dampfdruck des flüssigen Argons (Funktion nach [85] und [107]) und die blaue den des kristallinen Argons (Funktion nach [108]). Die schwarze, bzw. graue Linie beschreibt den Verlauf der Dampfdruck- und Temperaturbedingungen für Keimbildungsraten von 10^9 , bzw. $10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ nach der klassischen Keimbildungstheorie von BECKER und DÖRING [35].

5.2.2 Abschätzung der Keimbildungsrate und Vergleich mit der Theorie

Bei Nukleationspulsexperimenten wird aus der relativen Streuintensität des ersten MIE-Maximums die Teilchenzahldichte N_d der Tröpfchen im System gemäß Gleichung (2.52) ermittelt. Bildet man den Quotienten aus N_d und der Zeitspanne des Druckminimums Δt_{exp} , so erhält man die Keimbildungsrate

$$J = \frac{N_d}{\Delta t_{exp}}. \quad (5.4)$$

Wie in Kapitel 5.1.1 beschrieben führten die Pulsexperimente mit der kryogenen Nukleationspulskammer zu keinen reproduzier- und auswertbaren Streusignalen, so

dass damit keine Keimbildungsraten bestimmt werden konnten. Mit *onset*-Experimenten ist grundsätzlich keine direkte Messung von Keimbildungsraten möglich, da weder ein nahezu monodisperses Aerosol zur exakten Bestimmung der Tröpfchenanzahldichte, noch eine klar begrenzte zeitliche Phase quasistationärer Keimbildungsbedingungen erzeugt wird. Aus den Erfahrungen mit der Göttinger Nukleationspulskammer und Betrachtungen über die experimentellen Befunde lässt sich jedoch aus den *onset*-Messungen eine Keimbildungsrate abschätzen.

Bei vielen *onset*-Messungen, so auch in dem in Abb. 5.3 dargestellten Experiment zeigen sich im Lichtstreusignal noch unterscheidbare Maxima. Deren relative Höhenverhältnisse korrelieren weitgehend mit einer theoretischen Berechnung der radienabhängigen Streukurve unter Verwendung des extrapolierten Brechungsindex der flüssigen Phase. Dies bedeutet, dass der Keimbildungsprozess durch Dampfverbrauch und freiwerdende Kondensationswärme abbricht (*self-quenching*). Ebenso zeigt es, dass die Zeitdauer, während der Keimbildung im Experiment stattfindet, kleiner sein muss als die Zeitspanne vom Abweichen des Streusignals von der Basislinie zur Zeit $t_{onset} = 16.69$ ms bis zum Erreichen des ersten Maximums, da sonst keine Ausdifferenzierung der Maxima erfolgen würde. Da davon auszugehen ist, dass die Keimbildung schon vor dem Abweichen von der Basislinie einsetzt, muss die Keimbildungsphase auch schon deutlich vor Erreichen des ersten Maximums abgeschlossen sein, weil sonst eine zu große Polydispersität die Differenzierung von erstem und zweitem Maximum verhindern würde. Daher wird näherungsweise das Ende der Keimbildungsphase t_{end} mit dem Erreichen des Wendepunktes des ersten Streumaximums angenommen. Daraus folgt $t_{end} = 17.41$ ms.

Eine Analyse der Übersättigung S als Funktion der Zeit t für das in Abb. 5.3 gezeigte *onset*-Experiment (vgl. Abb. 5.8) lässt den Beginn der Keimbildungsphase abschätzen. Man sieht, dass die Übersättigung - ohne Berücksichtigung des Dampfverbrauchs durch Keimbildung und Tröpfchenwachstum - während der Expansion stetig und steil anwächst. Beim *onset* der Keimbildung, der in dieser Arbeit durch ein Abweichen des Streusignals von der Basislinie definiert ist, wird der Wert $S_{onset} = 11.46$ erreicht. Schon wenige Prozent kleinere Übersättigungen führen zu vernachlässigbar kleinen Keimbildungsraten, da die Keimbildungsrate exponentiell von der Übersättigung abhängt. Setzt man diese Grenze S_{start} willkürlich

auf 95% von S_{onset} fest, erhält man damit den Beginn der Keimbildungsphase $t_{start} = 16.43$ ms. Somit ergibt sich die Dauer der Keimbildungsphase Δt als Differenz von t_{end} und t_{start} . Es muss darauf hingewiesen werden, dass es sich bei $\Delta t \approx 1$ ms aber nicht um eine Phase stationärer Keimbildung wie im Nukleationspulsexperiment handelt, sondern lediglich um eine großzügige Abschätzung der Zeitdauer, in der die Keimbildung (bei veränderlichen Raten) stattgefunden haben muss.

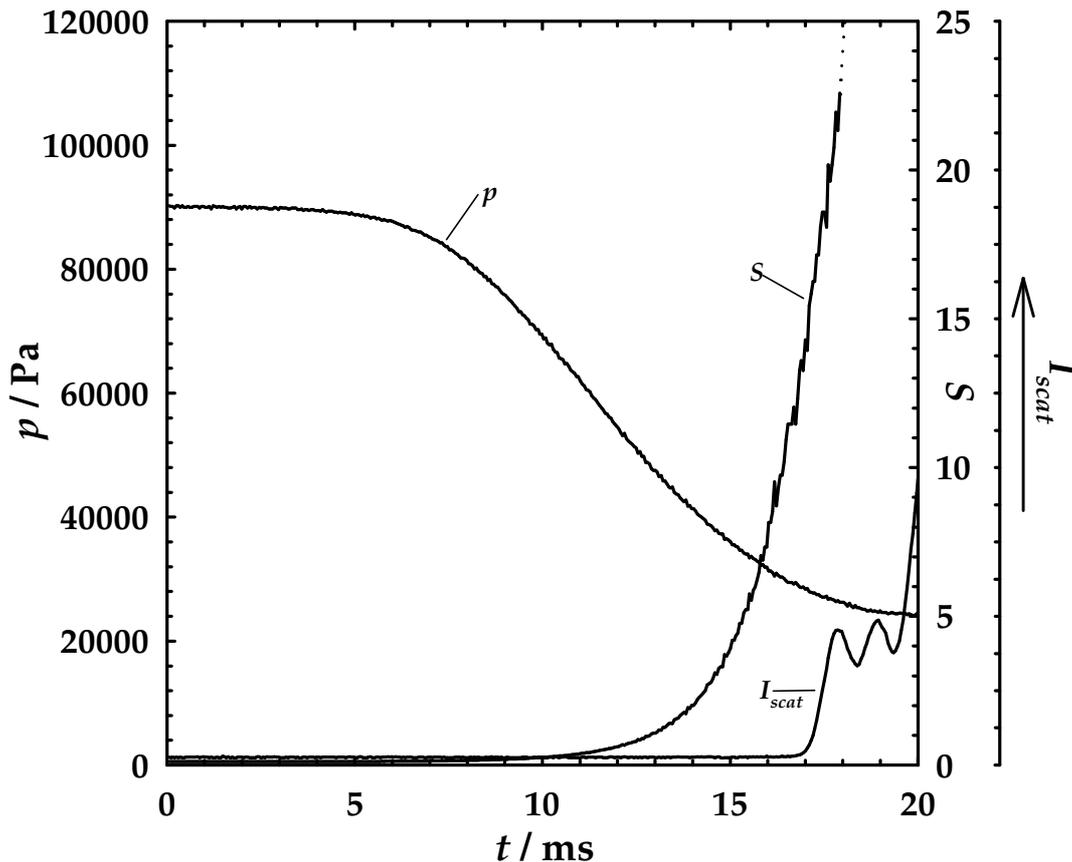


Abb. 5.8: Druck p , Übersättigung S und Streulichtintensität I_{scat} als Funktion der Zeit t für das in Abb. 5.3 dargestellte *onset*-Experiment.

Weiterhin weiß man aus den Erfahrungen mit der Göttinger Nukleationspulskammer, dass die Konstantwinkel-MIE-Lichtstreuung in dieser Art der Anwendung die Detektion von Tröpfchen mit Anzahlichten von $5 \times 10^2 < N_d / \text{cm}^{-3} < 5 \times 10^6$ erlaubt. Da die Optik der kryogenen Nukleationspulskammer mit der Göttinger Kammer in den wesentlichen Charakteristika übereinstimmt, kann man auf Teilchenzahldichten in diesem Messbereich schließen, solange das Streusignal wenigstens grob einer theoretischen Streukurve vergleichbar ist.

Bei vielen *onset*-Messungen quencht das System sich durch Dampfverbrauch und freiwerdende Kondensationswärme selbst so frühzeitig, dass der Grad der

Polydispersität noch eine Identifizierung von bis zu vier MIE-Maxima zulässt (vgl. Abb. 5.3 und Abb. 5.4). Bei allen anderen kann man zumindest noch einen Peak, der aus den ersten beiden Maxima gebildet wird, und einen weiteren aus dem 3. und 4. Maximum erkennen (vgl. Abb. 5.5). Daher müssen die erzeugten Anzahldichten der Tröpfchen im Messbereich der Göttinger Kammer liegen. Durch Division der mittleren Teilchenzahldichte $N_d \approx 10^4 \text{ cm}^{-3}$ mit der Dauer der Keimbildungsphase $\Delta t \approx 1 \text{ ms}$ erhält man eine Abschätzung der Keimbildungsrate mit $J = 10^7 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Der Fehler beträgt dabei sicher nicht mehr als \pm zwei Größenordnungen.

Abb. 5.9 zeigt die Vorhersage der Keimbildungsrate nach den Theorien von BECKER und DÖRING (BD) [35] sowie GIRSHICK und CHIU (GC) [36] als Funktion der Übersättigung bei zwei Temperaturen im *onset*-Messbereich (52 und 59 K). Zum Vergleich ist die aus den *onset*-Messungen abgeschätzte Rate eingezeichnet, wobei sich die zugehörigen Übersättigungen aus den für die jeweiligen Temperaturen gültigen Verhältnissen von *onset*-Funktion und Dampfdruckkurve ergeben. Der Fehler der Übersättigung zu kleineren S hin kann aus der Differenz von S_{onset} und 95% S_{onset} berechnet werden. Aus der Differenz der (rechnerisch ohne Berücksichtigung des Dampfverbrauchs durch Kondensation) am Wendepunkt des ersten MIE-Maximums herrschenden Übersättigung und S_{onset} folgt der Fehler in Richtung größerer S -Werten. Der Fehler in S wird mit zunehmender Temperatur kleiner. Exemplarisch ergeben sich für das in Abb. 5.3 dargestellte Experiment Fehler von $-\Delta S = 0.58$ und $+\Delta S = 5.7$.

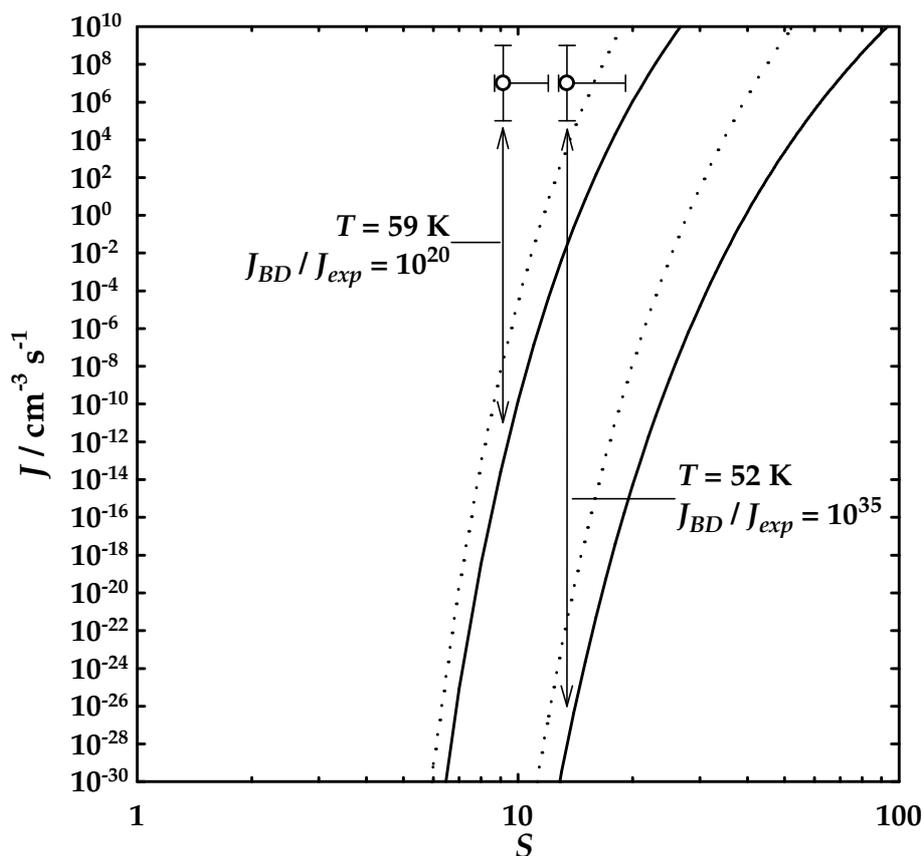


Abb. 5.9: Vergleich der aus *onset*-Daten gewonnenen Keimbildungsraten mit der Vorhersage nach den Theorien von BECKER und DÖRING [35] (durchgezogene Linie) sowie GIRSHICK und CHIU [36] (gepunktete Linie).

Wie aus Abb. 5.9 deutlich wird, ist der große Fehler von J über 4 Größenordnungen unwesentlich im Vergleich zur Abweichung der *BD*-Theorie, die um 35 (bei 52 K) bzw. 20 (bei 59 K) Größenordnungen die Datenpunkte unterläuft, wie in Abb. 5.10 ersichtlich ist. Die Korrektur der *GC*-Theorie geht zwar in die richtige Richtung, aber auch sie liegt um 28 (bei 52 K), bzw. 14 (bei 59 K) Größenordnungen zu niedrig. Die sieben bzw. sechs Größenordnungen Annäherung liegen auch unter Berücksichtigung des großen experimentellen Fehlers noch weit von den Datenpunkten entfernt.

WONCZAK [106] hat in *MD*-Simulationen von LENNARD-JONES-Argon gefunden, dass die Kondensationsrate von Monomeren auf "Argon"-Cluster um einen Faktor 14 größer ist, als die nach der kinetischen Gastheorie berechnete. Die Kondensationsrate nach der kinetischen Gastheorie wird in der klassischen Keimbildungstheorie bei der Beschreibung des quasistationären Flusses zum Aufbau von Clustern verwendet. Der zur Kondensationsrate proportionale quasistationäre Fluss bestimmt auch die Aufbauwahrscheinlichkeit des kritischen Clusters und der wiederum bestimmt die

Keimbildungsrate. Eine höhere Kondensationsrate, wie von WONCZAK gefunden, dürfte daher zu einer größeren theoretischen Keimbildungsrate beitragen. Folglich ergäbe sich daraus eine Korrektur der klassischen Theorie um etwa eine Größenordnung in Richtung der experimentellen Ergebnisse.

Dichtefunktionalrechnungen mit *hard-sphere potentials* und *YUKAWA-tails* von OXTOBY und EVANS [123] sagen für die Dichte im kritischen Cluster vorher, dass die Dichte im Zentrum kleiner als die Bulkdicke ist und wichtiger noch, dass sie kontinuierlich in Form einer sigmoidalen Kurve vom Zentrum bis in die Gasphase abnimmt (vgl. Abb. 2.1). Dies hat zur Folge, dass die nichtklassische Keimbildungsarbeit an der Spinodalen verschwindet, was im Gegensatz zur klassischen Sicht steht, die an der Spinodalen noch einen großen endlichen Wert der Keimbildungsarbeit vorhersagt. Zwischen der Binodalen und der Spinodalen ergibt sich daher ein Übergangsbereich, in dem die nichtklassische Keimbildungsarbeit kleiner als die klassische ist. Als Folge sind die nichtklassischen Keimbildungsraten z.T. um viele Größenordnungen höher als die klassischen. Damit geht eine nichtklassische Korrektur der mit der klassischen Theorie vorhergesagten Raten in die Richtung der in dieser Arbeit gewonnen experimentellen Daten. Im Jahr 1991 dehnten ZENG und OXTOBY [40] die Rechnungen auf LENNARD-JONES-Potentiale aus, um die qualitativen Aussagen zu bestätigen und quantitative Ergebnisse für edelgasähnliche Atome zu geben. Übertragen auf Argon bedeutet dies, dass die klassischen Keimbildungsraten bei $T = 50$ bis 60 K um 5 bis 6 Größenordnungen angehoben werden. Dies ist zwar eine Verbesserung, aber eine Lücke von mindestens 10 Größenordnungen zu den Fehlergrenzen der experimentellen Daten bleibt.

In Abb. 5.10 sind die Datenpunkte aus Abb. 5.9 auf die *BD*- bzw. *GC*-Theorie normiert, logarithmiert und gegen die inverse Keimbildungstemperatur aufgetragen. In dieser Art der Auftragung deutet sich eine positive $1/T$ -Abhängigkeit der Datenpunkte an. Dies besagt nach

$$\ln\left(\frac{J_{exp}}{J_{theo}}\right) = \ln\left(\frac{K_{exp}}{K_{theo}}\right) + \frac{\Delta G_{theo}^* - \Delta G_{exp}^*}{kT}, \quad (5.5)$$

dass experimentell eine kleinere Keimbildungsarbeit als theoretisch gefunden wurde. Dies stimmt mit der Vorhersage von SCHMELZER *et al.* [124] und ZENG und OXTOBY

[40] bezüglich einer Reduzierung der Keimbildungsarbeit durch eine krümmungsabhängige Grenzflächenspannung und der Berücksichtigung des Einflusses der Spinodalen überein. Diese positive $1/T$ -Abhängigkeit wurde auch für alle bisher mit der Göttinger Nukleationspulskammer untersuchten Substanzen gefunden, wie zum Beispiel für Wasser [93] und die niederen Alkohol-Homologen [125]. Auch andere Arbeitsgruppen beobachten regelmäßig diese Temperaturabhängigkeit (vgl. z. B. für Schwefel [94] oder Alkane [95]).

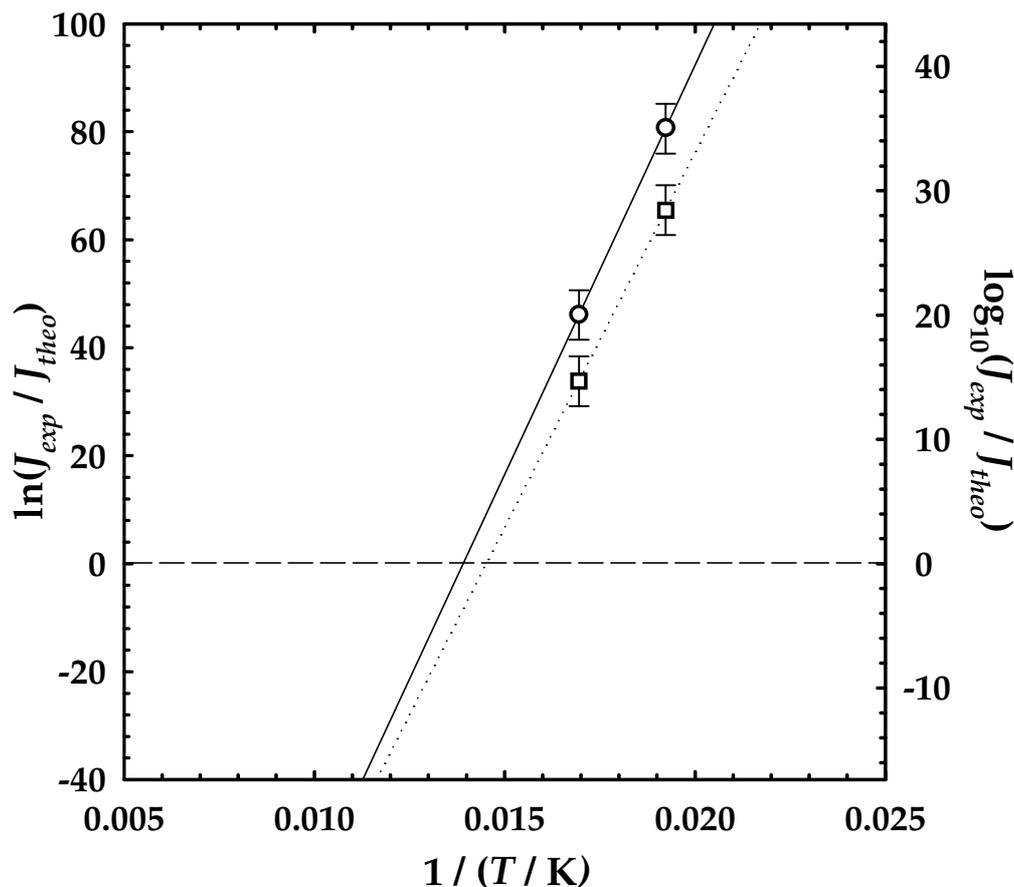


Abb. 5.10: Auftragung des Verhältnisses von der nach BECKER und DÖRING [35] (Kreise) bzw. GIRSHICK und CHIU [36] (Quadrate) vorhergesagten Keimbildungsrate und der experimentell abgeschätzten Rate. Der Schnittpunkt der Regressionsgraden mit der gestrichelten Linie gibt die Temperatur an, bei der die jeweilige Theorie und das Experiment Übereinstimmung erwarten lassen.

Die Messungen dieser Arbeit deuten darauf hin, dass die klassischen Theorien die Keimbildung von Argon - wie auch die von anderen Systemen - nur bei einer Temperatur beschreiben, die sich aus Extrapolation der Daten in Abb. 5.10 auf die x -Achse ergibt. Diese Temperatur beträgt für die Theorie nach BECKER und DÖRING [35] 72 K und für die Theorie nach GIRSHICK und CHIU [36] 69 K. Der Fehler, den man bei der Regression durch nur zwei Datenpunkte macht ist natürlich beträchtlich. Trotzdem muss man feststellen, dass das „Modellsystem Argon“ im Vergleich mit

den Messungen anderer Substanzen in der Tendenz eine konsistente Abweichung von den gängigen Theorien aufweist.

5.3 Analyse des Wachstumsverhaltens von Argon-Tröpfchen

5.3.1 Gewinnung von Wachstumskurven aus dem Streulichtsignal

Das in Abb. 5.3 gezeigte *onset*-Experiment weist im Streulichtsignal signifikante MIE-Maxima auf. Den Zeiten, bei denen diese Extremwerte auftreten, können durch den Vergleich mit der in Abb. 5.11 dargestellten theoretischen, radienabhängigen Streulichtkurve bestimmte Radien der Tröpfchen zugeordnet werden. In Tab. 5.1 sind die den Extrema zugehörigen Radien zusammengestellt.

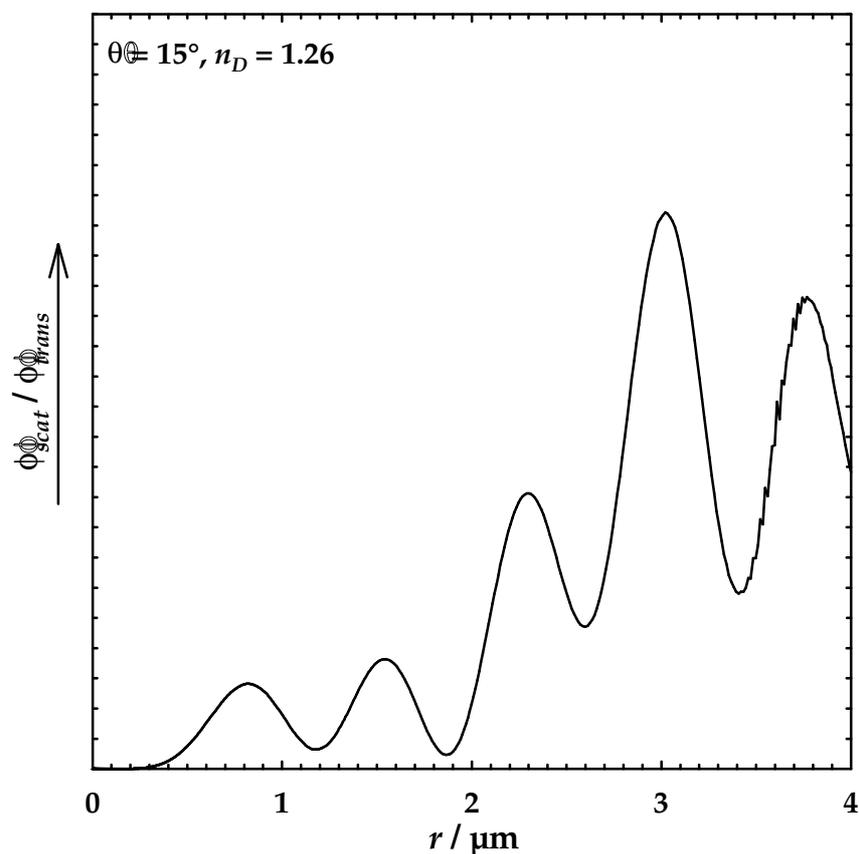


Abb. 5.11: Theoretische MIE-Streukurve berechnet mit Hilfe von [119] unter Verwendung folgender Parameter: Brechungsindex $n_D = 1.26$, Streuwinkel $\theta = 15^\circ$, Wellenlänge $\lambda = 632.8$ nm, Breite der Größenverteilung 3%.

Tab. 5.1: MIE-Extrema und zugehörige Tröpfchen-Radien r (für $n_D = 1.26$, $\theta = 15^\circ$).

Extrema	$r / \mu\text{m}$
1. Maximum	0.82
1. Minimum	1.17
2. Maximum	1.54
2. Minimum	1.87
3. Maximum	2.30
3. Minimum	2.60
4. Maximum	3.02
4. Minimum	3.41
5. Maximum	3.77

Korreliert man diese Radien mit den Zeiten, bei denen die Extrema im Experiment auftreten, so erhält man experimentelle Wachstumskurven. Näherungsweise wird dabei der Zeitpunkt des Erreichens der *onset*-Bedingung t_{onset} als Beginn der Wachstumszeit angenommen. Dieses Verfahren zur Gewinnung von Wachstumskurven kann bei den *onset*-Experimenten angewendet werden, bei denen eine eindeutige Identifizierung der Streumaxima möglich ist.

In der Streukurve des in Abb. 5.3 gezeigten *onset*-Experiments können vier MIE-Maxima identifiziert werden. Dies bedeutet, dass das Streulichtsignal insgesamt sieben ausgezeichnete Punkte zur Gewinnung einer experimentellen Wachstumskurve liefert. Stellt man die Zeiten, bei denen die Extremwerte auftreten, den Radien entsprechend der Tab. 5.1 gegenüber, erhält man den Datensatz der Wachstumskurve, der in Tab. 5.2 wiedergegeben ist.

Tab. 5.2: Datensatz der Wachstumskurve für das in Abb. 5.3 gezeigte *onset*-Experiment. Die erste Spalte enthält die Zeit t ($\Delta t = \pm 0.1$ ms), bei der im Experiment die MIE-Extrema (bezogen auf den *onset*) auftreten, die zweite Spalte die Radien r ($\Delta r = \pm 0.1$ μm), die von den MIE-Extrema repräsentiert werden.

t / ms	$r / \mu\text{m}$
1.18	0.82
1.69	1.17
2.25	1.54
2.66	1.87
3.79	2.30
4.35	2.60
5.99	3.02

5.3.2 Vergleich der Wachstumskurve mit der Wachstumstheorie

Mit der in Kapitel 4 entwickelten Modellrechnung für das Tröpfchenwachstum sowie unter Verwendung der Beschreibung der Flüsse vom und zum Tröpfchen nach Kapitel 2.1 ist eine quantitative Beschreibung des Wachstumsprozesses möglich. Das Tröpfchenwachstum wird mit der KNUDSENZahlabhängigen Korrektur für das *transition regime* nach FUCHS und SUTUGIN [65, 117] berechnet. Dabei wird der Massenfluß I_c (Gleichung (2.38) mit $p_{e,r} = p_{e,r}(T_d)$) des *continuum regime*-Grenzfalls zugrunde gelegt und einer Korrektur nach Gleichung (2.43) mit Gleichung (2.44) unterzogen. Entsprechend wird der Wärmefluss Q_c (Gleichung (2.45)) mit Gleichung (2.49) korrigiert.

Als Startbedingungen für die Modellrechnung wurden die *onset*-Bedingungen des in Abb. 5.3 gezeigten Experimentes gewählt. Da es sich bei dem untersuchten Fall um ein *onset*-Experiment handelt, ist auch bei der Modellrechnung auf die Rekompensation verzichtet worden. Der geringe Abfall der Gasphasentemperatur durch die weitere Expansion nach dem *onset* im Experiment ist in der Rechnung nicht berücksichtigt worden. Da die Tröpfchenkonzentration N_d nicht direkt aus dem Experiment gewonnen werden konnte, wurden verschiedene Wachstumskurven unter Variation von N_d berechnet.

Der Vergleich der Rechnungen mit der experimentellen Wachstumskurve gibt Abb. 5.12 wieder. Da es durch den schon in Kapitel 5.1.2 diskutierten hohen Anteil an Polydispersität zu einer Aufweitung des ersten Maximums kommt, ist die Festlegung $t_{onset} = 0$ für die experimentelle Wachstumskurve ungeeignet für den direkten Vergleich mit der monodispers berechneten Wachstumskurve. Daher sind die Zeitwerte t aus Tab. 5.2 für die Auftragung in Abb. 5.12 so umgerechnet worden, dass das Erreichen des Radius, der dem des ersten MIE-Maximums entspricht, mit der Rechnung zeitlich übereinstimmt.

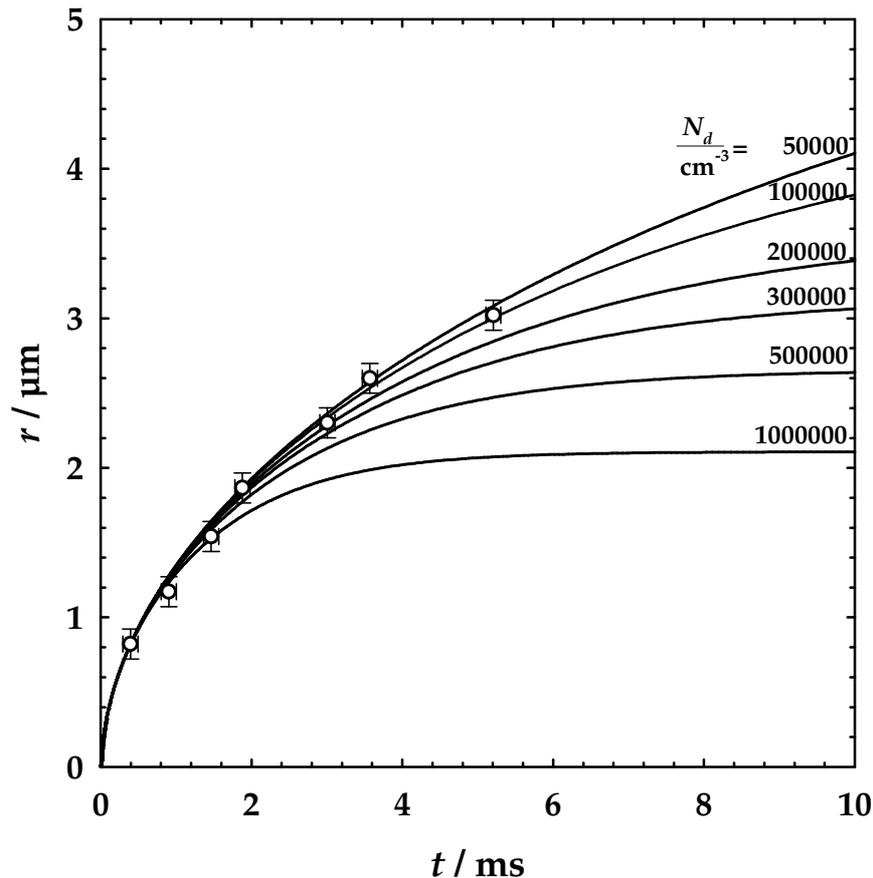


Abb. 5.12: Wachstumskurve für das in Abb. 5.3 gezeigte *onset*-Experiment (Kreise) im Vergleich mit berechneten Wachstumskurven für verschiedene Anzahldichten an Tröpfchen N_d .

Alle berechneten Wachstumskurven stimmen im frühen Bereich überein und beschreiben dort auch gut die experimentellen Datenpunkte. Später jedoch laufen die berechneten Wachstumskurven Grenzwerten - den Wachstumsabbruchradien - zu, die umso kleiner sind, je größer die Tröpfchendichte N_d ist. Die Wachstumskurve, die für $N_d = 100000 \text{ cm}^{-3}$ berechnet worden ist, zeigt sehr gute Übereinstimmung im gesamten Bereich der experimentellen Datenpunkte. Diese Tröpfchendichte liegt im Bereich dessen, was schon zur Abschätzung der Keimbildungsrate in Kapitel 5.2.2 diskutiert wurde.

FLADERER [64] hat für das Wachstum von Wassertröpfchen festgestellt, dass die ersten Datenpunkte der experimentellen Wachstumskurve noch vom *transition regime* beeinflusst sind, obwohl zum Zeitpunkt ihrer Messung nur noch der Massenfluss des *continuum regimes* gilt. Daher ist die Frage zu klären, ob dies auch für das Wachstum von Argon-Tröpfchen zutrifft. Dazu müssen die einzelnen Wachstumsgrenzfälle berechnet werden.

Bei der Berechnung des Wachstums im *continuum regime* entspricht der Massenfluss Gleichung (2.26). Hierbei ist zu beachten, dass für den Dampfdruck auf der Tröpfchenoberfläche $p_{e,r}$ Gleichung (2.38) mit $T = T_d$ gilt. Für den Wärmefluss vom Tröpfchen in die Gasphase Q_c gilt Gleichung (2.45). Bei der *free molecule*-Berechnung wird der Massenfluss I_k nach Gleichung (2.39) mit $p_{e,r} = p_{e,r}(T_d)$ und der Wärmefluss Q_k nach Gleichung (2.46) zugrunde gelegt.

Die Überprüfung der Effekte bei kleinen Radien kann nicht mit der in Abb. 5.12 gewählten linearen Auftragung der Wachstumskurven erfolgen, sondern bedarf der logarithmischen Auftragung. In Abb. 5.13 sind neben der *transition regime* korrigierten Wachstumskurve auch die Kurven eingetragen, die sich bei ausschließlicher Anwendung einer der beiden Grenzfällen des Wachstums (kinetisch kontrolliert wie im *free molecule regime* und diffusionsbestimmt wie im *continuum regime*) ergeben. Es sei darauf hingewiesen, dass hier der *continuum regime*-Grenzfall der Wachstumsbeschreibung zur Illustration auf den gesamten Größenbereich des Wachstumsprozesses angewendet worden ist. Für die kleinen Tröpfchenradien ist das Ergebnis daher physikalisch unrealistisch. Für große Radien ist die *free molecule*-Lösung, die nur für kleine Tröpfchenradien ein zutreffendes Bild ergibt, rein mathematisch und keine realistische Beschreibung der physikalischen Zustände. Dies liegt daran, dass der Massenfluss für kleine Tröpfchen von der *continuum regime*-Rechnung zu hoch bewertet wird. Umgekehrt ist der Massenfluss der *free molecule*-Rechnung für große Tröpfchen zu stark (vgl. Kapitel 2.2.1.3).

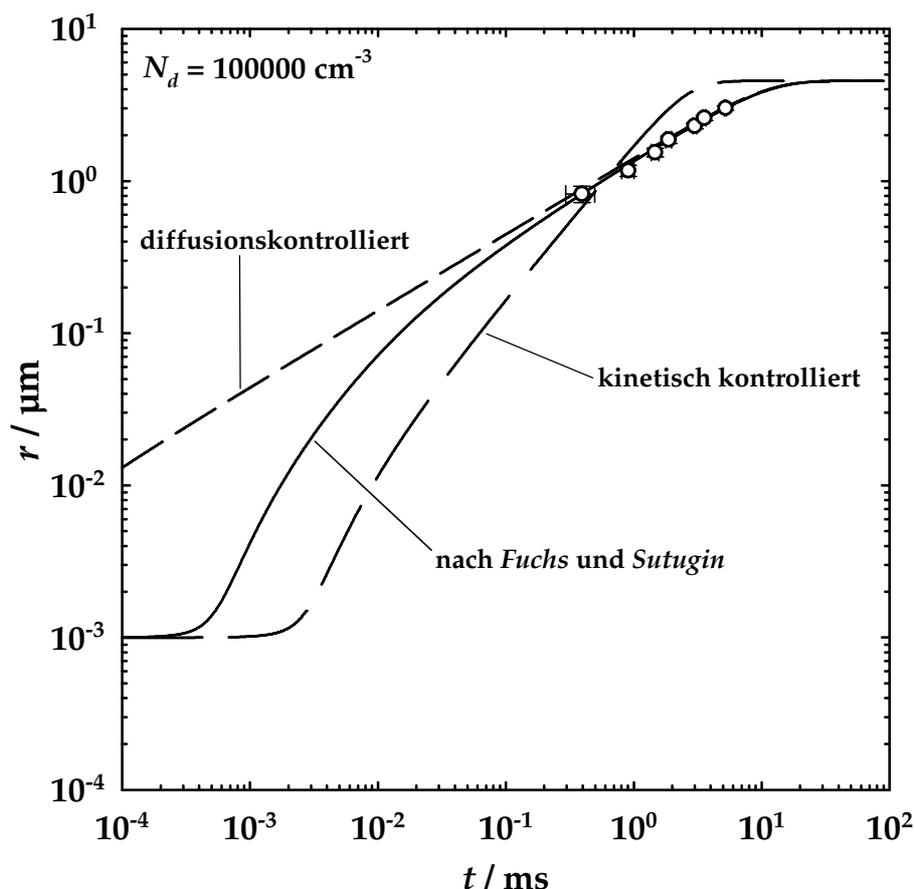


Abb. 5.13: Vergleich berechneter Wachstumskurven mit den Werten für das in Abb. 5.3 gezeigte *onset*-Experiment. Die Kreise sind die gemessenen Tröpfchenradien, die durchgezogene Linie ist der nach FUCHS und SUTUGIN [65, 117] berechnet, die lang-gestrichelte Linie entspricht einer Rechnung mit ausschließlich kinetisch kontrolliertem Massenfluss und die kurz-gestrichelte Linie einer Rechnung mit ausschließlich diffusionskontrolliertem Massenfluss.

Aus Abb. 5.13 wird deutlich, dass die gemessene Wachstumskurve nur noch diffusionsbestimmtes Wachstum zeigt. Ein Einfluss des *transition regimes* - wie beim entsprechenden Wachstum von Wassertröpfchen gefunden [66] - ist nicht nachweisbar.

Auffallend ist, dass die Rechnung unter Berücksichtigung der β -Korrektur von FUCHS und SUTUGIN [65, 117] schon bei der Größe des kritischen Clusters (ca. 1 nm) nicht dem für diesen Größenbereich eigentlich gültigen, kinetisch kontrollierten Grenzfall folgt. Eine Datenanalyse zeigt, dass die KNUDSENZahl bei den Startbedingungen nur den Wert 29 hat (typischer Vergleichswert für Wasser: ca. 360). Da der Startradius des Clusters vergleichbar mit dem bei Wasser ist, kann der große Unterschied in den KNUDSENZahlen nur aus stark unterschiedlichen mittleren freien Weglängen der Dampfmoleküle im Trägergas herrühren. Diese liegt im Fall der Wasser-Experimente bei ca. 230 nm und im vorliegenden Fall bei 33 nm. Der große

Unterschied kann auf die kryogene Temperatur und damit deutlich höheren Gasdichten bei vergleichbaren Drücken zurückgeführt werden. Somit ist das Wachstum von Argon-Tröpfchen von Anfang an zu einem Gutteil diffusionsbestimmt und rein kinetisch kontrolliertes Wachstum findet gar nicht statt.

5.3.3 Wärme und Massenfluss

Die Beschreibung des Tröpfchenwachstums durch Massen- und Wärmeflüsse macht es möglich, das Wachstum als Ergebnis einer Summe von Systemveränderungen zu verstehen. Abb. 5.14 zeigt die zeitliche Entwicklung der Systemparameter, die auf die Flussgleichungen I und Q Einfluss haben.

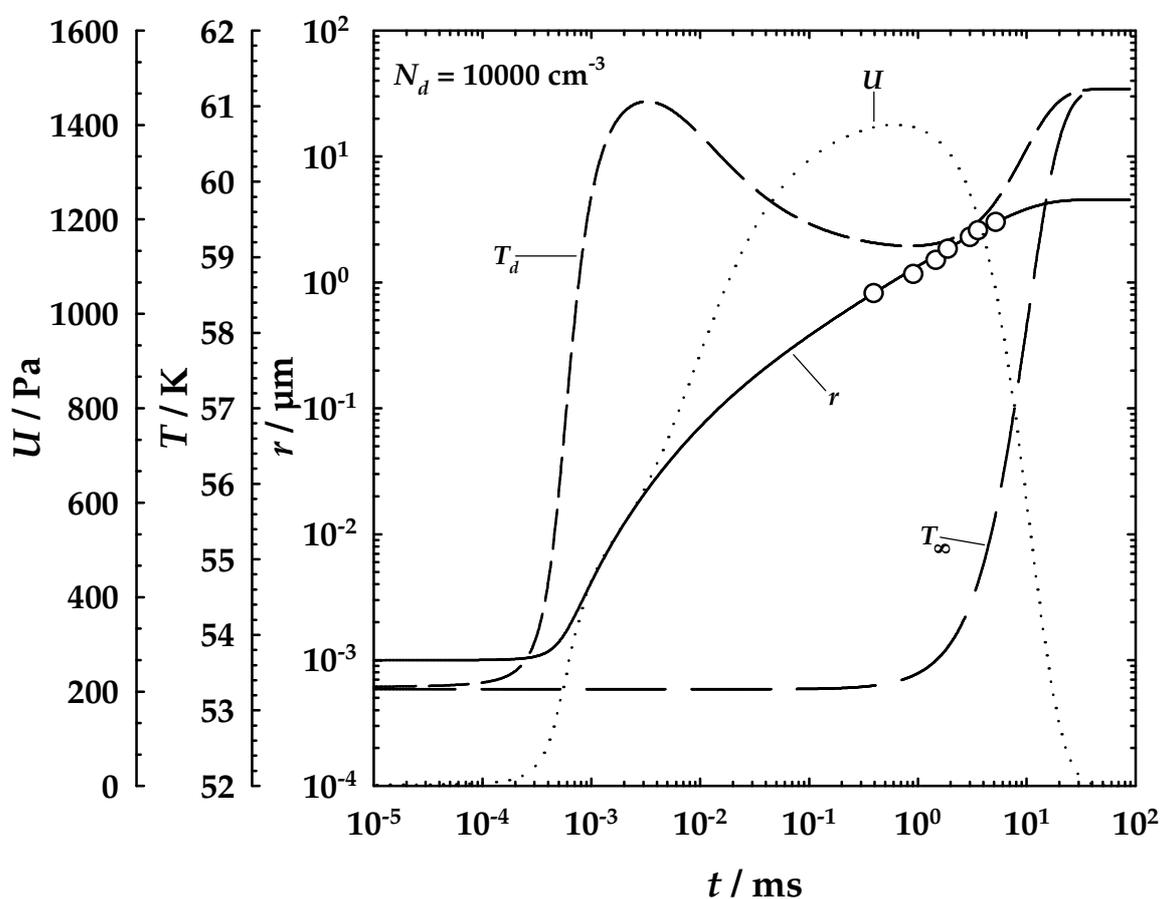


Abb. 5.14: Wachstumskurve für das in Abb. 5.3 gezeigte *onset*-Experiment und die mit dem Wachstumsprozess verbundenen Änderungen von Systemparametern. Die Kreise sind die gemessenen Tröpfchenradien, die durchgezogene Linie ist der nach FUCHS und SUTUGIN [65, 117] berechnete Tröpfchenradius, die gepunktete Linie der Überschussdampfdruck U , die lang-gestrichelte Linie die Systemtemperatur T_∞ und die kurz-gestrichelte Linie die Tröpfchentemperatur T_d .

Zu Beginn ist das Wachstum sehr gehemmt. Dies liegt daran, dass der Überschussdampfdruck U durch den Einfluss der *Kelvin*-Gleichung nahe Null ist und damit der resultierende Massenfluss sehr klein ist. Trotzdem wächst das Tröpfchen

langsam, aber stetig, und der Einfluss der *Kelvin*-Gleichung geht zurück. Dadurch steigt U stark an und der Massenfluss nimmt entsprechend zu. Vermehrtes Tröpfchenwachstum ist die Folge und damit ein weiterer Anstieg des Überschussdampfdrucks. Gleichzeitig erwärmt sich das Tröpfchen durch die freiwerdende Kondensationswärme, die der Wärmefluss nicht so schnell im System verteilen kann. Das Ende dieser Spirale ist erst erreicht, wenn der Einfluss der *Kelvin*-Gleichung auf den Gleichgewichtsdampfdruck auf wenige Prozent gesunken ist. Der Überschussdampfdruck erreicht sein Maximum und stagniert. Der Massenfluss ist sehr groß und wächst noch mit zunehmenden Tröpfchenradius. Erst der Einbruch des Überschussdampfdrucks durch den verbrauchsbedingten Rückgang des Dampfdrucks, führt zur Abnahme des Massenflusses und schließlich zum Stillstand des Wachstums.

Der Wärmefluss zum Tröpfchen durch Kondensation und vom Tröpfchen in die Gasphase durch Wärmeleitung ist von starken Veränderungen während des Wachstumsprozesses gekennzeichnet. Zu Beginn steigt die Temperatur des Tröpfchens stark über die Systemtemperatur an. Anschließend wird mehr von der in den Tröpfchen befindlichen Wärmemenge an das System abgegeben als durch die weiterhin freiwerdende Kondensationswärme kompensiert werden kann. Als Folge fällt die Tröpfchentemperatur bis sich der Wärmefluss vom Tröpfchen in die Gasphase durch den Anstieg der Systemtemperatur reduziert. In der Endphase steigen Gasphasen- und Tröpfchentemperatur unterschiedlich schnell bis am Ende des Wachstumsprozesses beide wieder übereinstimmen.

5.3.4 Vergleich gemessener und berechneter Wachstums- und Streukurven

Ist der Radius eines Tröpfchens durch die Wachstumsfunktion zu allen Zeiten beschreibbar, so muss auch das sich daraus ergebende MIE-Streusignal zu allen Zeiten berechenbar sein. D. h., wird die Wachstumsfunktion $r(t)$ mit der Streufunktion $I_{scat}(r)$ gekoppelt, dann kann die gesamte gemessene Streulichtkurve zur Überprüfung der Wachstumsfunktion dienen. Zur Berechnung der Streufunktion wurde ein FORTRAN-Programm von SZYMANSKI [119] mit der Wachstumsmodellrechnung gekoppelt. Dieses erlaubt, eine Größenverteilung der Partikel bei der Berechnung der Streukurve zu berücksichtigen.

Abb. 5.15 zeigt die nach dieser Überlegung für eine Tröpfchenpopulation mit 2%, bzw. 10% Polydispersität berechnete Streulichtkurve im Vergleich mit den experimentellen Streulichtdaten für das in Abb. 5.3 gezeigte *onset*-Experiment. Die Höhe des ersten MIE-Maximums der Rechnung dient als Skaliergröße.

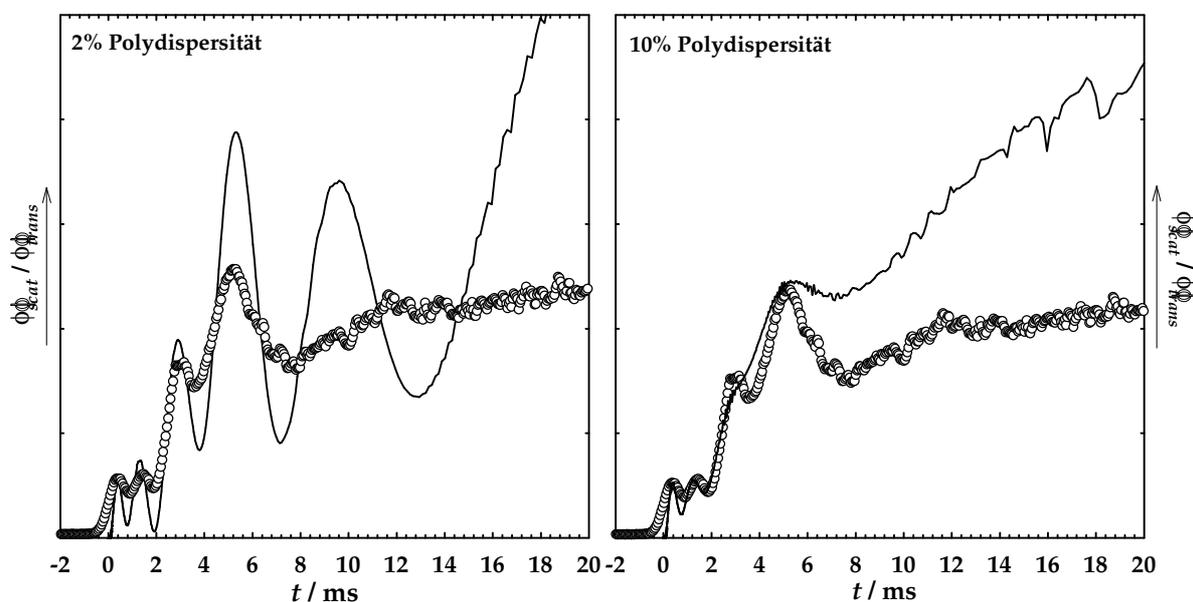


Abb. 5.15: Vergleich der experimentellen Streulichtkurve aus Abb. 5.3 mit einer für 2% (links) und 10% (rechts) Polydispersität berechneten. Diese ergibt sich aus der nach FUCHS und SUTUGIN [65, 117] berechneten Wachstumskurve für $N_d = 100000 \text{ cm}^{-3}$. Die Kreise sind Messwerte, die durchgezogene Linie ist die berechnete Streukurve.

Die zeitliche Abfolge der Extremwerte stimmt sowohl für die Rechnung mit 2% als auch für die mit 10% Polydispersität gut überein. Bei der Rechnung mit 2% ist ein fünftes Maximum erkennbar, das im Experiment nicht zu finden ist. Das zweite und dritte Maximum ist höher als im Experiment. Die Rechnung einer von der Wachstumsfunktion abhängenden Streukurve, bei der der Tröpfchenpopulation 10% Polydispersität unterstellt wird, ergibt ein vollständig anderes Bild. Das dritte Maximum ist nur noch als Schulter zu erkennen. Nach dem vierten Maximum gibt es weder im Experiment noch in der Rechnung ausgeprägte Extremwerte. Dies liegt an der polydispersen Überlagerung der nach der MIE-Theorie bei zunehmenden Radien immer dichteren Abfolge der Streumaxima. Daher muss die Polydispersität der untersuchten Messung zwischen 2 und 10% sein.

Abb. 5.16 zeigt eine Rechnung mit 6% Polydispersität im Vergleich mit den experimentellen Daten. Das zeitliche Auftreten der Maxima stimmt gut überein. Auch die Höhen der ersten drei Maxima werden von der Rechnung gut beschrieben.

Das vierte Maximum ist in der Rechnung leicht höher als im Experiment. Danach beginnt im Experiment wie in der berechneten Streukurve die polydisperse Überlagerung aller höheren Maxima. Damit ist das Streusignal des in Abb. 5.3 gezeigten Experiments vollständig interpretierbar.

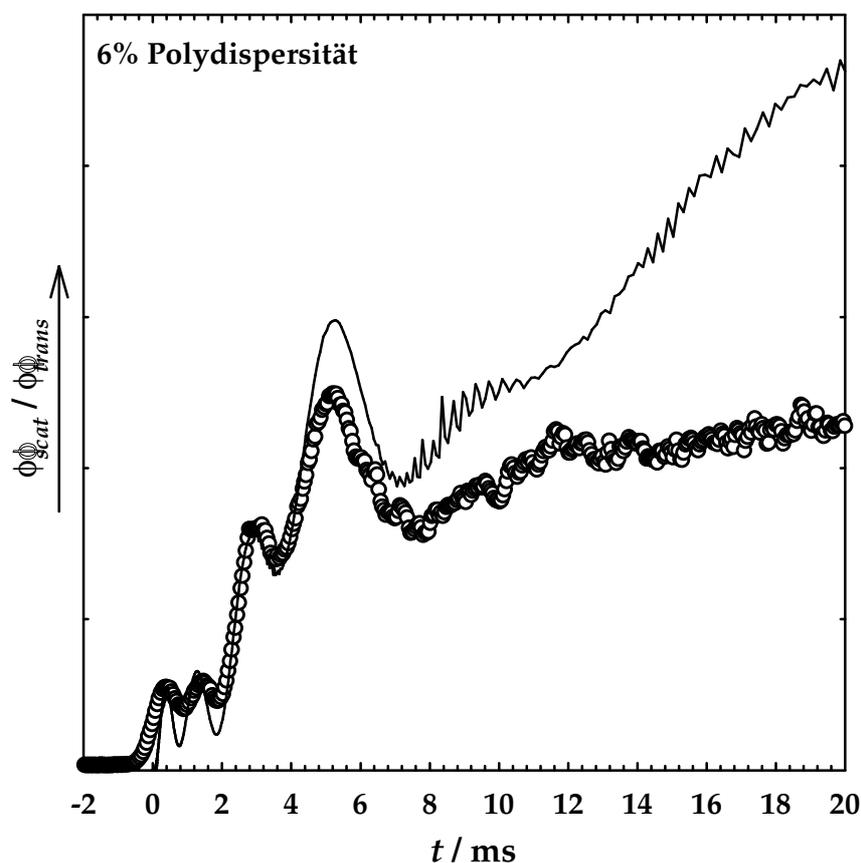


Abb. 5.16: Vergleich der experimentellen Streulichtkurve aus Abb. 5.3 mit einer für 6% Polydispersität berechneten. Diese ergibt sich aus der nach FUCHS und SUTUGIN [65, 117] berechneten Wachstumskurve für $N_d = 100000 \text{ cm}^{-3}$. Die Kreise sind Messwerte, die durchgezogene Linie ist die berechnete Streukurve.

5.4 Fazit und Ausblick zur experimentellen Methode

Aus der Analyse des Tröpfchenwachstums in den *onset*-Experimenten wird deutlich, warum die Pulsexperimente zu keinen interpretierbaren Streukurven führen konnten und damit keine direkte Messung der Tröpfchenanzahldichte und folglich der Keimbildungsrate möglich war: Das Tröpfchenwachstum ist bei den Bedingungen, bei denen die Argon-Keimbildung auftritt, viel zu schnell, um Keimbildung und Wachstum zu trennen. Das zweite MIE-Maximum, das einem Tröpfchenradius von $1.5 \mu\text{m}$ entspricht, wird schon nach weniger als 2 ms erreicht. Bei einer Expansionszeit von 12 ms und einer Pulslänge von 4 ms ist die Entkopplung nicht möglich.

Im Pulsexperiment wird im Expansionsvolumen ein Druck eingestellt, um die Expansionstiefe den Keimbildungsbedingungen anzupassen. Damit nimmt nahe des Expansionsminimums die Expansionskurve einen ähnlich flachen Verlauf wie im *onset*-Experiment mit niedrigem Eingangsdruck (vgl. Abb. 5.5). Die Folge ist ein sich stark polydispers entwickelndes Aerosol mit sich überlagernden MIE-Maxima. Eine gleichförmige Entwicklung der Tröpfchenpopulation, die zu einem dem *onset*-Experiment mit niedrigem Eingangsdruck entsprechenden Streusignal führen müsste, wird aber durch die Rekompensation nachhaltig gestört. Damit wird die Detektion eines typischen MIE-Streusignals mit identifizierbaren Maxima unmöglich.

Für zukünftige Untersuchungen gibt es daher verschiedene Ansatzpunkte das Experiment zu optimieren. Auch wenn man momentan mit dem experimentellen Aufbau an der Grenze des technisch Machbaren ist, sollte man prüfen, ob durch bauliche Veränderungen eine Erhöhung der Expansionsgeschwindigkeit möglich ist. Eine Verkürzung der Pulsdauer auf 1 ms dürfte schwierig, aber nicht ausgeschlossen sein. Dies würde aber auch noch nicht reichen, bei den in dieser Arbeit gefundenen Bedingungen Keimbildung und Wachstum zu entkoppeln. Es bietet sich daher an, durch noch stärkere Expansionen zu tieferen Temperaturen zu springen. Dies würde Experimente mit kleineren Dampfdrücken ermöglichen. Sowohl die niedrigere Temperatur als auch der kleinere Dampfdruck würden die Tröpfchenwachstumsgeschwindigkeit reduzieren. Auch ein höherer Trägergasdruck oder die Wahl eines anderen Trägergases als Helium sollte die Wachstumsgeschwindigkeit von Argon-Tröpfchen verringern; letzteres bei den kryogenen Bedingungen allerdings nur um den Preis des Risikos einer Co-Kondensation des Trägergases. Schnellere Druckpulse und langsames Wachstum könnten schließlich zur direkten Messung der Keimbildungsraten führen.

Die leichte und routinemäßig durchführbare Anwendung des *onset*-Experimentes hat sich mit einer Vielzahl im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Datenpunkte bewährt. Es bietet sich daher auch eine Ausweitung der Untersuchungen auf einen tieferen Temperaturbereich bei Argon oder andere unter kryogenen Bedingungen kondensierende Systeme wie weitere Edelgase an. Ein für Theoretiker besonders interessantes System ist zudem Stickstoff als zweiatomiges Molekül mit Dreifachbindung. Für Stickstoff existieren in der Literatur ähnlich wenige und wenig konsistente *onset*-Datenpunkte (vgl. [126]) wie für Argon bei Beginn dieser Arbeit.

6. Zusammenfassung

Die Kinetik der Phasenbildung durchläuft drei Stufen, Keimbildung, Wachstum und Alterung, unabhängig davon, ob die Phasenumwandlung in der Gasphase, im flüssigen oder festen Zustand stattfindet. Der erste Schritt, die Keimbildung, bestimmt ganz wesentlich Anzahldichte, mittlere Größe und Größenverteilung - und damit auch das Wachstum des entstehenden Niederschlags. Messungen homogener Keimbildungsraten von Tröpfchen aus verschiedensten Dämpfen und Dampfgemischen zeigen, dass die experimentellen Daten von den bestehenden Theorien nur punktuell beschrieben werden (d. h. bei jeder Substanz nur bei einer Temperatur). Neuere theoretische Ansätze wie die Dichtefunktionaltheorie oder molekular-dynamische Simulationen sind bisher in ihrer Anwendbarkeit auf einfache Systeme beschränkt. Es wird daher von Theoretikern gefordert, ein möglichst ideales System, wie z. B. Edelgase, experimentell zu untersuchen (vgl. [40]). Ziel dieser Arbeit war daher die Entwicklung einer Apparatur zur Messung der Keimbildung und des Tröpfchenwachstums von Argon, das allerdings bei sehr tiefen Temperaturen kondensiert.

Um die homogene Keimbildung von Argon messen zu können, ist analog der von STREY *et al.* [4] entwickelten Nukleationspulskammer eine Expansionsnebelkammer zum Betrieb bei kryogenen Bedingungen konstruiert worden (vgl. Abb. 3.6). Diese kryogene Nukleationspulskammer, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird, befindet sich zur Isolierung in einer evakuierten Metallbox (siehe Abb. 3.9). Die optischen Durchführungen sind zwischen Kammer und Isolierungsbox thermisch entkoppelt (vgl. Abb. 3.16).

Für viele Teile der Kammer war wegen der extremen Betriebsbedingungen eine technisch aufwendige Neu- oder Weiterentwicklung notwendig. Die schon bei Raumtemperatur anspruchsvolle Erzeugung kontrollierter Druckpulse im Millisekundenbereich wird noch erheblich durch das Problem des Abdichtens beweglicher Teile bei kryogenen Temperaturen erschwert. Die erforderliche hohe Geschwindigkeit bei der Druckpulserzeugung konnte schließlich durch die Verwendung einer elektronisch angesteuerten Pneumatik realisiert werden. Damit sind Druckpulse mit einer minimalen Breite des Expansionsminimums von ca. 4 ms möglich. Die Dichtproblematik wurde durch den Einsatz von zwei Faltenbälgen

gelöst (vgl. Abb. 3.10). Während der eine am Expansionsventil das Expansionsvolumen gegen das Vakuum der Isolierungskammer abdichtet, wird der andere zur Bewerkstelligung der Rekompansion genutzt. Als einziges Dichtmaterial für Ventile erfüllte PCTFE als Werkstoff die Anforderungen.

In einer Serie von Druckpulsexperimenten stellte sich heraus, dass die Keimbildungsraten viel höher sind, als von klassischen Theorie vorhergesagt. Daher findet Keimbildung schon bei solchen Bedingungen statt, bei denen auch das Wachstum viel schneller ist, als zunächst angenommen. Die beabsichtigte Entkopplung von Keimbildung und Wachstum konnte somit nicht gelingen und das eigentliche Druckpulsexperiment wurde vereitelt (siehe Abb. 5.1 und Abb. 5.2). Allerdings zeigte sich, dass es möglich ist, mit großer Reproduzierbarkeit den *onset* zu bestimmen, d. h. die Bedingungen bei denen Keimbildung – im vorliegenden Falle als MIE-Lichtstreusignal - beobachtet wird (siehe Abb. 5.3). Die gefundenen $p_{v,onset}$ - und T_{onset} -Werte liegen bei relativ hohen Übersättigungen des Argon-Dampfes von $S \approx 10$. Damit ist als erstes wichtiges Ergebnis der Nachweis erbracht, dass die detektierten Tröpfchen durch homogene Keimbildung entstanden sind.

Die vier sich überschneidenden *onset* Messserien beschreiben im WILSON-plot (vgl. Abb. 5.6) eine geschlossene „Keimbildungslinie“ zwischen 49 und 60 K sowie zwischen 800 und 10000 Pa Dampfdruck, an die eine analytische Fit-Funktion angepasst werden kann (siehe Abb. 5.7). Die nach der klassischen Keimbildungstheorie von BECKER und DÖRING berechneten Kurven gleicher Keimbildungsrate für den Messbereich der Kammer ($10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1} < J < 10^9 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) liegen bei deutlich höheren Dampfdrücken als die gemessenen diskreten *onset*-Datenpunkte.

Überlegungen zum im Experiment beobachteten Keimbildungsverhalten und bezüglich der gemessenen Streukurven, die mit einer theoretischen MIE-Streukurve verglichen werden können, erlaubten die Abschätzung der Keimbildungsrate in den *onset*-Experimenten zu $J = 10^7 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, wobei der Fehler von ± 2 Größenordnung nur scheinbar groß ist, wie im Folgenden ersichtlich wird. Die zugehörigen Übersättigungen bei zwei ausgewählten repräsentativen Temperaturen ($T = 52$ und 59 K) ergeben sich aus der Fit-Funktion der *onset*-Daten. Der Vergleich dieser experimentellen Keimbildungsrate mit der theoretischen Vorhersage der Keimbildungsrate nach der klassischen Theorie für die jeweilige Temperatur und

Übersättigung zeigt einen Unterschied von 35 (bei $T = 52$ K) bzw. 20 (bei $T = 59$ K) Größenordnungen (vgl. Abb. 5.9). Dagegen erscheint der zugegebenermaßen große Fehler der Datenpunkte von zwei Größenordnungen recht klein.

Die nach der selbstkonsistenten klassischen Theorie von GRISHICK und CHIU berechneten äquivalenten Kurven liegen zwar um 6 bis 7 Größenordnungen näher an den Messergebnissen, beschreiben sie aber auch nicht. Ebenso geht die Korrektur nach Dichtefunktionalrechnungen, die man aus der Arbeit von ZENG und OXTOBY [40] mit 5 bis 6 Größenordnungen abschätzen kann, in die richtige Richtung.

Die bei den *onset*-Messungen mit hohen bis mittlerem Eingangsdruck erhaltenen, gut aufgelösten Streukurven (siehe Abb. 5.3) erlauben einen Vergleich mit theoretischen Streukurven. Durch diesen Vergleich können quantitative Wachstumskurven von Argon-Tröpfchen bestimmt werden (siehe Abb. 5.12). Nach der theoretischen Beschreibung von FUCHS und SUTUGIN lassen sich Wachstumskurven berechnen, die für ein exemplarisch diskutiertes Experiment die Eingrenzung der Tröpfchenanzahldichte auf $N_d = 10^5 \text{ cm}^{-3}$ mit einem maximalen Fehler von einem Faktor 2 ergeben.

Es zeigt sich, dass sowohl die Modellierung des Wachstumsprozesses nach der theoretischen Beschreibung von FUCHS und SUTUGIN als auch eine Rechnung, die nur diffusionsbestimmtes Wachstum annimmt, eine gute Übereinstimmungen mit der gemessenen Wachstumskurve ergibt (vgl. Abb. 5.13). Hierbei muss unterstrichen werden, dass die Theorie außer der Tröpfchenanzahldichte keine freien Anpassparameter enthält. Es wurden lediglich Literaturwerte für den Diffusionskoeffizienten, die Wärmeleitfähigkeit, die mittleren freien Weglängen, den Gleichgewichtsdampfdruck, die Oberflächenspannung, die Dichte und die latente Wärme der Verdampfung temperaturabhängig eingesetzt. Die spezifische Wärmekapazität des Trägergas- / Dampfgemisches wurde mit der des Trägergases approximiert.

Die Berechnung der Tröpfchenwachstumskurve wurde auch mit einer Streukurvenberechnung verbunden. Durch Variation der Größenverteilung der Tröpfchenpopulation gelang die nahezu quantitative Beschreibung der gemessenen Streukurve (siehe Abb. 5.16). Die in der kryogenen Nukleationspulskammer bei Keimbildungsexperimenten mit Argon in Helium stattfindenden Prozesse können daher als verstanden angesehen werden.

Die mit der Wachstumstheorie von FUCHS und SUTUGIN berechneten Wachstumskurven bestätigten somit das schnelle Wachstum der Tröpfchen bei den gefundenen Keimbildungsbedingungen. Das zweite MIE-Maximum wird in der Regel nach weniger als 2 ms erreicht. Wie oben schon erwähnt, erklärt dieses schnelle Wachstum, warum es im Nukleationspulsexperiment nicht möglich war, Keimbildung und Tröpfchenwachstum zu entkoppeln. Dafür hätte die Wachstumszeit deutlich länger sein müssen als die Dauer des Expansionspulsminimums ($\Delta t_{exp} \approx 4$ ms). Zukünftige Weiterentwicklungen müssen an dieser Stelle ansetzen, um die Pulslänge relativ zur Wachstumszeit zu verkürzen.

A. Anhang

A.1 Verwendete Substanzen

Argon (Flaschen-Nummer 1456108) und Helium (Flaschen-Nummer 2854689) wurde in 6.0 Qualität in Druckgasflaschen von der Linde AG, Höllriegelskreuth, bezogen.

A.2 Verwendete Größen und Funktionen

Allgemein:

$$k = 1.38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$\pi = 3.141592654$$

$$R = 8.31441 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$N_A = 6.022045 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Für Helium:

$$M_g = 4.0026 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} \text{ (nach [127])}$$

$$C_{p,m,g} = 20.7233154 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ (nach [128])}$$

χ wurde nach Gleichung (5.62) in [72] berechnet.

λ_g wurde nach Gleichung (5.56) in [72] berechnet.

$$\kappa_g = 5/3$$

Für Argon:

$$M_v = 39.948 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} \text{ (nach [127])}$$

$$C_{p,m,l} = 44.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ (nach [129])}$$

$$T_C = 150.6633 \text{ K (nach [85, 130])}$$

$$p_{v,C} = 4.860 \text{ MPa (nach [85, 107])}$$

$$\rho_C = 13290 \text{ mol m}^{-3} = 530.90892 \text{ kg m}^{-3} \text{ (nach [85, 130])}$$

$$T_{tp} = 83.804 \text{ K (nach [85])}$$

λ_v wurde nach Gleichung (5.55) in [72] berechnet.

$$\kappa_v = 5/3$$

D wurde nach Gleichung (8.2-44) in [131] berechnet.

$$\frac{\rho_l}{\text{kg m}^{-3}} = \frac{M_v}{\text{g mol}^{-1}} \left(\frac{\rho_c}{\text{mol dm}^{-3}} + 24.49248 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{0.35} + 8.155083 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \right)$$

(nach [132]; für experimentelle Werte siehe [129, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139])

$$p_{e,l} = p_{v,c} \exp \left(\frac{T_c}{T} \left(\begin{array}{l} -5.904188529 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) + 1.125495907 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1.5} \\ -0.7632579126 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^3 - 1.697334376 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^6 \end{array} \right) \right)$$

(nach [85, 107]; für experimentelle Werte siehe [140] (nach [141, 142, 143, 144]) und [107, 134, 135, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153])

$$p_{e,s} / \text{Pa} = \frac{101325}{760} \left(10^{\left(7.823114 - \frac{417.0581}{T/\text{K}} \right)} \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^{-0.0692412} \right)$$

(nach [108]; für experimentelle Werte siehe [140] (nach [142-144, 154]) und [108, 145, 155, 156, 157, 158])

$$p_{e,l-s} / \text{Pa} = ((4.9931349 \times ((T / \text{K}) - 30.179276)^{1.4305675}) - 1484.9379) \times 10^5$$

(nach [109]; für experimentelle Werte siehe [109, 159, 160, 161, 162])

$$\sigma / \text{N m}^{-1} = 0.03778 \times (1 - (T / T_c))^{1.277}$$

(nach [163]; für experimentelle Werte siehe [164] (korrigiert in [165]) und [150, 153, 163, 166, 167])

$$L_l / \text{J kg}^{-1} = 4.184 \times (1808.61227 + 1.07629316 \times (T / \text{K}) - 0.0464775453 \times (T / \text{K})^2) / (M_v / (\text{kg mol}^{-1}))$$

(nach [168]; für experimentelle Werte siehe [151])

$$n_D = \sqrt{\left(\frac{-8\pi N_A \rho_l \alpha}{3M_v} - 1 \right) / \left(\frac{4\pi N_A \rho_l \alpha}{3M_v} - 1 \right)} \quad (\text{LORENTZ-LORENZ-Gleichung (vgl. [110])})$$

skaliert auf $n_D(643.8 \text{ nm}; 83.81 \text{ K}) = 1.2321$ aus [169], d. h. mit $\alpha = 1.651986 \times 10^{-30} \text{ m}^3$; für weitere experimentelle Werte siehe [170, 171, 172, 173, 174])

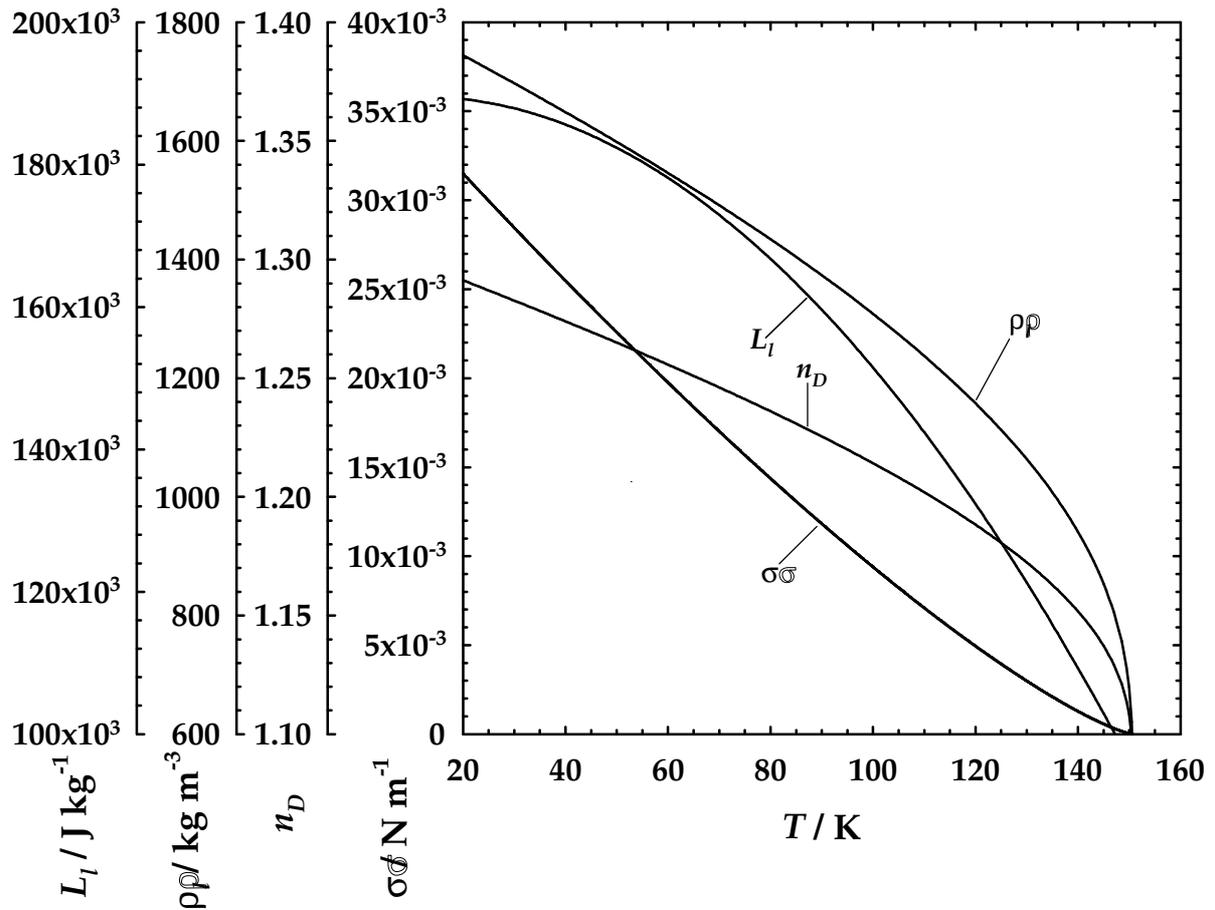


Abb. A.1: Darstellung ausgewählter thermodynamischer und physikalischer Parameter von flüssigem Argon in Abhängigkeit von der Temperatur T . Brechungsindex n_D , Oberflächenspannung σ , Dichte ρ und latente Wärme der Verdampfung L_l .

A.3 Tabellen

Tabelle A.1: *onset*-Daten für die Dampf-/Trägergasmischung (Argon in Helium) mit $\omega_v = 19.66\%$. T_0 = Temperatur vor der Expansion, p_0 = Gesamtdruck vor der Expansion, $p_{v,0}$ = Dampfdruck vor der Expansion, p_{onset} = Gesamtdruck bei *onset*-Bedingungen, $p_{v,onset}$ = Dampfdruck bei *onset*-Bedingungen, T_{onset} = Temperatur bei *onset*-Bedingungen.

T_0 / K	p_0 / Pa	$p_{v,0} / \text{Pa}$	p_{onset} / Pa	$p_{v,onset} / \text{Pa}$	T_{onset} / K
85.11	120000	23587	47821	9399.6	58.91
84.98	120000	23587	47449	9326.5	58.63
84.67	120000	23587	48689	9570.1	59.02
84.59	120000	23587	49556	9740.7	59.39
84.36	120000	23587	50424	9911.3	59.64
84.17	120000	23587	50424	9911.3	59.50
84.17	120000	23587	50796	9984.4	59.68
84.17	120000	23587	49309	9692.0	58.97
84.04	120000	23587	49928	9813.8	59.18
83.94	110000	21622	43524	8555.2	57.93
83.91	110000	21622	43896	8628.3	58.11
83.91	110000	21622	44516	8750.2	58.43
83.86	110000	21622	45880	9018.3	59.11
83.78	110000	21622	44640	8774.5	58.41
83.76	110000	21622	44020	8652.7	58.07
83.78	110000	21622	46871	9213.2	59.56
83.78	110000	21622	45880	9018.3	59.05
83.76	110000	21622	45384	8920.8	58.78
83.73	110000	21622	43400	8530.8	57.72
83.73	110000	21622	44144	8677.1	58.11
83.7	100000	19656	38979	7661.7	57.42
83.76	100000	19656	38979	7661.7	57.47
83.73	100000	19656	39475	7759.2	57.74
83.73	100000	19656	39971	7856.7	58.03
83.81	100000	19656	39971	7856.7	58.09
83.81	100000	19656	40219	7905.4	58.23
83.81	100000	19656	39475	7759.2	57.80
83.78	100000	19656	39475	7759.2	57.78
83.78	90000	17690	34186	6719.5	56.90
83.76	90000	17690	33566	6597.7	56.47
83.78	90000	17690	34310	6743.9	56.98
83.78	90000	17690	33938	6670.8	56.73
83.76	90000	17690	33814	6646.4	56.63

83.78	90000	17690	34434	6768.3	57.06
83.76	90000	17690	33194	6524.6	56.22
83.65	90000	17690	34310	6743.9	56.89
83.81	90000	17690	32699	6427.1	55.91
83.81	80000	15725	29642	5826.4	56.35
83.78	80000	15725	29890	5875.2	56.52
83.81	80000	15725	29642	5826.4	56.35
83.78	80000	15725	29518	5802.0	56.24
83.81	80000	15725	29270	5753.3	56.07
83.89	80000	15725	29270	5753.3	56.12
83.91	80000	15725	29642	5826.4	56.42
83.94	80000	15725	29022	5704.6	55.97
83.91	80000	15725	29766	5850.8	56.52

Tabelle A.2: *onset*-Daten für die Dampf-/Trägergasmischung (Argon in Helium) mit $\omega_v = 14.63\%$. T_0 = Temperatur vor der Expansion, p_0 = Gesamtdruck vor der Expansion, $p_{v,0}$ = Dampfdruck vor der Expansion, p_{onset} = Gesamtdruck bei *onset*-Bedingungen, $p_{v,onset}$ = Dampfdruck bei *onset*-Bedingungen, T_{onset} = Temperatur bei *onset*-Bedingungen.

T_0 / K	p_0 / Pa	$p_{v,0} / \text{Pa}$	p_{onset} / Pa	$p_{v,onset} / \text{Pa}$	T_{onset} / K
84.80	120000	17550	42737	6250.4	56.11
84.69	120000	17550	43481	6359.1	56.43
84.69	110000	16088	40176	5876.0	56.61
84.56	110000	16088	40672	5948.5	56.80
84.56	110000	16088	37573	5495.2	55.02
84.54	110000	16088	37821	5531.5	55.16
84.38	110000	16088	38193	5585.8	55.27
84.36	110000	16088	38565	5640.2	55.47
84.25	110000	16088	40300	5894.1	56.38
84.30	110000	16088	40548	5930.4	56.55
84.25	100000	14625	35508	5193.0	55.69
84.25	100000	14625	35756	5229.3	55.85
84.28	100000	14625	35384	5174.9	55.64
84.25	100000	14625	36128	5283.6	56.08
84.28	120000	17550	45341	6631.1	57.12
84.28	120000	17550	45465	6649.3	57.18
84.23	120000	17550	45961	6721.8	57.39
84.20	120000	17550	45961	6721.8	57.37
84.23	120000	17550	46705	6830.6	57.76
84.25	120000	17550	46333	6776.2	57.59

84.25	120000	17550	46209	6758.1	57.53
84.25	90000	13163	32203	4709.8	55.86
84.28	90000	13163	32575	4764.2	56.14
84.33	90000	13163	31707	4637.3	55.57
84.33	90000	13163	31831	4655.4	55.66
84.33	90000	13163	31955	4673.5	55.75
84.30	90000	13163	31211	4564.8	55.20
84.28	90000	13163	32203	4709.8	55.88
84.30	90000	13163	31707	4637.3	55.55
84.28	80000	11700	27782	4063.1	55.22
84.25	80000	11700	26666	3899.9	54.30
84.28	80000	11700	27286	3990.6	54.82
84.33	80000	11700	27038	3954.3	54.66
84.30	80000	11700	27038	3954.3	54.64
84.36	80000	11700	27534	4026.8	55.08
84.33	80000	11700	27038	3954.3	54.66
84.30	70000	10238	23237	3398.6	54.25
84.36	70000	10238	23237	3398.6	54.29
84.12	70000	10238	22741	3326.1	53.67
84.33	70000	10238	23733	3471.1	54.73
84.38	70000	10238	23237	3398.6	54.30
84.41	70000	10238	22245	3253.5	53.38
84.36	70000	10238	22245	3253.5	53.35
84.38	70000	10238	22493	3289.8	53.60

Tabelle A.3: *onset*-Daten für die Dampf-/Trägergasmischung (Argon in Helium) mit $\omega_v = 8.462\%$. T_0 = Temperatur vor der Expansion, p_0 = Gesamtdruck vor der Expansion, $p_{v,0}$ = Dampfdruck vor der Expansion, p_{onset} = Gesamtdruck bei *onset*-Bedingungen, $p_{v,onset}$ = Dampfdruck bei *onset*-Bedingungen, T_{onset} = Temperatur bei *onset*-Bedingungen.

T_0 / K	p_0 / Pa	$p_{v,0}$ / Pa	p_{onset} / Pa	$p_{v,onset}$ / Pa	T_{onset} / K
84.23	120000	10154	41746	3532.4	55.21
84.15	120000	10154	42489	3595.3	55.55
84.15	120000	10154	41622	3521.9	55.09
84.02	120000	10154	42242	3574.3	55.34
83.94	120000	10154	42118	3563.8	55.22
83.86	120000	10154	39390	3333.0	53.71
83.83	120000	10154	40754	3448.4	54.42
83.81	120000	10154	40010	3385.5	54.01
83.81	110000	9308	35961	3043.0	53.59

83.78	110000	9308	36209	3063.9	53.72
83.76	110000	9308	35589	3011.5	53.33
83.76	110000	9308	35837	3032.5	53.48
83.73	110000	9308	35589	3011.5	53.32
83.68	110000	9308	35961	3043.0	53.51
83.68	110000	9308	35837	3032.5	53.43
83.68	100000	8462	31416	2658.4	52.66
83.65	100000	8462	32160	2721.4	53.14
83.65	100000	8462	31912	2700.4	52.97
83.63	100000	8462	33896	2868.3	54.25
83.60	100000	8462	33152	2805.3	53.75
83.60	100000	8462	33276	2815.8	53.83
83.57	100000	8462	32656	2763.4	53.41
83.55	100000	8462	33896	2868.3	54.20
83.57	100000	8462	34392	2910.2	54.53
83.55	100000	8462	34020	2878.8	54.28
83.55	90000	7615	29847	2525.4	53.73
83.57	90000	7615	29475	2493.9	53.47
83.52	90000	7615	28979	2452.0	53.08
83.57	90000	7615	29475	2493.9	53.47
83.55	90000	7615	29227	2472.9	53.28
83.52	90000	7615	28483	2410.0	52.71
83.52	90000	7615	28731	2431.0	52.90
83.47	90000	7615	29227	2472.9	53.23
83.52	90000	7615	28979	2452.0	53.08
83.57	80000	6769	25054	2119.9	52.53
83.52	80000	6769	25302	2140.9	52.70
83.52	80000	6769	24682	2088.4	52.18
83.49	80000	6769	24682	2088.4	52.16
83.49	80000	6769	24682	2088.4	52.16
83.47	80000	6769	24558	2077.9	52.04
83.49	80000	6769	25426	2151.4	52.79
83.49	80000	6769	25426	2151.4	52.79
83.55	70000	5923	20881	1766.9	51.50
83.55	70000	5923	21005	1777.4	51.62
83.55	70000	5923	21253	1798.3	51.87
83.57	70000	5923	21005	1777.4	51.63
83.55	70000	5923	20757	1756.4	51.38
83.52	70000	5923	21501	1819.3	52.09

83.55	70000	5923	21005	1777.4	51.62
83.52	70000	5923	20757	1756.4	51.36
83.55	70000	5923	20757	1756.4	51.38

Tabelle A.4: *onset*-Daten für die Dampf-/Trägergasmischung (Argon in Helium) mit $\omega_v = 4.972\%$. T_0 = Temperatur vor der Expansion, p_0 = Gesamtdruck vor der Expansion, $p_{v,0}$ = Dampfdruck vor der Expansion, p_{onset} = Gesamtdruck bei *onset*-Bedingungen, $p_{v,onset}$ = Dampfdruck bei *onset*-Bedingungen, T_{onset} = Temperatur bei *onset*-Bedingungen.

T_0 / K	p_0 / Pa	$p_{v,0} / \text{Pa}$	p_{onset} / Pa	$p_{v,onset} / \text{Pa}$	T_{onset} / K
83.76	110000	5469	31870	1584.5	51.03
83.70	110000	5469	32366	1609.2	51.31
83.69	110000	5469	31994	1590.7	51.07
83.68	110000	5469	33481	1664.6	52.00
83.65	110000	5469	34349	1707.8	52.51
83.57	110000	5469	34473	1713.9	52.54
83.65	110000	5469	34473	1713.9	52.59
83.57	110000	5469	34597	1720.1	52.62
83.57	110000	5469	35093	1744.8	52.92
83.55	110000	5469	34845	1732.4	52.75
83.57	100000	4972	30300	1506.5	51.84
83.55	100000	4972	30176	1500.4	51.74
83.52	100000	4972	29680	1475.7	51.38
83.52	100000	4972	29556	1469.5	51.29
83.49	100000	4972	29309	1457.2	51.10
83.49	100000	4972	29680	1475.7	51.36
83.47	100000	4972	29556	1469.5	51.26
83.47	100000	4972	29432	1463.4	51.18
83.52	90000	4475	26251	1305.3	51.02
83.55	90000	4475	25880	1286.8	50.75
83.52	90000	4475	26004	1293.0	50.83
83.52	90000	4475	25880	1286.8	50.73
83.49	90000	4475	25756	1280.6	50.62
83.52	90000	4475	26128	1299.1	50.93
83.47	90000	4475	25384	1262.1	50.31
83.49	90000	4475	25756	1280.6	50.62
83.47	90000	4475	25756	1280.6	50.60
83.52	80000	3978	22203	1104.0	50.02
83.52	80000	3978	22699	1128.7	50.46
83.52	80000	3978	22451	1116.4	50.24

83.49	80000	3978	22451	1116.4	50.22
83.60	80000	3978	22327	1110.2	50.18
83.65	80000	3978	22451	1116.4	50.32
83.73	70000	3481	19022	945.9	49.72
83.60	70000	3481	19270	958.3	49.90
83.60	70000	3481	19394	964.4	50.03
83.60	70000	3481	19146	952.1	49.77
83.57	70000	3481	18898	939.8	49.50
83.57	60000	2983	16089	799.9	49.36
83.52	60000	2983	16461	818.4	49.79
83.60	60000	2983	16213	806.0	49.53
83.60	60000	2983	16461	818.4	49.83

A.4 Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

A	Oberfläche
a	Radius / Abstand
α	Polarisierbarkeit
BD	Keimbildungstheorie nach BECKER und DÖRING
β_M	von der KNUDSENZahl abhängender Korrekturterm des Massenflusses
β_T	von der KNUDSENZahl abhängender Korrekturterm des Wärmeflusses
C	Wärmekapazität
c	Konzentration
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konst. Druck
c_v	spezifische Wärmekapazität bei konst. Volumen
CAMS	Konstantwinkel-MIE-Lichtstreuung
CNT	klassische Keimbildungstheorie
χ	Wärmeleitfähigkeit
D	Diffusionskoeffizient
DFT	Dichtefunktionaltheorie
ϕ	ausfallender Volumenbruch
ϕ_{scat}	Photonenstromdichte des Streulichtes
ϕ_{trans}	Photonenstromdichte des Durchlichtes
GC	Keimbildungstheorie nach GIRSHICK und CHIU
ΔG	freie Clusterbildungsenthalpie
ΔG^*	freie Bildungsenthalpie des kritischen Clusters/Keimbildungsarbeit
γ	Verhältnis der spezifischen Wärmekapazität
I	Massenfluss
I_{scat}	Streulichtintensität
I_{trans}	Durchlichtintensität
J	Keimbildungsrate
K	Proportionalitätskonstante
k	BOLTZMANN-Konstante
Kn	KNUDSENZahl bezüglich des Dampfes
Kn_T	KNUDSENZahl bezüglich des Trägergases
κ	isotherme Kompressibilität
L	latente Wärme der Verdampfung
λ	Wellenlänge
λ_g	mittlere freie Weglänge der Trägergasmolekel
λ_v	mittlere freie Weglänge der Dampfmolekel
M	molare Masse
MC	Monte-Carlo-Simulationstechnik
MD	Molekular-dynamische Simulationstechnik
m	Masse
μ	chemisches Potentiale
N	Teilchenzahldichte
N_A	AVOGADRO-Konstante
n	Stoffmenge / Teilchenzahl
n_D	Brechungsindex
p	Druck

Δp	Expansionstiefe
Q	Wärmefluss
q_d	auf dem Tröpfchen freiwerdende Wärmemenge
q_g	vom Tröpfchen an die Gasphase abgegebene Wärmemenge
R	allgemeine Gaskonstante
Re	<i>replacement free energy</i>
RKK	Keimbildungstheorie nach REISS, KEGEL UND KATZ
r	Tröpfchenradius
ρ	Dichte
S	Übersättigung
SANS	Neutronenkleinwinkelstreuung
SCCT	selbstkonsistente klassische Theorie
σ	Grenzflächenspannung
T	Temperatur
t	Zeit
Δt_{exp}	Pulsdauer
Θ	Korrekturfaktor nach GIRSHIK und CHIU
θ	Beobachtungswinkel / Streuwinkel
U	Überschussdampfdruck
V	Volumen
v	Molekularvolumen
ω_v	Verhältnis von Dampf- und Gesamtdruck
y	unbekannter Faktor
Z	Stoßzahl
z	Teilchenanzahl

Indices:

0	zur Zeit $t = 0$ / zu Beginn
∞	unendlich
*	Größe gültig für den kritischen Cluster
BD	nach BECKER und DÖRING
<i>ber.</i>	berechnet
C	Bedingung am kritischen Punkt
c	im <i>continuum regime</i>
<i>cal</i>	berechnet
<i>cond</i>	Kondensation
CNT	nach der klassischen Keimbildungstheorie
<i>crit</i>	kritisch
d	Tröpfchen
e	bei Gleichgewichtsbedingungen
<i>eff</i>	effektiv
<i>end</i>	am Ende
<i>evap</i>	Verdampfung
<i>exp</i>	zum Zeitpunkt der Expansion / im Expansionsminimum
<i>fin</i>	Zustand am Ende des Wachstums zur Zeit $t = \infty$
g	Komponente mit niedrigem Siedepunkt (Trägergas)
GC	nach GIRSHICK und CHIU

<i>i</i>	Laufvariable
<i>k</i>	im <i>free molecule regime</i>
<i>l</i>	flüssige Phase
<i>LH</i>	latente Wärme der Kondensation
<i>m</i>	molare Größe
<i>nach</i>	nach der Rekompensation in der Modellrechnung
<i>onset</i>	bei <i>onset</i> -Bedingungen
<i>p</i>	bei konstantem Druck
<i>r</i>	radiusabhängig / auf der Tröpfchenoberfläche
<i>rec</i>	nach erfolgter Rekompensation
<i>RKK</i>	nach REISS, KEGEL UND KATZ
<i>s</i>	fest
<i>start</i>	zu Beginn
<i>sys</i>	System
<i>T</i>	bei konstanter Temperatur
<i>TC</i>	Wärmeleitung
<i>tot</i>	gesamt
<i>tp</i>	am Tripelpunkt
<i>v</i>	Komponente mit hohem Siedepunkt (Dampf)
<i>vor</i>	vor der Rekompensation in der Modellrechnung
<i>x</i>	im <i>continuum regime</i> oder im <i>free molecule regime</i>

Literatur

- [1] M. J. MOLINA, *Atmos. Environ. A* **25**, 2535 (1991).
- [2] C. T. R. WILSON, *Philos. Trans. Roy. Soc. London A* **189**, 265 (1897).
- [3] G. SCHNERR, *Homogene Kondensation in stationären transsonischen Strömungen durch Lavaldüsen und um Profile*, Habilitationsschrift, Universität (TH) Karlsruhe (1986).
- [4] R. STREY, P. E. WAGNER und Y. VIISANEN, *J. Phys. Chem.* **98**, 7748 (1994).
- [5] J. H. SEINFELD und S. N. PANDIS, *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley & Sons, New York (1998).
- [6] I. M. LIFSHITZ und V. V. SLYOZOV, *J. Phys. Chem. Solids* **19**, 35 (1961).
- [7] C. WAGNER, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **65**, 581 (1961).
- [8] D. W. OXTOBY, *Acc. Chem. Res.* **31**, 91 (1998).
- [9] M. VOLMER, *Kinetik der Phasenbildung*, Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden (1939).
- [10] M. COULIER, *J. Pharm. Chim.* **22**, 165 (1875).
- [11] M. COULIER, *J. Pharm. Chim.* **22**, 254 (1875).
- [12] J. KIESSLING, *Abhandlungen aus dem Gebiete der Naturwissenschaften* **8**, 149 (1884).
- [13] R. VON HELMHOLTZ, *Wied. Ann.* **27**, 508 (1886).
- [14] J. AITKEN, *Trans. Roy. Soc. Edinburgh* **35**, 1 (1890).
- [15] J. AITKEN, *Proc. Roy. Soc. London* **51**, 408 (1892).
- [16] C. T. R. WILSON, *Proc. Roy. Soc. London A* **142**, 88 (1933).
- [17] C. F. POWELL, *Proc. Roy. Soc. London A* **119**, 553 (1928).
- [18] M. VOLMER und H. FLOOD, *Z. Phys. Chem. A* **170**, 273 (1934).
- [19] J. P. FRANCK und H. G. HERTZ, *Z. Phys.* **143**, 559 (1956).
- [20] J. L. KATZ und B. J. OSTERMIER, *J. Chem. Phys.* **47**, 478 (1967).
- [21] E. F. ALLARD und J. L. KASSNER, *J. Chem. Phys.* **42**, 1401 (1965).
- [22] J. H. SCHMITT, G. W. ADAMS und R. A. ZALABSKY, *J. Chem. Phys.* **77**, 2089 (1982).
- [23] P. E. WAGNER und R. STREY, *J. Phys. Chem.* **85**, 2694 (1981).
- [24] P. E. WAGNER, *J. Colloid Interface Sci.* **105**, 456 (1985).
- [25] K. ILAND, *Eine neue Nukleationspulstechnik: Keimbildung von 1-Butanol*, Diplomarbeit, Universität zu Köln (2001).
- [26] P. P. WEGENER und G. LUNDQUIST, *J. Appl. Phys.* **22**, 233 (1951).
- [27] F. PETERS und B. PAIKERT, *Exp. Fluids* **7**, 293 (1989).
- [28] K. N. H. LOOIJMANS, P. C. KRIESELS und M. E. H. VAN DONGEN, *Exp. Fluids* **15**, 61 (1993).

- [29] F. PETERS und T. RODEMANN, *Exp. Fluids* **24**, 300 (1998).
- [30] B. E. WYSLOUZIL, J. L. CHEUNG, G. WILEMSKI und R. STREY, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 431 (1997).
- [31] B. E. WYSLOUZIL, J. L. CHEUNG, G. WILEMSKI, R. STREY und J. BARKER, *Phys. Rev. E* **60**, 4330 (1999).
- [32] J. L. KATZ, *J. Chem. Phys.* **52**, 4733 (1970).
- [33] H. LIHAVAINEN, *A laminar flow diffusion chamber for homogeneous nucleation studies*, Dissertation, Universität Helsinki (2000).
- [34] R. H. HEIST und H. J. HE, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **23**, 781 (1994).
- [35] R. BECKER und W. DÖRING, *Ann. Phys.* **24**, 719 (1935).
- [36] S. L. GIRSHICK und C.-P. CHIU, *J. Chem. Phys.* **93**, 1273 (1990).
- [37] H. REISS, W. K. KEGEL und J. L. KATZ, *J. Phys. Chem. A* **102**, 8548 (1998).
- [38] P. REIN TEN WOLDE und D. FRENKEL, *J. Chem. Phys.* **109**, 9901 (1998).
- [39] K. LAASONEN, S. WONCZAK, R. STREY und A. LAAKSONEN, *J. Chem. Phys.* **113**, 9741 (2000).
- [40] X. C. ZENG und D. W. OXTOBY, *J. Chem. Phys.* **94**, 4472 (1991).
- [41] V. TALANQUER und D. W. OXTOBY, *J. Chem. Phys.* **100**, 5190 (1994).
- [42] D. W. OXTOBY, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 7672 (1992).
- [43] D. KASHCHIEV, *Nucleation: Basic Theory with Applications*, Butterworth-Heinemann, Oxford (2000).
- [44] T. G. OWE BERG und D. C. GEORGE, *J. Geophys. Res.* **73**, 3103 (1968).
- [45] A. COHEN, *Tellus* **21**, 736 (1969).
- [46] M. A. VIETTI und B. G. SCHUSTER, *J. Chem. Phys.* **58**, 434 (1973).
- [47] M. A. VIETTI und B. G. SCHUSTER, *J. Chem. Phys.* **59**, 1499 (1973).
- [48] G. MIE, *Ann. Physik* **4**, 377 (1908).
- [49] M. KERKER, *The Scattering of Light*, Academic Press, New York (1969).
- [50] P. E. WAGNER, *J. Colloid Interface Sci.* **44**, 439 (1973).
- [51] P. E. WAGNER, *Untersuchung des Tröpfchenwachstums in einer schnellen Expansionsnebelkammer*, Dissertation, Universität Wien (1974).
- [52] P. E. WAGNER, *J. Colloid Interface Sci.* **53**, 439 (1975).
- [53] M. A. VIETTI und J. L. FASTOOK, *EOS Trans. (Am. Geophys. Union)* **55**, 268 (1974).
- [54] M. A. VIETTI und J. L. FASTOOK, *J. Rech. Atmos.* **9**, 181 (1975).
- [55] M. A. VIETTI und J. L. FASTOOK, *J. Chem. Phys.* **65**, 174 (1976).
- [56] D. E. HAGEN, J. SCHMITT, M. TRUEBLOOD und J. CARSTENS, *Bul. Am. Meteorological Soc.*, 803 (1989).
- [57] P. ROTH und R. FISCHER, *Phys. Fluids* **28**, 1665 (1985).

- [58] H. W. J. GOOSSENS, J. W. CLEIJNE, H. J. SMOLDERS und M. E. H. VAN DONGEN, *Exp. Fluids* **6**, 561 (1988).
- [59] F. PETERS und B. PAIKERT, *Exp. Fluids* **7**, 521 (1989).
- [60] F. PETERS und B. PAIKERT, *Int. J. Heat Mass Transfer* **37**, 293 (1994).
- [61] F. PETERS und K. A. J. MEYER, *Int. J. Heat Mass Transfer* **38**, 3285 (1995).
- [62] T. RODEMANN und F. PETERS, *Int. J. Heat Mass Transfer* **40**, 3407 (1997).
- [63] P. PEETERS, C. C. M. LUIJTEN und M. E. H. VAN DONGEN, *Int. J. Heat Mass Transfer* **44**, 181 (2001).
- [64] A. FLADERER, *Wachstum von Wassertröpfchen in der Dampfphase: Ein quantitativer Vergleich von Experiment und Theorie*, Diplomarbeit, Universität zu Köln (1998).
- [65] N. A. FUCHS und A. G. SUTUGIN, *Highly Dispersed Aerosols*, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor (1970).
- [66] A. FLADERER und R. STREY, *Atmos. Res.*, im Druck (2002).
- [67] M. KULMALA in: *Report Series in Aerosol Science*, Vol. 12, Finnish Association for Aerosol Research, Helsinki (1990), pp. 23.
- [68] A. FLADERER, M. KULMALA und R. STREY, *J. Aerosol Sci.* **33**, 391 (2002).
- [69] T. BIET, *Experimente zur homogenen Keimbildung: Nukleation und Wachstum von n-Pentanol*, Diplomarbeit, Universität zu Köln (1998).
- [70] J. C. MAXWELL, *Encyclopaedia Britannica* **2**, 82 (1877). Nachdruck: W. D. NIVEN (Ed.), *The Scientific Papers of JAMES CLERK MAXWELL*, Vol. 2, University Press, Cambridge (1890), p. 625.
- [71] N. A. FUCHS, *Evaporation and Droplet Growth in Gaseous Media*, Pergamon, London (1959).
- [72] P. E. WAGNER in: W. H. MARLOW (ED.), *Topics in Current Physics* **29** (*Aerosol Microphysics II*), Springer-Verlag, Berlin (1982), p. 129.
- [73] P. E. WAGNER, *J. Aerosol Sci.* **22**, 789 (1991).
- [74] S. HEIDENREICH, *J. Aerosol Sci.* **25**, 49 (1994).
- [75] T. VESALA, M. KUMALA, R. RUDOLF, A. VRTALA und P. E. WAGNER, *J. Aerosol Sci.* **28**, 565 (1997).
- [76] C. N. DAVIES (Ed.), *Aerosol Science*, Academic Press, London (1966).
- [77] D. T. SHAW (Ed.), *Fundamentals of Aerosol Science*, John Wiley & Sons, New York (1978).
- [78] M. M. R. WILLIAMS und S. K. LOYOLKA, *Aerosol Science: Theory and Practice*, Pergamon Press, Oxford (1991).
- [79] W. C. HINDS, *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York (1999).
- [80] O. PREINING und E. J. DAVIS (Eds.), *History of Aerosol Science*, Verlag der Österreichischen Akademie der Wissenschaften, Wien (2000).

- [81] GMELINS *Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Auflage, System-Nummer 1 (Edelgase), Verlag Chemie, Leipzig (1926).
- [82] G. A. COOK (Ed.), *Argon, Helium and the Rare Gases: The Elements of the Helium Group*, Volume I, Interscience Publishers, New York (1961).
- [83] G. A. COOK (Ed.), *Argon, Helium and the Rare Gases: The Elements of the Helium Group*, Volume II, John Wiley & Sons, New York (1961).
- [84] C. L. YAWS, J. R. HOPPER und M. G. ROJAS, *Chem. Eng. (N. Y.)* **82(4)**, 87 (1975).
- [85] R. B. STEWART und T. JACOBSEN, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 639 (1989).
- [86] H. LANDOLT und R. BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*, 6. Auflage, Band II/2a, Springer-Verlag, Berlin (1960), p. 32.
- [87] H. LANDOLT und R. BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*, 6. Auflage, Band II/2a, Springer-Verlag, Berlin (1960), p. 224.
- [88] F. PETERS, *J. Chem. Phys.* **91**, 2487 (1987).
- [89] G. D. STEIN und C. A. MOSES, *J. Colloid Interface Sci.* **39**, 504 (1972).
- [90] P. P. WEGENER und C. F. LEE, *J. Aerosol Sci.* **14**, 29 (1983).
- [91] Y. VIISANEN, R. STREY und H. REISS, *J. Chem. Phys.* **99**, 4680 (1993).
- [92] Y. VIISANEN, R. STREY und H. REISS, *J. Chem. Phys.* **112**, 8205 (2000).
- [93] J. WÖLK und R. STREY, *J. Phys. Chem. B* **105**, 11683 (2001).
- [94] H. UCHTMANN, S. YU. KAZITSYNA, F. HENSEL, V. ZDIMAL, B. TRISKA und J. SMOLÍK, *J. Phys. Chem. B* **105**, 11754 (2001).
- [95] M. RUSYNIAK, V. ABDELSAYED, J. CAMPBELL und M. S. EL-SHALL, *J. Phys. Chem. B* **105**, 11866 (2001).
- [96] M. RUSYNIAK und M. S. EL-SHALL, *J. Phys. Chem. B* **105**, 11873 (2001).
- [97] T. PIERCE, P. M. SHERMAN und D. D. MCBRIDE, *Astronautica Acta* **16**, 1 (1971).
- [98] J. W. L. LEWIS und W. D. WILLIAMS, *Argon Condensation in Free-Jet Expansions*, NTIS-Report No. AD782445 (1974).
- [99] G. D. STEIN, *Argon Nucleation in a Supersonic Nozzle*, NTIS-Report No. ADA007357 (1974).
- [100] B. J. C. WU, P. P. WEGENER und G. D. STEIN, *J. Chem. Phys.* **69**, 1776 (1978).
- [101] M. W. MATTHEW und J. STEINWANDEL, *J. Aerosol Sci.* **14**, 755 (1983).
- [102] M. W. MATTHEW, *Condensation of Argon and Nitrogen in Cryogenic Shock Tube*, Dissertation, Yale University (1982).
- [103] J. STEINWANDEL und T. BUCHHOLZ, *Aerosol Sci. Technol.* **3**, 71 (1984).
- [104] R. A. ZAHORANSKY, J. HÖSCHELE und J. STEINWANDEL, *J. Chem. Phys.* **103**, 9038 (1995).
- [105] R. A. ZAHORANSKY, J. HÖSCHELE und J. STEINWANDEL, *J. Chem. Phys.* **110**, 8842 (1999).

- [106] S. WONCZAK, *Molekulardynamische Simulationen von Argon-Clustern*, Dissertation, Universität zu Köln (2001).
- [107] W. WAGNER, *Cryogenics* **13**, 470 (1973).
- [108] H. H. CHEN, C. C. LIM und R. A. AZIZ, *J. Chem. Thermodyn.* **10**, 649 (1978).
- [109] W. H. HARDY, R. K. CRAWFORD und W. B. DANIELS, *J. Chem. Phys.* **54**, 1005 (1971).
- [110] P. W. ATKINS, *Physikalische Chemie*, 2. Nachdruck der 1. Auflage, VCH, Weinheim (1990).
- [111] W. G. COURTNEY, *J. Chem. Phys.* **36**, 2018 (1961).
- [112] M. BLANDER und J. L. KATZ, *J. Stat. Phys.* **4**, 55 (1972).
- [113] J. WÖLK, *Homogene Keimbildung von H₂O und D₂O*, Dissertation, Universität zu Köln (2001).
- [114] D. KASHCHIEV, *J. Chem. Phys.* **76**, 5098 (1982).
- [115] S. TOXVAERD, *J. Chem. Phys.* **115**, 8913 (2001).
- [116] N. METROPOLIS, *Los Alamos Science* **12**, 125 (1987).
- [117] N. A. FUCHS und A. G. SUTUGIN in: G. M. HIDY und J. R. BROCK (Eds.), *International Reviews in Aerosol Physics and Chemistry: Topics in Current Aerosol Research (Part 2)*, Pergamon, New York (1971), p. 1.
- [118] R. STREY, *Untersuchungen zur Kinetik von Fällungen aus wässrigen Lösungen mit Hilfe von schnellen Sprungmethoden*, Dissertation, Georg-August-Universität zu Göttingen (1978).
- [119] W. SZYMANSKI, *LEAD.FOR*, FORTRAN-Programm zur Berechnung von Streulichtintensitäten, Universität Wien (1980). Umsetzung für BASIC: S. Wonczak, Universität zu Köln (1998).
- [120] G. WEDLER, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 3. Auflage, VCH, Weinheim (1987), p. 50.
- [121] T. RICHARZ, *Ann. Phys.* **19**, 457 (1908).
- [122] K. ILAND, J. WÖLK und R. STREY, *J. Aerosol Sci.* **32**, S105 (2001).
- [123] D. W. OXTOBY und R. EVANS, *J. Chem. Phys.* **89**, 7521 (1988).
- [124] J. W. P. SCHMELZER, I. GUTZOW und J. SCHMELZER, *J. Colloid Interface Sci.* **178**, 657 (1996).
- [125] R. STREY, P. E. WAGNER und T. SCHMELING, *J. Chem. Phys.* **84**, 2325 (1986).
- [126] R. A. ZAHORANSKY, *Z. Flugwiss. Weltraumforsch.* **10**, 34 (1986).
- [127] A. F. HOLLEMAN, E. WIBERG und N. WIBERG, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin (1985).
- [128] *GMELINS Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Auflage, System-Nummer 1 (Edelgase), Verlag Chemie, Leipzig (1926), p. 65.
- [129] C. GLADUN, *Cryogenics* **11**, 205 (1971).

- [130] A. V. VORONEL, V. G. GORBUNOVA, V. A. SMIRNOV, N. G. SHMAKOV und V. V. SHCHEKOKHIKHINA, *Sov. Phys. JETP* **36**, 505 (1973).
- [131] J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS und R. B. BIRD, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, 2nd Printing, John Wiley & Sons, New York (1965), p. 600.
- [132] W. M. HAYNES, *Cryogenics* **18**, 621 (1978).
- [133] E. MATHIAS, H. KAMERLINGH ONNES und C. A. CROMMELIN, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden* **131a** (1912).
- [134] A. MICHELS, J. M. LEVELT und W. DE GRAAFF, *Physica* **24**, 659 (1958).
- [135] O. B. VERBEKE, V. JANSOONE, R. GIELEN und J. DE BOELPAEP, *J. Phys. Chem.* **73**, 4076 (1969).
- [136] K. GOLDMAN und N. G. SCREASE, *Physica* **45**, 1 (1969).
- [137] M. J. TERRY, J. T. LYNCH, M. BUNCLARK, K. R. MANSELL und L. A. K. STAVELEY, *J. Chem. Thermodyn.* **1**, 418 (1969).
- [138] W. P. PAN, M. H. MADY und R. C. MILLER, *AIChE J.* **21**, 283 (1975).
- [139] G. M. N. ALBUQUERQUE, J. C. G. CALADO, M. NUNES DA PONTE und L. A. K. STAVELEY, *Cryogenics* **20**, 416 (1980).
- [140] *GMELINS Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Auflage, System-Nummer 1 (Edelgase), Verlag Chemie, Leipzig (1926), p. 142f.
- [141] C. A. CROMMELIN, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden* **115** (1910).
- [142] C. A. CROMMELIN, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden* **138c** (1913).
- [143] G. HOLST und L. HAMBURGER, *Z. Phys. Chem.* **91**, 513 (1916).
- [144] F. BORN, *Ann Phys.* **69**, 473 (1922).
- [145] A. M. CLARK, F. DIN, J. ROBB, A. MICHELS, T. WASSENAAR und TH. ZWIETERING, *Physica* **17**, 876 (1951).
- [146] A. VAN ITTERBEEK, O. VERBEKE und K. STAES, *Physica* **29**, 742 (1963).
- [147] A. VAN ITTERBEEK, J. DE BOELPAEP, O. VERBEKE, F. THEEUWES und K. STAES, *Physica* **30**, 2119 (1964).
- [148] W. D. MCCAIN und W. T. ZIEGLER, *J. Chem. Eng. Data* **12**, 199 (1967).
- [149] D. H. BOWMAN, R. A. AZIZ und C. C. LIM, *Can. J. Phys.* **47**, 267 (1968).
- [150] F. THEEUWES und R. J. BEARMAN, *Trans. Kansas Acad. Sci.* **72**, 342 (1969).
- [151] H. H. CHEN, C. C. LIM und R. A. AZIZ, *J. Chem. Thermodyn.* **7**, 191 (1975).
- [152] K. C. NADLER, J. A. ZOLLWEG, W. B. STRETT, I. A. MCLURE, *J. Colloid Interface Sci.* **122**, 530 (1988).
- [153] C. D. HOLCOMB und J. A. ZOLLWEG, *Fluid Phase Equilibria* **75**, 213 (1992).
- [154] C. A. CROMMELIN, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden* **140a** (1914).
- [155] M. P. FREEMAN und G. D. HALSEY, *J. Phys. Chem.* **60**, 127 (1956).
- [156] G. BOATO, G. SCOLES und M. E. VALLAURI, *Nuovo Cimento* **23**, 1041 (1962).
- [157] B. E. F. FENDER und G. D. HALSEY, *J. Chem. Phys.* **42**, 127 (1965).

- [158] H. H. CHEN, R. A. AZIZ und C. C. LIM, *Can. J. Phys.* **49**, 1569 (1971).
- [159] P. W. BRIDGMAN, *Phys. Rev.* **46**, 930 (1934).
- [160] K. CLUSIUS und K. WEIGAND, *Z. Phys. Chem. B* **46**, 1 (1940).
- [161] A. MICHELS und C. PRINS, *Physica* **28**, 101 (1962).
- [162] R. K. CRAWFORD und W. B. DANIELS, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 367 (1968).
- [163] F. B. SPROW und J. M. PRAUSNITZ, *Trans. Faraday Soc.* **62**, 1097 (1966).
- [164] E. C. C. BALY und F. G. DONNAN, *J. Chem. Soc.* **81**, 907 (1902).
- [165] G. RUDORF, *Ann. Phys.* **29**, 751 (1909).
- [166] D. STANSFIELD, *Proc. Phys. Soc. London* **72**, 854 (1958).
- [167] Y. SAJI und S. KOBAYASHI, *Cryogenics* **4**, 136 (1964).
- [168] G. N. BROWN und W. T. ZIEGLER, *Adv. Cryog. Eng.* **25**, 662 (1980).
- [169] A. C. SINNOCK und B. L. SMITH, *Phys. Rev.* **181**, 1297 (1969).
- [170] G. O. JONES und B. L. SMITH, *Phil. Mag.* **5**, 355 (1960).
- [171] C. P. ABBISS, C. M. KNOBLER, R. K. TEAGUE und C. J. PINGS, *J. Chem. Phys.* **42**, 4145 (1965).
- [172] R. K. TEAGUE und C. J. PINGS, *J. Chem. Phys.* **48**, 4973 (1968).
- [173] A. C. SINNOCK, *J. Phys. E* **10**, 676 (1977).
- [174] A. C. SINNOCK, *J. Phys. C* **13**, 2375 (1980).