

**Thermodynamische Betrachtungen
zur
Kondensation**

**Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
(Dr. rer. nat.)**

dem
Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn
vorgelegt von

**Rudolf Dettmer
aus Hamburg**

Marburg 1997

Vom Fachbereich Chemie

Der Philipps-Universität Marburg als

Dissertation angenommen am: 15.12.1997

Tag der mündlichen Prüfung: 16.12.1997

Erstgutachter: Prof. Dr. F. Hensel

Zeitgutachter: Prof. Dr. H. Bäßler

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

1. Einleitung	1
2. Die Kondensationstheorien	4
2.1 Die Grundlage der Kondensationstheorien	4
2.2 Die klassische Theorie	8
2.3 Die Lothe-Pound Theorie	15
2.4 Die phänomenologischen Theorien	17
3. Die induzierten Kondensationen	21
3.1 Die Zeitverzögerung	22
3.2 Die induzierte Kondensation	26
4. Verbesserung der Theorien für die homogene Kondensation	32
4.1 Die Energie des kritischen Clusters	37
4.2 Die Entropie des kritischen Clusters	44
5. Ausblick	50
Anhang	53

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden bisher ungelöste, grundlegende Fragestellungen der homogenen Kondensation und der durch Einstrahlen von Licht oder Zugabe anderer Agenzien, wie z.B. Ionen, induzierten Kondensation behandelt. Dazu werden, nach einem kurzen historischen Überblick, zunächst die Grundlagen der existierenden Kondensationstheorien vorgestellt.

Darauf aufbauend wird dann das Modell von Szilard und Farkas (Farkas, 1927, Z. Phys. Chem., A125, 236), das Grundlage für alle Kondensationstheorien ist, formuliert. Dieses Modell führt die Beschreibung eines beliebigen übersättigten, instabilen Systems auf Größen der Gleichgewichtsthermodynamik zurück. Zusätzlich ist es wichtig für die Entwicklung von Vorstellungen, wie eine Phasenumwandlung stattfindet. Die in diesem Modell noch unbestimmten Größen werden für den Fall der homogenen Kondensation eines übersättigten Dampfes durch die sogenannte klassische Theorie (Becker und Döring, 1935, Ann. Physik. 24, 719) beschrieben. Die klassische Theorie zeichnet wegen der in ihr gemachten groben Annahmen ein einfaches Bild, das aber trotzdem eine gute qualitative Beschreibung der Kondensationsvorgänge liefert. Diese Theorie betont zum ersten Mal die Bedeutung der Cluster und deren Eigenschaften - wie sie heute durch die moderne Clusterforschung zugänglich werden - für die Kondensationsvorgänge.

Mit Hilfe der klassischen Theorie wird in der vorliegenden Arbeit gezeigt, warum der Begriff der Metastabilität ein nicht klar zu definierender Begriff ist, der nur willkürlich festgelegt werden kann. Ein weit verbreiteter aus der klassischen Theorie abgeleiteter Irrtum, der den kritischen Cluster betrifft, der durch die minimale Konzentration im Gleichgewichtsfall definiert ist, wird behandelt: Es wird gezeigt, daß es keinen "Gleichgewichtsdampfdruck über einem Cluster" gibt, und daß die für diese Vorstellung benutzte Kelvin-Gleichung überinterpretiert wird.

Danach wird die Theorie von Lothe und Pound (Lothe und Pound, 1962, J. Chem. Phys., 36, 2080) vorgestellt, die in Ergänzung der klassischen Theorie weitere wichtige Eigenschaften - nämlich die Translations- und Rotationsentropie - von Clustern berücksichtigt. Diese Theorie bildet den Ausgangspunkt für die theoretischen Beiträge der vorliegenden Arbeit. Dagegen werden die in der aktuellen Literatur häufig diskutierten phänomenologischen Theorien, die alle auf Vorstellungen von Dillmann und Meier (Dillmann und Meier, 1991, J. Chem. Phys.,

94, 3872) zurückgehen nach kritischer Diskussion nicht weiter verfolgt. Die Überlegenheit der Lothe-Pound Theorie wird aufgezeigt.

Wegen der Fülle an vorhandenen experimentellen Daten wird in der vorliegenden Arbeit Quecksilberdampf für die theoretischen Untersuchungen benutzt. Dabei wird zunächst das Gebiet der photoinduzierten Kondensation behandelt. Dies ist eine seit vielen Jahren bekannte und in vielen Systemen beobachtete Erscheinung. Trotzdem sind viele der dabei auftretenden Effekte bis heute nicht verstanden. Die wichtigsten noch offenen Fragen, die durch die mit vielen unterschiedlichen Systemen gemachten Experimente aufgeworfen wurden, sind:

- 1.) Warum wird bei bestimmten Systemen durch Absorption von Licht Kondensation induziert, während andere Systeme durch die Absorption von Licht unbeeinflusst bleiben?
- 2.) Warum setzt bei der induzierten Kondensation der Prozeß mit einer großen Zeitverzögerung von bis zu einer Sekunde ein?

Es werden dafür erstmalig einfache Gesetzmäßigkeiten erarbeitet, die nicht nur die photoinduzierte Kondensation sondern auch andere Arten induzierter Kondensation erklären. Dieses neu gewonnene Verständnis kann für sehr unterschiedliche Problemstellungen benutzt werden. Dies gilt z.B. sowohl für die Herstellung von Nanopartikeln kontrollierter Größe in Kondensationsexperimenten wie z.B. auch für die Nebelbildung und im letzteren Fall- was oft wichtiger ist - auch für die Frage, wie lange es dauert, bis der Nebel sich wieder auflöst. Es kann aber auch benutzt werden, Eigenschaften derjenigen Materialien, die durch ihre mikrokristalline Struktur bestimmt werden, wie Gußeisen, Stahl, Polymere, etc., zu kontrollieren. Zusätzlich beschreiben diese Gesetzmäßigkeiten, wie sich diese Eigenschaften im Laufe der Zeit verändern. Auch grundsätzliche Probleme, wie z.B. warum und wie effektiv Schadstoffe in der Atmosphäre für den Regen sind, ob das Vorzeichen der elektronischen Ladung bei der ioneninduzierten Kondensation eine Rolle spielt, oder welche Agenzien selbst in winzigen Konzentrationen die Phasenumwandlung bewirken und welche nicht, und welche Rolle dabei den Agenzien bzw. den übersättigten Substanzen zukommt, sind durch die erarbeiteten Gesetzmäßigkeiten prinzipiell gelöst.

Das Kapitel über die homogene Kondensation behandelt die Energie und die Entropie der Cluster. Die Lothe Pound Theorie ergibt in vielen Fällen eine signifikante Abweichung zu den experimentell erhaltenen Kondensationsraten. Die Ursachen, die für diese Diskrepanz verantwortlich sind, werden untersucht. Dazu wird zunächst die innere Energie behandelt. Mit einem Ansatz, der auf einfachen geometrischen Überlegungen beruht, kann gezeigt werden, daß die zur Beschreibung der inneren Energie benutzte Oberflächenspannung durch die

Krümmung der Oberfläche bei kleinen Clustern kontinuierlich größer wird. Die erhaltenen Gesetzmäßigkeiten bestätigen eine 1949 von Tolman (Tolman, 1949, J. Chem. Phys., 17, 333) veröffentlichte grundlegende Arbeit. Zusätzlich konnten die in der Tolman-Theorie bisher nicht vorhersagbaren Parameter sowohl bezüglich des Vorzeichens als auch der Größe erstmalig ermittelt werden.

Darauf aufbauend konnte gezeigt werden, daß die homogene Kondensation von Quecksilber nur durch Berücksichtigung eines Entropieeffektes beschrieben werden kann. Beim Quecksilber wird dieser Effekt durch den größenabhängigen Metall-Nichtmetallübergang der Cluster besonders wichtig. Er tritt prinzipiell auch bei anderen Systemen auf und ist nicht vernachlässigbar. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen einen Weg auf, die bei vielen Systemen beobachtete Diskrepanz zwischen theoretisch berechneter und experimentell beobachteter Kondensationsrate zu verstehen.

1. Einleitung

Bereits zu Beginn des 18. Jahrhunderts hat Fahrenheit^[1] Experimente zur Phasenbildung durchgeführt. Mit Hilfe seines Thermometers untersuchte er den Gefrierpunkt von Wasser, wobei er z.B. die Beobachtung machte, daß gasfreies Wasser bei minus 9 °C über mehrere Stunden flüssig bleibt. Das Hinzufügen einer kleinen Menge Eis dagegen führte zu einer raschen Kristallisation. Diese Beobachtungen wurden von anderen Autoren an anderen Systemen bestätigt. In den folgenden Jahrzehnten wurden z.B. Quecksilber, Fette und Salpetersäure^[2,3] unterkühlt.

1775 untersuchte Lowitz^[4] übersättigte Lösungen von Salzen in Wasser und wies auf Analogien zu unterkühltem Wasser hin. So führte das Hinzufügen einer kleinen Menge des gleichen Salzes dazu, daß das Salz auskristallisiert, während in der Regel beim Hinzufügen fremder Salzkristalle kein Auskristallisieren beobachtet wurde. Auch Gay Lussac^[5] untersuchte wäßrige Salzlösungen und fand heraus, daß wäßrige Lösungen von z.B. Natriumsulfat, Natriumphosphat, Natriumchlorid leicht übersättigt werden können, während Natriumnitrat, Barium-, Kalium- und Strontiumsulfat sowie Oxalsäure bevorzugt auskristallisieren. Außerdem konnte er schon zeigen, daß es auch übersättigte Lösungen von Gasen^[6] wie CO₂ in Wasser gibt. Zusätzlich beobachtete er erstmalig, daß sich sehr reine Flüssigkeiten^[7] auch über ihren Siedepunkt hinaus erhitzen lassen. Des weiteren fand er, daß Schütteln oder Kratzen am Gefäß von übersättigten Lösungen zur Kristallisation führen kann, während Durchstrahlen mit Schallwellen bei seinen Beobachtungen keine Rolle spielte. Ähnliche Experimente in den letzten zwei Dekaden mit Schallwellen weit höherer Intensität haben allerdings gezeigt, daß Durchstrahlen mit Schallwellen durchaus zur Kristallisation in übersättigten Lösungen führen kann^[8].

Bereits 1866 fand Gernez^[9], daß D-Natriumammoniumtartrat keine Kristallisation in übersättigter Lösung von L-Natriumammoniumtartrat auslöst. Das kann ausgenutzt werden, um die optisch aktiven Substanzen auf eine relativ einfache Art zu trennen. Hängt man einen Kristall des einen Isomers in eine Lösung, kristallisiert auch nur dieses Isomer aus.

Die ersten quantitativen Experimente zur Kristallisation wurden von de Coppet^[10] im Jahre 1875 durchgeführt. Er fand, daß die durchschnittliche Zeit für die Kristallisation vom Grad der Übersättigung abhängt. Wenn eine Lösung nur leicht übersättigt ist, wird Auskristallisieren nicht beobachtet.

Ende des 19. Jahrhunderts wurden die ersten Experimente zur Kondensation übersättigter

Dämpfe durchgeführt. Aitken^[11] studierte die Vorgänge, die sich in der Atmosphäre abspielen, insbesondere die Bedeutung von Staub- und Salzpartikeln als Kondensationskeime für Wasser. Von Helmholtz^[12] beschäftigte sich zum ersten Mal mit der Nebelbildung in Düsenstrahlexperimenten. Dabei trat ein Wasserdampfstrahl durch eine Düse in Luft aus und kühlte sich dabei bis zur Übersättigung ab. Allerdings war bei diesen Experimenten eine quantitative theoretische Interpretation recht schwierig. Ein Durchbruch zu quantitativen Messungen kam im Jahre 1897, als Wilson^[13] die Nebelkammer entwickelte, die über lange Zeit die Grundlage für die quantitative Untersuchung der Frage, wie sich aus der Gasphase eine flüssige Phase bildet, war.

Zusammenfassend zeigen die bisher erwähnten Beobachtungen, daß die Bildung einer Phase aus einer anderen homogenen Phase gehemmt ist. Dieses Phänomen ist bei allen homogenen Systemen zu finden. Bezeichnen wir die eine Phase mit α und die andere mit β , so können α und β fest, flüssig oder gasförmig sein. Sowohl für die theoretische als auch experimentelle Untersuchung ist die Bildung einer flüssigen Phase aus einer gasförmigen der einfachere Vorgang. Deshalb wurden auch in neuerer Zeit die meisten Arbeiten auf dem Gebiet der Kondensation zur flüssigen Phase durchgeführt.

Die ersten theoretischen Ansätze zur Stabilität von Phasen wurden 1806 von Laplace^[14] veröffentlicht. W. Ostwald^[15] führte die Unterscheidung von metastabilen und labilen übersättigten Lösungen ein. Danach gibt es den metastabilen Zustand, der nur leicht übersättigt ist und der für scheinbar beliebig lange Zeit unverändert bestehen bleibt. Allerdings führt in diesem Zustand eine Zugabe der neuen Phase zu einer raschen Phasenbildung. Labile Systeme hingegen bilden innerhalb einer kurzen Zeit ohne äußere Beeinflussung eine neue Phase.

Gibbs^[16] schlug vor, die Arbeit, die für die Entstehung einer kleinen Menge einer neuen Phase benötigt wird, als Maß für die Stabilität einzuführen. 1906 glaubten Miers und Isaac^[17] die Existenz einer solchen Grenze bestätigt zu haben, allerdings gab es schon zur damaligen Zeit sehr ernst zunehmende Einwände^[18] gegen die Idee, daß sich das Gebiet der Metastabilität durch eine wohldefinierte, scharfe Grenze von dem Gebiet der Instabilität trennen läßt.

Die vorliegende Arbeit ist so gegliedert, daß im Kapitel 2 die existierenden Theorien der homogenen Kondensation beschrieben werden. Zuerst wird in Abschnitt 2.1 mit Hilfe eines theoretischen Modells, das auf Szilard und Farkas^[19] zurückgeht, der irreversible Vorgang der Kondensation auf Größen zurückgeführt, die in der Gleichgewichtsthermodynamik auftreten. Dann wird in Abschnitt 2.2 kurz die klassische Theorie^[20-24], die in der ersten Hälfte dieses

Jahrhunderts entwickelt wurde, dargestellt. Sie liefert das grundsätzliche Verständnis, für die Abhängigkeit der Kondensationsrate von der Übersättigung, der Temperatur und anderen substanzspezifischen Größen. Danach wird unter Abschnitt 2.3 die Verbesserung der klassischen Theorie durch Lothe und Pound^[25] aus dem Jahre 1962, im folgenden LP-Theorie genannt, vorgestellt. Sie beseitigt einige Widersprüche in der klassischen Theorie. Deshalb bildet sie die Grundlage für alle weiteren Entwicklungen der Kondensationstheorie.

Der Abschnitt 2.4. beschreibt phänomenologische Ansätze aus dem letzten Jahrzehnt^[26]. Dabei wurde versucht, Kenntnisse über das reale Verhalten der Gase mit in die Berechnung der Kondensationsrate einzubeziehen. Benutzt werden der zweite Virialkoeffizient und die Druck-Temperatur-Volumen Daten für den Dampf-Flüssigkeit kritischen Punkt. Zur Zeit ist noch nicht geklärt, inwieweit die phänomenologischen Ansätze widerspruchsfrei sind, oder welchem Ansatz der Vorzug zu geben ist.

Die Abschnitte 3.1 und 3.2 des dritten Kapitels beschäftigen sich mit der induzierten Kondensation, d.h. mit der Kondensation, die durch ein Agens ausgelöst wird. Für diese Vorgänge, die insbesondere in der Natur von Bedeutung sind, ist übersättigter Quecksilberdampf ein ausgezeichnetes Objekt der theoretischen Forschung, weil es relativ einfach zu beschreiben ist und viele experimentelle Daten vorliegen.

In den Abschnitten 3.3 und 3.4 wird die homogene Kondensation behandelt. Es wird die LP-Theorie erweitert, was zu einer verbesserten Beschreibung der homogenen Kondensation führt. Dies wird ausführlich am Beispiel des Quecksilberdampfes diskutiert. Beim Quecksilber ist die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der klassischen Theorie oder der LP-Theorie und den experimentellen Beobachtungen ungewöhnlich groß, so daß die Faktoren, die zur Verbesserung der theoretischen Beschreibung der Kondensation noch zu berücksichtigen sind, groß und damit außerhalb experimenteller oder theoretischer Unsicherheiten sind.

2. Die Kondensationstheorien

2.1 Die Grundlage der Kondensationstheorien

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Gleichungen der Kondensationstheorie erläutert. Da J.E. MacDonald^[27] 1963 eine exzellente zusammenfassende Arbeit über dieses Thema veröffentlicht hat, wird im folgenden nur eine kurze Inhaltsangabe geliefert, die sich streng an die Vorlage der MacDonald'schen Arbeit hält. Die Bezeichnungen der Originalarbeit wurden absichtlich nicht verändert, um es dem interessierten Leser bei Unklarheiten zu erleichtern, auf das ausführlichere Original zurückzugreifen, Dafür muß hingenommen werden, daß sich die Bezeichnungen dieses Abschnitts in wenigen Fällen von denen der anderen Abschnitte unterscheiden. Zudem wird versucht, mit Hilfe eines Beispiels die Formeln zu veranschaulichen.

Wir betrachten ein Gasgemisch von Monomeren, Dimeren, . . . , g-meren in einem System. Ein g-mer kann durch Addition eines Monomers zu einem g+1-mer werden, oder zu einem g-1-mer und einem Monomer zerfallen. Ist C_g der Strom der Monomere auf das g-mer hin und E_g der Strom der Monomere von dem g-mer weg, kann sich die Anzahl der g-mer mit der Zeit durch

$$\frac{dN_g}{dt} = (C_{g-1}N_{g-1} + E_{g+1}N_{g+1}) - (C_g N_g + E_g N_g) \quad (2.1)$$

verändern.

Gl. (2.1) läßt sich anschaulich auf ein Hotel übertragen: N_g sei dabei die Zahl der Gäste in dem Stockwerk g. Der Zugang zu den einzelnen Stockwerken ist nur über das Treppenhaus möglich. Die Zahl N_g läßt sich jetzt erhöhen, indem Gäste von dem oberen Stockwerk g+1 herunterkommen. Dieser Fluß von oben ist proportional zu der Zahl von Gästen in dem Stockwerk g+1 und passiert mit der Rate $N_{g+1}E_{g+1}$. Die Zahl N_g wird auch erhöht, indem vom unteren Stockwerk g-1 Gäste mit der Rate $N_{g-1}C_{g-1}$ hochkommen. Vermindert werden kann die Zahl N_g , indem Gäste entweder nach oben gehen ($N_g C_g$) oder nach unten ($N_g E_g$). Die Vorgänge auf der Treppe, die nach oben führt wird, durch die Netto Rate

$$I_g = C_g N_g - E_{g+1} N_{g+1} \quad (2.2)$$

beschrieben, so daß Gl. (2.1) auch geschrieben werden kann:

$$\frac{dN_g}{dt} = I_{g-1} - I_g \quad (2.3)$$

Gl. (2.3) erlaubt eine Unterscheidung zwischen den drei Fällen, die für die folgenden Betrachtungen wichtig sind:

1.) Der nichtstationäre Zustand:

In diesem Fall haben I_g und N_g Werte, die ungleich null sind, und die sich mit der Zeit ändern, wie z.B. wenn das Hotel neu eröffnet wurde, oder die Preise plötzlich verdoppelt werden. Gleiches ereignet sich, wenn ein Gas sehr schnell abgekühlt wird oder, wie wir im Kapitel 3 sehen werden, die Atome bzw. Moleküle des Dampfes durch z.B. Lichteinstrahlung angeregt werden. Die Zeit, die das System braucht, um auf die veränderten Umstände zu reagieren und in einen stationären Zustand zu kommen, wird als Verzögerungszeit oder englisch „lag time“ bezeichnet.

2.) Der stationäre Nichtgleichgewichtszustand

Die stationären Zustände sind die, bei denen sich N_g mit der Zeit nicht ändert. Nach Gl. (2.2) bedeutet dies, daß I_g für alle g den gleichen, konstanten Betrag hat. Dieser Zustand ist der, der bei einem kontinuierlichen Kondensationsexperiment, wie z.B. im Falle der Diffusionsnebelkammer, erhalten wird. Die Clusterzahl N_g ändert sich nicht mit der Zeit, aber es kommt zu einer Kondensation mit einer konstanten Tropfenrate.

Auf das Hotel übertragen, bedeutet das, daß z.B. durchschnittlich pro Tag 9 Gäste vom Stockwerk $g-1$ die Treppe zu dem Stockwerk g hinaufgehen, davon gehen allerdings 7 wieder herunter, so daß $I_{g-1}=2$ wird. Auf der Treppe, die nach oben führt, gehen 4 Gäste hoch zum Stockwerk $g+1$ und es kommen 2 Gäste von oben zurück und es wird $I_g=2$. Durch diese Vorgänge ändert sich N_g gemäß Gl. (2.3) nicht, d.h. die Zahl der Gäste auf dem Stockwerk g bleibt konstant. Aber es muß einen Ausgang auf dem Dach geben. Beispielsweise springen die 2 Gäste auf ein anderes Dach, um die Zeche zu prellen, und verlassen somit das System Hotel.

3.) Der stationäre Gleichgewichtszustand

Der dritte Fall ist der, bei dem I_g für alle g gleich null ist. D.h. im zeitlichen Mittel kommen genauso viele Gäste die Treppe runter wie rauf. In diesem Fall gibt es also keine Möglichkeit, über das Dach zu entkommen. Dieser Fall ist für ein reales übersättigtes System nicht realisierbar, er tritt bei den untersättigten, stabilen Systemen auf, die sich im

thermodynamischen Gleichgewicht befinden.

Für die folgenden Betrachtungen wird die Zahl der g -mere wird mit f_g bezeichnet, wenn wir die Zahl der g -mere im Fall 2.), also im Nichtgleichgewichtsfall, behandeln, und mit n_g , wenn wir uns auf den Fall 3.) des thermodynamischen Gleichgewichts beziehen. Im Fall 3.) muß, da $I_g=0$ ist, nach Gl. (2.2) gelten:

$$C_g n_g = E_{g+1} n_{g+1} \quad (2.4)$$

Das Problem bei diesem Kondensationsmodell besteht darin, daß man zwar eine Aussage über den Gleichgewichtsfall, d.h. über die n_g treffen möchte, die Kondensationsrate I jedoch über die f_g bestimmt wird:

$$I = C_1 f_1 - E_2 f_2 = C_2 f_2 - E_3 f_3 = \dots = C_g f_g - E_{g+1} f_{g+1} = \dots = const. \quad (2.5)$$

In einem theoretischen Modell, das auf Szilard^[19] zurückgeht, wird die Zahl g dadurch begrenzt, daß wir uns vorstellen, daß ein Cluster, der bis zu der Größe G gewachsen ist, aus dem System entfernt wird und dafür eine äquivalente Zahl von G Monomeren in das System zurückgeführt wird. Durch diesen Kunstgriff wird die Zahl der G -meren auf Null gehalten, was die Bedingung

$$f_G = 0. \quad (2.6)$$

ergibt. MacDonald^[27] hat gezeigt, daß der Wert, den man für G annimmt, die letztendliche Kondensationsrate nur unwesentlich beeinflusst, solange G größer ist, als der sogenannte kritische Cluster g^* , für den gelten muß, daß im Gleichgewichtszustand die Zahl dieser Cluster als Funktion der Teilchengröße ein Minimum aufweisen muß, $(dn_g/dg)_{g=g^*}=0$.

Die zweite Bedingung, die für das Szilard Modell erfüllt sein muß, ist, daß die Zahl der Monomere unabhängig davon sein muß, ob wir uns im Gleichgewichtszustand oder im stationären Nichtgleichgewichtszustand befinden, so daß wir schreiben können:

$$f_1 / n_1 = 1. \quad (2.7)$$

Die Umformung, die zur Kondensationsrate führt, wird erhalten, indem man die allgemeine Gl. (2.5) umschreibt:

$$\begin{aligned} I &= C_g n_g [f_g / n_g - (E_{g+1} / C_g)(f_{g+1} / n_g)] \\ &= C_g n_g [f_g / n_g - f_{g+1} / n_{g+1}] \end{aligned} \quad (2.8)$$

wobei der zweite Ausdruck durch Anwendung von Gl. (2.4) erhalten wird. Aus Gl. (2.8) erhalten wir die folgenden Ausdrücke:

$$\begin{aligned}
I / C_1 n_1 &= f_1 / n_1 - f_2 / n_2 \\
I / C_2 n_2 &= f_2 / n_2 - f_3 / n_3 \\
&\vdots \\
I / C_{G-2} n_{G-2} &= f_{G-2} / n_{G-2} - f_{G-1} / n_{G-1} \\
I / C_{G-1} n_{G-1} &= f_{G-1} / n_{G-1}
\end{aligned} \tag{2.9}$$

wobei für den letzten Ausdruck Bedingung Gl. (2.6) benutzt wurde. Aufsummieren der linken und der rechten Seiten führt zu

$$\sum_{g=1}^{G-1} (I / C_g n_g) = f_1 / n_1 = 1 \tag{2.10}$$

wobei die Bedingung Gl. (2.7) benutzt wurde. Der Vorteil von Gl. (2.10) gegenüber Gl. (2.5) liegt darin, daß eine Formel erhalten wird, aus der man die Kondensationsrate I ausrechnen kann, ohne die unbekanntenen Konzentrationen f_g für den stationären Nichtgleichgewichtszustand, um den es sich in der Realität ja handelt, kennen zu müssen. Die Kondensationsrate kann aus Gl. (2.10) ausgerechnet werden, wenn die Konzentrationen für den Gleichgewichtsfall n_g und der Fluß auf die g-mere C_g bekannt sind. Damit ist das Ziel, die Kondensationsrate als Funktion von Größen, die in der Gleichgewichtsthermodynamik auftauchen, darzustellen, gelöst.

Allerdings ist die Form von Gl. (2.10) nicht einfach analytisch zu handhaben. Um Gl. (2.10) umzuformen, geht man davon aus, daß die Konzentrationen n_g durch

$$n_g = n_1 \exp(-\Delta\mu_g / kT) \tag{2.11}$$

gegeben sind, wobei der Wert der Differenz der chemischen Potentiale $\Delta\mu_g$ noch einer Erklärung bedarf. Des weiteren muß es einen Cluster geben, für den die Bedingung $dn_g/dg=0$ erfüllt ist. Letzteres bedeutet, daß die Konzentration dieses Clusters im hypothetischen Gleichgewichtsfall minimal ist. Die Konzentration dieses Clusters, der als kritischer Cluster bezeichnet wird, wird n_c genannt. Durch eine Reihe von mathematischen Näherungen^[28] ist man mit diesen Voraussetzungen in der Lage, Gl. (2.10) umzuformen. Man erhält dann endgültig die allgemein gültige Formel, nach der die Kondensationsrate durch den Strom von Monomeren auf den kritischen Cluster C_c , die Konzentration n_c des kritischen Clusters und durch den sogenannten Zeldovitch Faktor Z_c gegeben ist:

$$J = Z_c C_c n_c \tag{2.12}$$

Der Zeldovitch Faktor Z_c ist gegeben durch

$$Z_c = \left(\frac{\Delta\mu_c}{3\pi k T i_c^2} \right)^{1/2} \tag{2.13}$$

wobei i_c die Zahl von Monomeren im kritischen Cluster, T die Temperatur und k die Boltzmannkonstante bedeuten. Die Größe und Bedeutung von $\Delta\mu_c$ festzulegen, ist Aufgabe der Kondensationstheorien. In den folgenden Abschnitten wird diese Größe ausführlich diskutiert.

2.2 Die klassische Theorie

Zur Beschreibung der klassischen Theorie geht man am besten von der im letzten Abschnitt hergeleiteten Gleichung (2.12) aus. Der Zeldovitch Faktor ist relativ unabhängig davon, welche Substanz betrachtet wird, und was für experimentelle Bedingungen gewählt werden. Er liegt immer bei ca. $10^{-2} \dots 10^{-3}$. Er ist von Größen abhängig, deren Bedeutung erst klar wird, wenn die Konzentration des kritischen Clusters c_{ic} (c_{ic} entspricht dabei dem in Abschnitt 2.1 benutzten n_c) bestimmt wird. Er soll deshalb erst dann diskutiert werden. An dieser Stelle soll der Hinweis genügen, daß er nahezu konstant ist, und daß er relativ unwichtig ist für die Erklärung der Diskrepanz, die zwischen den Ergebnissen der existierenden Theorien und den experimentellen Beobachtungen existiert.

Der Strom C_g von Monomeren auf die Oberfläche einer Kugel ist gegeben durch

$$C_g = A_g \beta \quad (2.14)$$

wobei β der Fluß von Monomeren und A_g die Oberfläche der Kugel sind. Der Fluß von Monomeren in der Gasphase pro Fläche ist gegeben durch

$$\beta = p_1 / \sqrt{2\pi m_1 kT} \quad (2.15)$$

wobei p_1 der Druck und m_1 die Masse von einem Monomer ist. Die Oberfläche A_{ic} des kritischen Clusters, auf die dieser Strom trifft, ist durch

$$A_{ic} = 4\pi r_{ic}^2 \quad (2.16)$$

gegeben, wobei r_{ic} der Radius des kritischen Clusters ist.

Die Konzentration c_{ic} ist nicht die real vorhandene Konzentration an kritischen Clustern sondern die Konzentration, die es an kritischen Clustern gäbe, wenn die kritischen Cluster nicht durch den Kondensationsprozeß verbraucht würden, d.h. wenn eine hypothetische Gleichgewichtskonzentration vorliegen würde.

Um die Konzentration an kritischen Clustern auszurechnen, wurde von den früheren Autoren^[21, 23, 29] die Beziehung

$$c_{ic} = c_1 e^{-\Delta G_{ic}/kT} \quad (2.17)$$

zwischen der Konzentration an kritischen Clustern c_{ic} , der Konzentration von Monomeren c_1 und der freien Enthalpie für die Bildung des "kritischen Clusters" angenommen. Die Herleitung und damit die Bedeutung der in Gl. (2.17) auftretenden Größen ist in der älteren Literatur interessanterweise recht vage gehalten. Sowohl in den Arbeiten von Becker und Doering^[21] als auch in den Arbeiten von Volmer^[29] werden kinetische Betrachtungen herangezogen. Frenkel^[23] benutzte das Massenwirkungsgesetz zur Herleitung von Gl. (2.17). Da die Bestimmung der Konzentration von kritischen Clustern entscheidend für die Kondensationstheorie ist, und da sie insbesondere die Größe ist, in der sich die verschiedenen Theorien unterscheiden, wird die Formel, mit der man sie ausrechnen kann, im folgenden im Detail hergeleitet.

Dazu gehen wir von einem System aus, bei dem Druck und Temperatur konstant sind. Zusätzlich soll das System übersättigt sein, d.h. der äußere meßbare Druck p_0 , unter dem das System steht, ist größer als der Gleichgewichtsdampfdruck über der ebenen Flüssigkeit p_∞ . Das System ist geschlossen, d.h. es kann zwar Wärmeaustausch aber kein Massenaustausch mit der Umgebung stattfinden. Da das System instabil ist, ist es nicht erlaubt, anzunehmen, daß es sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Deshalb gehen wir von einem hypothetischen System aus, in dem es keine Cluster gibt, die aus mehr als i Monomeren aufgebaut sind. i wird dabei so gewählt, daß es größer als i_c , der Zahl der Monomere des kritischen Clusters, ist. Normalerweise bewegt sich der Wert von i_c zwischen 10 und 1000 Monomeren^[28].

Da sich das hypothetische System im thermodynamischen Gleichgewicht befinden soll, ist $dG=0$, wobei die freie Enthalpie G bei konstantem Druck und Temperatur nur eine Funktion der Stoffmengen N_1, N_2, \dots, N_i ist.

Nach dem Eulerschen Theorem ist G eine homogene Funktion ersten Grades in den Stoffmengen N_1, N_2, \dots, N_i , so daß wir für G schreiben können

$$G = \sum_i N_i \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{N_j \neq N_i} = \sum_i N_i \mu_i. \quad (2.18)$$

Es muß nun $dG=0$ für jede mögliche Reaktion erfüllt sein. Die Bedingung

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{N_j \neq N_i} = 0 \quad (2.19)$$

d.h., daß sich als einziges die Zahl eines i -mers ändert, während alle anderen Stoffmengen

konstant bleiben, ist für das geschlossene System nicht möglich. Man kann aber z.B. annehmen, daß sich die Zahl der i-mere auf Kosten der Monomere erhöht, während alle anderen Stoffmengen konstant bleiben:

$$\left(\frac{dG}{dN_i} \right)_{N_j \neq N_i, N_1} = 0. \quad (2.20)$$

Genauso wäre es auch möglich, daß sich die Zahl der i-mere auf Kosten von Monomeren und Dimeren verändert, so daß

$$\left(\frac{dG}{dN_i} \right)_{N_j \neq N_i, N_1, N_2} = 0 \quad (2.21)$$

erfüllt sein muß. Oder ganz allgemein: Änderungen der Zahl N_i unter der Annahme, daß sich alle Stoffmengen ändern können:

$$\frac{dG}{dN_i} = 0. \quad (2.22)$$

Gleichungen, bei denen sich nur 2 Stoffmengen verändern (z.B. Gl. (2.20)) sind am aussagekräftigsten. Wenn man G aus Gl. (2.18) in Gl. (2.20) einsetzt, erhält man:

$$\left(\frac{d \sum N_i \mu_i}{dN_i} \right)_{N_j \neq N_i, N_1} = \mu_1 \left(\frac{dN_1}{dN_i} \right)_{N_j \neq N_i, N_1} + \mu_i + N_1 \left(\frac{d\mu_1}{dN_i} \right)_{N_j \neq N_i, N_1} + N_1 \left(\frac{d\mu_i}{dN_i} \right)_{N_j \neq N_i, N_1} = 0 \quad (2.23)$$

Die beiden letzten Glieder heben sich nach der allgemein gültigen Gibbs-Duhem Gleichung auf, und es wird aus Gl. (2.23)

$$\mu_1 \left(\frac{dN_1}{dN_i} \right)_{N_j \neq N_i, N_1} + \mu_i = 0 \Leftrightarrow i\mu_1 = \mu_i \quad (2.24)$$

Wenn sich Monomere und i-mere wie ideale Gase verhalten, kann man

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_1^0 + kT \ln \frac{p_1}{p_0} \\ \mu_i &= \mu_i^0 + kT \ln \frac{p_i}{p_0} \end{aligned} \quad (2.25)$$

in Gl. (2.24) einsetzen und man erhält:

$$\left(\frac{p_i}{p_0} \right) / \left(\frac{p_1}{p_0} \right)^i = e^{-(\mu_i^0 - i\mu_1^0)/kT} \quad (2.26)$$

Gl. (2.26) ist nichts anderes als das Massenwirkungsgesetz (MWG). Die rechte Seite ist nur von T abhängig, nicht aber vom Druck p. Wenn angenommen wird, daß $p_1=p_0$ ist, wird aus

Gl. (2.26), da die Konzentrationen nach dem idealen Gasgesetz proportional zum Partialdruck sind,

$$c_i = c_0 e^{-(\mu_i^0 - i\mu_1^0)/kT} . \quad (2.27)$$

Um eine anschauliche Bedeutung von $\mu_i^0 - i\mu_1^0$ zu bekommen, greifen wir auf Gl. (2.18) zurück und stellen uns ein System vor, in dem es ausschließlich Monomere gibt. Das System steht unter einem Druck $p_1=p_0$ und die freie Enthalpie ergibt sich zu

$$G_1^0 = N_1 \mu_1^0 \quad (2.28)$$

Das zweite System, das wir uns vorstellen, enthält ausschließlich i-mere und steht unter dem gleichen Druck $p_i=p_0$. Die Zahl der i-mere sei dabei durch $N_i=N_1/i$ gegeben.

$$G_i^0 = \frac{N_1}{i} \mu_i^0 \quad (2.29)$$

Überführen wir das erste System in das zweite, ändert sich die freie Enthalpie also um

$$G_i^0 - G_1^0 = \frac{N_1}{i} (\mu_i^0 - i\mu_1^0) \quad (2.30)$$

oder

$$\mu_i^0 - i\mu_1^0 = \frac{G_i^0 - G_1^0}{N_i} \quad (2.31)$$

D.h. wir müssen die Differenz der freien Enthalpie der zwei hypothetischen Systeme durch die Zahl der i-mere teilen, um die Differenz der chemischen Potentiale und damit die Konzentration an i-meren zu ermitteln.

In der klassischen Theorie wird angenommen, daß die durchschnittliche freie Enthalpie eines i-mers, durch die freie Enthalpie von i Monomeren in der Flüssigkeit, die eine zusätzliche Oberflächenenergie haben, beschrieben werden kann;

$$\mu_i^0 = i\mu_{1,liq}^0 + 4\pi r_i^2 \sigma \quad (2.32)$$

$\mu_{1,liq}^0$ ist dabei das chemische Potential des Monomeren in der Flüssigkeit, r_i ist der Radius des i-mers und σ die Oberflächenspannung. Für das chemische Potential eines idealen Gases, (hier das Monomer) kann man schreiben:

$$\mu_1^0 = \mu_1(p_1 = p_\infty) + kT \ln \frac{p_0}{p_\infty} \quad (2.33)$$

Dabei ist p_∞ der Gleichgewichtsdampfdruck über einer Kugel, deren Radius gegen unendlich strebt, d.h. einer ebenen Flüssigkeitsoberfläche.

Und da beim Gleichgewichtsdampfdruck $\mu_{1,gas}^\infty = \mu_{1,liq}^\infty$ ist, und zusätzlich in sehr guter

Näherung das chemische Potential der Flüssigkeit unabhängig vom Druck ist, können wir schreiben:

$$\mu_1(p_1 = p_\infty) = \mu_{1,liq}^\infty \cong \mu_{1,liq}^0 \quad (2.34)$$

Einsetzen von Gl. (2.32), (2.33) und (2.34) in Gl. (2.27) liefert

$$c_i = c_0 e^{-[4\pi\sigma r_i^2 - ikT \ln\left(\frac{p_0}{p_\infty}\right)]/kT} \quad (2.35)$$

Damit ist die Konzentration der i-mere auf den Radius r_i und experimentell zugängliche Größen wie p_0 , p_∞ , T und σ zurückgeführt. Wenn das Volumen des Teilchens in der Flüssigkeit v_1 und im i-mer gleich bleibt, kann man den Radius des Clusters durch das Volumen v_1 ausdrücken

$$\frac{4}{3}\pi r_i^3 = i v_1 \quad (2.36)$$

Um den kritischen Cluster zu finden, wird ausgenutzt, daß die Konzentration des kritischen Clusters ein Minimum aufweist:

$$\frac{dc_i}{di} = 0 \quad (2.37)$$

Ersetzt man in Gl. (2.35) i gemäß Gl. (2.36) und setzt das Ergebnis in Gl. (2.37) ein, kommen wir zu folgender Bedingung für den kritischen Cluster:

$$r_{ic} = \frac{2\sigma v_1}{kT \ln \frac{p_0}{p_\infty}} \quad (2.38)$$

Ersetzt man i in Gl. (2.35) durch Gl. (2.36) und benutzt für den Radius Gl. (2.38), findet man, daß die Konzentration des kritischen Clusters durch

$$c_{ic} = c_0 e^{-\frac{4}{3}\pi\sigma r_{ic}^2/kT} \quad (2.39)$$

bestimmt ist. Durch den Vergleich von Gl. (2.27) und Gl. (2.39) ist die Differenz der chemischen Potentiale für den Zeldovitch Faktor in Gl. (2.13) bestimmt:

$$Z_{ic} = \left(\frac{4/3\pi r_{ic}^2 \sigma}{3\pi kT i_c^2} \right)^{1/2} \quad (2.40)$$

Damit sind alle Größen in Gl. (2.12) bestimmt. Der Zeldovitch Faktor Z_c durch Gl. (2.40) und (2.38), der Strom von Monomeren C_c durch Gl. (2.14), (2.15) und (2.16) und die Konzentration an kritischen Clustern durch Gl. (2.39) und (2.38). Die Kondensationsrate J ist durch die Oberflächenspannung σ , den Druck p_0 , unter dem das System steht, der Masse eines Monomers m_1 und das Volumen eines Monomers in der Flüssigkeit v_1 gegeben. Da die Zahl

der Monomere i_c im kritischen Cluster und der Radius r_{ic} des kritischen Clusters ebenfalls (siehe Gl. (2.36) bzw. Gl. (2.38)) durch diese makroskopisch meßbaren Werte gegeben sind, erhalten wir

$$J = \left(\frac{4\sigma r_{ic}^2}{9kT i_c^2} \right)^{1/2} * p_1 / \sqrt{2m_1 kT} * 4\pi r_{ic}^2 * c_0 e^{-\frac{4}{3}\pi\sigma r_{ic}^2 / kT} \quad (2.41)$$

oder etwas umgestellt und vereinfacht

$$J = \left(\frac{2\sigma}{m_1} \right)^{1/2} v_1 \left(\frac{p_1}{kT} \right)^2 e^{-\frac{4}{3}\pi\sigma r_{ic}^2 / kT} \quad (2.42)$$

Die klassische Theorie hat den Vorteil, daß sie die einfachste und anschaulichste Kondensationstheorie ist. Sie hat allerdings - wie andere Theorien übrigens auch - den Nachteil, daß die mit Gl. (2.42) berechneten Werte von J sehr große Abweichungen von experimentell bestimmten Daten zeigen. Je nach Substanz können Abweichungen bis zu einem Faktor 10^{10} zwischen theoretisch und experimentell ermittelten Werten auftreten. Gut hingegen werden durch die klassische Theorie die Abhängigkeit der Kondensationsrate von Änderungen des Druckes wiedergegeben.

Die wichtigste Näherung, die zur Herleitung von Gl. (2.42) gemacht wurde, ist die Kapillarnäherung, d.h. Gl. (2.32). Gibbs hat darauf hingewiesen, daß die Näherung in Gl. (2.32) um so besser wird, je größer der Cluster wird, und damit sollte auch die Berechnung der Kondensationsrate besser werden. Leider ist bei der klassischen Theorie, wie auch bei den anderen Theorien das nicht der Fall^[30]. Ein weiterer Nachteil der klassischen Theorie ist, daß sie dem Massenwirkungsgesetz widerspricht, wie Reiss^[31] gezeigt hat.

Nach dem MWG (siehe Gl. (2.26)) erwarten wir, daß $p_i/(p_1)^i = \text{const}$. Für ein bestimmtes i erhalten wir aus Gl. (2.35) allerdings:

$$c_i \propto c_0 e^{ikT \ln\left(\frac{p_0}{p_\infty}\right) / kT} \propto c_0 \left(\frac{p_0}{p_\infty} \right)^i \Leftrightarrow \frac{p_i}{(p_1)^{i+1}} = \text{const} \quad (2.43),$$

da die Konzentrationen proportional zu den Drücken sind und $p_0 \cong p_1$ ist.

Der Widerspruch liegt darin begründet, daß die Kapillarnäherung nicht die Änderung der Entropie berücksichtigt, wenn ein i-mer aus der Flüssigkeit herausgeschnitten wird und in die Gasphase gebracht wird, oder alternativ daran, daß angenommen wird, daß sich das System wie ein Gemisch idealer Gase verhalten soll. Für ein ideales Gas muß allerdings Gl. (2.25) gelten, d.h. das chemische Potential des i-mers muß vom Partialdruck des i-mers abhängen. Dies ist bei Gl. (2.32) - der fundamentalen Annahme in der klassischen Theorie - nicht der

Fall. Dadurch ergibt sich der Widerspruch zum MWG.

Von diesen Kritikpunkten abgesehen, ist die klassische Theorie in der Lage, den Begriff der Metastabilität zu erklären. Dazu betrachten wir ein System, das nur ganz wenig übersättigt ist. Dadurch wird der Radius des kritischen Clusters beliebig groß und die Konzentration des kritischen Clusters und damit die Kondensationsrate sehr klein, z.B. ein Ereignis pro Zeitalter des Alls. Dann kann man dieses System metastabil nennen, da die Wahrscheinlichkeit extrem klein ist, daß es zu einer Phasenumwandlung innerhalb eines Tages kommt. Man kann es jedoch nur willkürlich von dem instabilen System, in dem es eine hohe Übersättigung und damit eine hohe Kondensationsrate von z.B. $J=10^{10} \text{s}^{-1} \text{cm}^{-3}$ gibt, unterscheiden. Da die Kondensationsrate kontinuierlich mit der Übersättigung steigt, ist jede Abgrenzung des metastabilen Zustandes von dem instabilen Zustand willkürlich.

Man kann das Gebiet der Metastabilität von dem Gebiet der Instabilität nur qualitativ abzugrenzen, indem man als ungefähres Maß die freie Enthalpie des kritischen Clusters betrachtet. Oder man nimmt die Kondensationsrate und damit die Wahrscheinlichkeit für eine Phasenumwandlung als Kriterium für die Metastabilität, wenn man diesen Begriff denn überhaupt verwenden will. Was hingegen nicht richtig ist, ist ein Satz, der ab und zu in der Literatur auftaucht: "Der kritische Cluster ist instabil/metastabil".

Von Stabilität, Entropie, Temperatur, etc. kann man nur bei großen Systemen sprechen, nicht bei einem einzelnen Teilchen. Dabei heißt "groß", daß das Produkt aus "beobachteten Teilchen in dem System" multipliziert mit dem "Beobachtungszeitraum" groß sein muß.

In den Expansionskammerexperimenten^[32] wird dies erreicht, indem man sehr hohe Kondensationsraten von z.B. $J=10^9 \text{s}^{-1} \text{cm}^{-3}$ in einem Volumen von 10^3cm^3 einstellt, weil man nur einen kurzen Beobachtungszeitraum von wenigen Millisekunden hat.

In der Diffusionsnebelkammer^[33] kann man nicht so hohe Kondensationsraten messen, da dadurch die Konzentration von Monomeren schneller verbraucht würde, als durch Diffusion in den Kondensationsraum ausgeglichen werden kann. Da zudem der Kondensationsraum erheblich kleiner ist, muß man über eine längere Zeit von bis zu mehreren Minuten messen.

Der kritische Cluster hat nur die besondere Eigenschaft, daß die Konzentration im hypothetischen thermodynamischen Gleichgewicht minimal sein muß. Es taucht zwar hin und wieder das Bild auf, daß der kritische Cluster die gleiche Wahrscheinlichkeit hat, von einem Monomer getroffen zu werden wie die Wahrscheinlichkeit, daß ein Monomer aus ihm verdampft. Es muß allerdings betont werden, daß diese Aussage nicht erlaubt ist. Wie leicht ersichtlich ist, ist die Wahrscheinlichkeit proportional zu den Flüssen C und E, die in

Abschnitt 2.1 beschrieben worden sind. Daraus folgt für den Fall, daß das System im hypothetischen Gleichgewicht ist, daß sich die Teilchenzahl eines beliebigen i-mers nicht mit der Zeit verändern darf, es muß also I_g gleich null sein. Deshalb muß nach Gl. (2.2) gelten

$$C_{g-1}n_{g-1} = E_g n_g \text{ bzw. } C_g n_g = E_{g+1} n_{g+1} \quad (2.44)$$

Daraus läßt sich jedoch zusätzlich mit der Bedingung, daß die Konzentration des kritischen Clusters minimal ist ($n_c < n_g$), nicht $E_g = C_g$ ableiten.

Auch das hin und wieder auftauchende Bild, daß sich aus der Kelvin-Gleichung (2.38) für kleine Tröpfchen oder Cluster ein Dampfdruck angeben läßt, ist nicht richtig. Ein einzelner, ganz bestimmter Cluster befindet sich in der Gasphase nicht im Gleichgewicht mit z.B. den Monomeren. Entweder er zerfällt oder er wächst. Es läßt sich lediglich für jeden i-mer eine Gleichgewichtskonzentration angeben. Bei einem festgelegten Druck gibt es alle möglichen Cluster, und die Kelvin-Gleichung besagt nichts anderes, als daß es innerhalb des Modells der klassischen Theorie in einem übersättigten Dampf einen Cluster gibt, dessen Konzentration minimal ist.

2.3 Die Lothe-Pound Theorie

Die Lothe Pound^[25] Theorie setzt bei Gl. (2.32), der sogenannten Kapillarnäherung an. Schon Gibbs hat darauf hingewiesen, daß man die Anwendung von Gl. (2.32) auf große Cluster beschränken sollte. Cluster hingegen haben neben dem Energieterm von $4\pi r^2 \sigma$ noch einen Entropieterm Δs , der sie von der gleichen Zahl von Monomeren in der Flüssigkeit unterscheidet:

$$\mu_i^0 = i\mu_{1,liq}^0 + 4\pi\sigma r_i^2 + T\Delta s_i \quad (2.45)$$

Der Term Δs_i berücksichtigt dabei, daß der Cluster in der Gasphase sowohl eine Translations-, als auch Rotationsbewegung ausführen kann. Um die Entropiebeiträge zu bestimmen, geht man von einer Definition des chemischen Potentials

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j \neq N_i} \quad (2.46)$$

aus. Die freie Energie A ist dabei wie folgt mit der Systemzustandssumme Z verknüpft:

$$A = -kT \ln Z \quad (2.47)$$

Verhalten sich die i Komponenten des Systems wie ein Gemisch idealer Gase, ist

$$Z = \prod_i Z_i \quad (2.48)$$

und

$$Z_i = \frac{1}{N_i!} z_i^{N_i} \quad (2.49)$$

Einsetzen von Gl. (2.47)-(2.49) in Gl. (2.46) liefert

$$\mu_i = -kT \ln \frac{z_i}{N_i} \quad (2.50)$$

Das heißt, um die Kondensationsrate auszurechnen, braucht man die Konzentration an kritischen Clustern. Dafür muß das chemische Potential μ_i und damit die Molekülzustandssumme z_i bekannt sein. Die Molekülzustandssumme kann nur relativ zu einem beliebig gewählten Energienullpunkt angegeben werden. Wählen wir das Monomer in der Flüssigkeit als Referenz, setzt sich die Molekülzustandssumme aus den Beträgen der Translation, Rotation und der Oberflächenenergie wie folgt zusammen,

$$z_i = z_{i,trans} z_{i,rot} z_{i,energie} \quad (2.51)$$

Dabei wurde angenommen, daß sich die Zustandssumme der Schwingungen nicht verändert, wenn der Cluster aus der Flüssigkeit herausgeschnitten wird. Für die Zustandssumme der Translation gilt, da ein ideales Verhalten der Gase vorausgesetzt wurde,

$$z_{i,trans} = \frac{V}{h^3} (2\pi m_i kT)^{3/2} \quad (2.52)$$

Wenn sich die Masse des Clusters wie bei einer Kugel mit homogener Dichte verteilt, ist die Zustandssumme der Rotation durch

$$z_{i,rot} = \pi^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 I kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.53)$$

gegeben, wobei das Trägheitsmoment I durch

$$I = \frac{2}{5} m_i r_i^2 \quad (2.54)$$

bestimmt ist. Die innere Energie eines Clusters ist um den Oberflächenbeitrag $4\pi\sigma r^2$ größer als die Energie einer gleichen Zahl von Monomeren in der Flüssigkeit. Damit ist

$$z_{i,energie} = \exp(-4\pi\sigma r^2 / kT) \quad (2.55)$$

Einsetzen von Gl. (2.52)-(2.55) in (2.51) liefert

$$z_i = C V i^4 \exp(-4\pi\sigma r^2 / kT) \quad (2.56)$$

wobei C durch m_1 , T, h und k bestimmt ist. Damit ist das chemische Potential des i-mers

bestimmt. Einsetzen von Gl. (2.56) in Gl. (2.50) liefert

$$\mu_i = 4\pi\sigma r^2 - kT \ln\left(\frac{C_i^4}{c_i}\right) \quad (2.57)$$

Jetzt kann man die Konzentration an i-meren ausrechnen, indem man Gl. (2.57) und (2.33) in (2.27) einsetzt:

$$c_i = c_0 \exp\left(-\left(4\pi\sigma r^2 / kT - i \ln\left(\frac{p_0}{p_\infty}\right)\right)\right) \frac{C_i^4}{c_0} \quad (2.58)$$

Um den kritischen Cluster zu finden, wird die Konzentration der i-mere nach der Teilchenzahl differenziert und die Ableitung gleich null gesetzt. Da der Term C_i^4/c_0 im Vergleich mit dem exponentiellen Term nur eine sich langsam verändernde Funktion von i ist, gilt in guter Näherung das mit Hilfe der klassischen Theorie abgeleitete Ergebnis (der Gl. (2.38)) für den Radius des kritischen Clusters. Die Kondensationsrate wird erhalten, indem Gl. (2.14), (2.15), (2.16), (2.38), (2.40) und (2.58) in Gl. (2.12) eingesetzt wird.

2.4 Die phänomenologischen Theorien

Bei manchen Substanzen beschreibt die LP-Theorie die experimentell gemessenen Kondensationsraten nur unzureichend. Eine Verbesserung dieser Situation wäre möglich, wenn unabhängig erhaltene experimentelle Informationen über den übersättigten Dampf oder über den Aufbau des kritischen Keims vorlägen. Wünschenswert wäre z.B. eine unabhängige Messung des chemischen Potentials oder der inneren Energie oder gar der Entropie des i-meren. Dies ist allerdings schwierig, da z.B. für spektroskopische Untersuchungen der i-mere die Konzentration an i-meren im übersättigten Dampf für $i > 3$ normalerweise viel zu klein ist. In Clusterstrahlexperimenten^[34, 35] hingegen kann man zwar i-mere in dem für die Kondensation interessanten Größenbereich beobachten und Eigenschaften messen, allerdings liegen die i-mere hier weder im thermischen noch im thermodynamischen Gleichgewicht vor. Dillmann und Meier^[26] schlugen deshalb vor, bekannte Größen, die das reale Verhalten von Gasen beschreiben, mit in die Berechnung der Konzentration der i-mere einzubeziehen. Sie benutzten im wesentlichen Meßdaten für den zweiten Virialkoeffizienten und für die kritischen Daten T_c , p_c und ρ_c des Dampf-Flüssigkeit-Phasenübergangs.

Dazu sind Dillmann und Meier^[26] von Gl. (2.58) ausgegangen, die man in folgende Form schreiben kann:

$$c_i = \exp\left(-[1]\frac{4\pi\sigma}{kT}r^2 - [-4]\ln i + \ln[C] + i \ln \frac{p_0}{p_\infty}\right) \quad (2.59)$$

In dieser Gl. können einige Konstanten mit der Oberflächenspannung zu einer neuen Größe Θ zusammengefaßt werden. Zusätzlich haben Dillmann und Meier^[26] die anderen Größen in den eckigen Klammern von Gl. (2.59) durch Parameter κ_i , τ und q_0 , die noch zu bestimmen sind, ersetzt. Daraus folgt dann der Ansatz:

$$c_i = \exp\left(-\kappa_i \Theta i^{2/3} - \tau \ln i + \ln q_0 + i \ln(p_0 / p_\infty)\right) \quad (2.60)$$

Zur Bestimmung der Parameter aus den Virialkoeffizienten wird angenommen, daß der Druck des Gases sich aus dem eines Gasgemisches mit Monomeren, Dimeren, ... , i-meren, die der idealen Gasgleichung gehorchen, das heißt durch

$$p_i V = n_i kT \quad \text{bzw.} \quad c_i = p_i / kT \quad (2.61)$$

beschrieben werden können, zusammensetzt. Die Teilchenzahldichte ρ ergibt sich dann zu

$$\rho = \frac{1}{V} \sum_i n_i \quad (2.62)$$

Der Dampfdruck p_0 setzt sich nach dem Dalton'schen Gesetz, welches die Gültigkeit von Gl. (2.61) voraussetzt, additiv aus den Drücken der einzelnen i-meren zusammen

$$p = \sum_i p_i \quad (2.63)$$

Die Abweichung vom idealen Gasverhalten des kondensierenden Dampfes beschreiben Dillmann und Meier also durch das chemische Gleichgewicht zwischen Monomeren, Dimeren, ... i-meren.

Eine zusätzliche Bedingung für die Bestimmung der obigen Parameter ergibt sich aus der Tatsache, daß am kritischen Punkt die Oberflächenspannung zwischen Dampf und Flüssigkeit definitionsgemäß verschwindet. Außerdem wird $p_0 = p_\infty$, wodurch Gl. (2.60) erheblich vereinfacht werden kann:

$$c_i^{krit} = i^{-\tau} q_0 \quad (2.64)$$

Setzt man jetzt Gl. (2.64) unter Zuhilfenahme von Gl. (2.61) in Gl. (2.62) ein, wird die folgende Gleichung für die Teilchenzahldichte ρ am kritischen Punkt erhalten, wenn q_0 und τ im gesamten betrachteten Dampfdruckgebiet als konstant angenommen werden,

$$\rho^{krit} = q_0 \zeta(\tau - 1) \quad (2.65)$$

wobei $\zeta(x) = \sum_i i^{-x}$ die Riemannsche Zeta Funktion ist. Das gleiche Verfahren kann man statt für Gl. (2.62) auch für Gl. (2.63) durchführen, wodurch man den Druck am kritischen Punkt

erhält:

$$p^{krit} = q_0 kT^{krit} \xi(\tau) \quad (2.66)$$

Nachdem dadurch τ und q_0 bestimmt sind, fehlt noch die Bestimmung der Parameter κ_i , um die Konzentration der i -mere gemäß Gl. (2.60) ausrechnen zu können. Wird der Virialansatz in der Form

$$\frac{p}{\rho} = kT + Bp + Cp^2 + \dots \quad (2.67)$$

geschrieben, kann der Virialkoeffizient B auf eine Reaktion von Monomeren zu Dimeren zurückgeführt werden. Das heißt, in Gl. (2.60) sind die Konzentrationen c_1 und c_2 nur noch eine Funktion von κ_1 und κ_2 . Diese werden jetzt so gewählt, daß Gl. (2.67) erfüllt wird. Dann kann κ_i als Polynom von $i^{-1/3}$ dargestellt werden:

$$\kappa_i = 1(i^{-1/3})^0 + \alpha_1(i^{-1/3})^1 + \alpha_2(i^{-1/3})^2 \quad (2.68)$$

wobei die 1 im ersten Term berücksichtigt, daß für $i \rightarrow \infty$ die Energie $\kappa_i \Theta i^{2/3}$ gegen $4\pi\sigma r_i^2/kT$ streben muß. Da man κ_i für $i=1$ und $i=2$ durch den Virialkoeffizienten kennt, können so jetzt α_1 und α_2 bestimmt werden. Dadurch sind die κ_i bestimmt und damit die Konzentrationen c_i für alle i bekannt.

Es gab eine Reihe von Einwänden^[36] gegen die Theorie von Dillmann und Meier und auch geringfügige Verbesserungsvorschläge. Diese führen zwar nach Meinung des Autors dieser Arbeit zu interessanten theoretischen Ansätzen, sie haben aber alle den Nachteil, daß die Eingabedaten, d.h. die kritischen Daten und der Virialkoeffizient, nicht günstig gewählt sind.

Allen Ansätzen ist mit dem DM-Ansatz gemeinsam, daß am kritischen Punkt der Druck durch die Konzentrationen der i -mere (siehe Gl. (2.64)) gegeben ist. Zusätzlich wird angenommen, daß sich die i -mere wie ein ideales Gasgemisch verhalten, obwohl am kritischen Punkt bereits ca. 1/3 des Gesamtvolumens von i -meren eingenommen wird. Gl. (2.64) erfüllt ebensowenig wie Gl. (2.60) das MWG. Dies sollte aber der Fall sein, da angenommen worden ist, daß es sich bei dem Dampf um eine Mischung idealer Gase handelt.

Wenn die Oberflächenspannung mit der Bindungsenergie eines i -mers korreliert, wird nach den Vorstellungen von DM die Bindungsenergie eines i -mers am kritischen Punkt gleich null. Damit stellt sich die Frage, wieso es dann noch ein i -mer ist, oder wie man die verschiedenen i -mere unterscheiden kann.

Des weiteren wird in der DM-Theorie ein Wert von $\tau \approx 2.2$ erhalten, während man nach der LP-Theorie einen Wert von $\tau = -4$ erhält. Der Wert von τ bestimmt, wie sich die Entropie eines

i -mers als Funktion der Zahl der Monomere im Cluster verhält. Gemäß Gl. (2.52) ist die Zustandssumme der Translation über die Masse m_i eine Funktion der Clustergröße: $z_{i,\text{trans}} \propto i^{3/2}$. Und durch das Trägheitsmoment, welches in die Zustandssumme der Rotation eingeht (siehe Gl. (2.53) und Gl. (2.54)), wird $z_{i,\text{rot}} \propto i^{5/2}$. Dadurch findet man in der LP-Theorie den Wert von $\tau = -(3/2 + 5/2) = -4$. Das bedeutet, daß man nach der statistischen Thermodynamik erwartet, daß, wenn man die Entropie von zwei Clustern vergleicht, derjenige Cluster die größere Entropie hat, der aus mehr Monomeren aufgebaut ist.

Daß man in der DM-Theorie nicht exakt den Betrag von 4 erhält, ist einsehbar, allerdings erwartet man, daß das ideale Verhalten, daß mit der LP-Theorie beschrieben wird, wenigstens qualitativ richtig ist, und man in einer phänomenologischen Theorie ein negatives Vorzeichen für τ erhält. Dies ist bei der DM-Theorie aber nicht der Fall. In einer Arbeit^[37] über die DM-Theorie wird zumindest die Möglichkeit eingeräumt, daß τ auch negativ werden kann.

Wenn man die Größenabhängigkeit der Oberflächenspannung, der inneren Energie oder der Bindungsenergie beschreiben will, ist es sicherlich eine grobe Näherung, den makroskopischen Wert für die Oberflächenspannung zu benutzen. Ob es jedoch eine Verbesserung darstellt, wenn man die Oberflächenspannung für das Monomere und das Dimere bestimmt und dies nicht aus der Verdampfungsenergie oder der aus spektroskopischen Messungen erhaltenen Bindungsenergie sondern aus dem Virialkoeffizienten, ist fraglich. Dazu wird im späteren Teil noch eine Abschätzung an einem Beispiel gegeben.

Die Theorie von Dillmann und Meier macht einen Vorschlag für die Größenabhängigkeit der Oberflächenspannung. Ob es berechtigt ist, diese allein aus dem Virialkoeffizienten herzuleiten, wird anhand des eben erwähnten Beispiels noch diskutiert.

Ein Fehler, der in der DM-Theorie gemacht wird, ist, daß Gl. (2.60) aus dem chemischen Potential des Dampfes hergeleitet wurde, wodurch der Term $\ln(p_0/p_\infty)$ erhalten wird. Es gibt jedoch kein chemisches Potential des Dampfes sondern nur ein chemisches Potential der Monomere, Dimere, ... i -mere. Des weiteren ist Gl. (2.60), der LP-Ansatz für die Konzentration der i -mere, aus dem Massenwirkungsgesetz mit der Annahme hergeleitet worden, daß der Dampfdruck klein ist (bei üblichen Kondensationsexperimenten liegt der Druck im Bereich von ca. 10^4 Pa, so daß dies gerechtfertigt ist), so daß keine Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt werden müssen und der Partialdruck des Monomeren ungefähr gleich dem Gesamtdampfdruck ist. Die Gl. (2.60) ist jedoch der Ausgangspunkt der DM-Theorie und wird bis zum kritischen Punkt benutzt. Letzteres ist sicherlich gewagt.

3. Die induzierten Kondensationen

Die in Kapitel 2 beschriebenen theoretischen Ansätze bezogen sich im wesentlichen auf die homogene Kondensation eines reinen Ein-Komponenten-Systems. Daneben muß natürlich auch der realistischere Fall, daß der kondensierende Dampf eine zweite Komponente in unterschiedlicher Konzentration enthält, behandelt werden. Der Effekt, den die zweite Substanz für den Kondensationsprozeß hat, kann dabei sehr unterschiedlich sein. Er soll im folgenden qualitativ in drei Klassen eingeteilt werden. Der Einfluß hängt von der Art der jeweiligen Substanz ab, die kondensiert. Als Beispiel soll übersättigter Wasserdampf betrachtet werden.

In die erste Klasse gehören die inerten Substanzen, die keinen oder besser keinen nennenswerten Einfluß auf die Kondensationsrate haben. In diese Klasse gehören z.B. die Edelgase, Stickstoff, Sauerstoff, etc. Die Wechselwirkung zwischen Wasser und den Substanzen dieser Klasse ist - wie man unter anderem auch an der beschränkten Löslichkeit dieser Substanzen in Wasser beobachten kann - klein.

Zur zweiten Klasse gehören beispielsweise Alkohole, deuteriertes Wasser oder polar aufgebaute Gase wie NO_2 und SO_2 . Der Einfluß auf die Kondensationsrate ist deutlich. Dabei muß allerdings die zweite Komponente auch in größerer Konzentration vorhanden sein. Die Löslichkeit dieser Substanzen in Wasser ist groß, oder es besteht sogar häufig volle Mischbarkeit. Zur Beschreibung der Kondensationsrate solcher Systeme hat Reiss^[38] eine Theorie aufgestellt, die eine Erweiterung der klassischen Theorie ist. Sie benutzt als wesentliche Größe eine vom Mischungsverhältnis der beiden Substanzen abhängige Oberflächenspannung.

Die dritte Klasse ist die, bei der schon sehr kleine Konzentrationen der zweiten Komponente einen größeren Einfluß auf die Kondensationsrate ausüben. Hierzu gehören als zweite Komponente Ionen, Radikale oder Substanzen wie H_2SO_4 , HNO_3 , etc. Mit der zweiten in großer Konzentration vorliegenden Komponente d.h. Wasser, findet eine heftige Reaktion statt. Diese Gruppe, bei der die Kondensationsrate durch ein Agens bestimmt wird, soll im Folgenden ausführlicher diskutiert werden. Eine elegante Möglichkeit, Experimente mit Systemen der dritten Klasse durchzuführen, ist, das Agens durch Einstrahlung von Licht in ein Volumenelement des kondensierenden Dampfes bei übersättigten Bedingungen zu erzeugen. Dabei werden langlebige angeregte Zustände der Gasatome bzw. -moleküle erzeugt.

Bevor der Einfluß solcher spezifischer Agenzien auf die in Diffusionsnebelkammern

gemessene Kondensationsrate beschrieben wird, soll zunächst ein mit der durch Lichuanregung induzierten Kondensation verbundener Effekt diskutiert werden. Bei diesem Effekt handelt es sich um die Beobachtung, daß zwischen dem Zeitpunkt des ersten Einwirkens des Lichtes (Anschalten der Lampe) und dem Auftreten der durch Licht induzierten Kondensation eine Zeitverzögerung auftritt. Auch wenn man das Licht ausschaltet, hält durch diesen Effekt die Kondensation noch eine Zeitlang an.

3.1 Die Zeitverzögerung

Diese Zeitverzögerung hängt mit dem Aufbau - der zur Beobachtung der Kondensation benutzten speziellen experimentellen Anordnung - der Diffusionsnebelkammer zusammen. Aus diesem Grund soll das Prinzip dieser ausführlich in der Literatur^[39-41] beschriebenen Methode kurz erläutert werden.

Die zu untersuchende Flüssigkeit und ein Inertgas, z.B. Helium, befinden sich in einer Kammer. Die Temperatur des Bodens, der von der Flüssigkeit bedeckt wird, ist größer als die des Deckels, d.h. $T_{\text{Boden}} > T_{\text{Deckel}}$. Zusätzlich wird die Höhe der Kammer klein gegenüber dem Durchmesser der Kammer gewählt, so daß die seitlich begrenzenden Wände einen vernachlässigbar kleinen Einfluß auf das im Inneren der Kammer stattfindende Kondensationsgeschehen haben. Diese Kondensation wird folgendermaßen bewirkt. Die Flüssigkeit verdampft am Boden, der Dampf diffundiert nach oben und schlägt sich am Ort der niedrigsten Temperatur, am Deckel, nieder. Um Konvektion zu verhindern, wird das Inertgas Helium zugesetzt. Berechnet man den Partialdruck des Dampfes und die Temperatur in der Kammer als Funktion der Kammerhöhe, findet man, daß es in der Kammer zu einer Übersättigung kommt. Die größte Übersättigung wird üblicherweise - etwas abhängig von den jeweiligen Bedingungen - dicht unterhalb des Deckels in der sogenannten Kondensationszone gefunden. Hier bilden sich Tröpfchen von beobachtbarer Größe, die nach unten auf den Boden der Kondensationskammer fallen und eine Kondensationsrate pro Zeit und Fläche ($\text{s}^{-1}\text{cm}^{-2}$) ergeben.

Wird in die Kondensationszone Licht eingestrahlt, so beobachtet man bei Substanzen, bei denen die Erscheinung der lichtinduzierten Kondensation auftritt, daß sich die Kondensationsrate nicht sofort verändert. Erst mit einer Verzögerung von mitunter mehreren Sekunden, kann die erhöhte Kondensationsrate festgestellt werden.

Diese Verzögerung kann durch mehrere Effekte bewirkt werden. Erstens ist es prinzipiell möglich, daß sich die Temperatur oder der Druck in der Kondensationszone durch das Einstrahlen von Licht verändern. Dieser Einfluß wurde am Beispiel der lichtinduzierten Kondensation von Quecksilber ausführlich behandelt^[42]. Das Ergebnis ist, daß sowohl die Temperatur als auch der Druck nahezu unbeeinflußt durch das eingestrahlte Licht sind und quasi konstant bleiben.

Daraus kann geschlossen werden, daß im Falle des übersättigten Quecksilberdampfes das eingestrahlte Licht dazu führt, daß Agenzien, die die Kondensation beeinflussen, entstehen. Durch diese Agenzien werden kritische Cluster erzeugt. Diese wachsen dann solange in der Kondensationszone, bis sie groß genug sind, um nach unten zu fallen. Während sie fallen, wachsen sie weiter und werden dann schließlich detektiert.

Wie weiter unten gezeigt wird, ist der Vorgang, der zur Bildung von kritischen Clustern führt, sehr komplex, und es ist nur mit Hilfe von groben Vereinfachungen möglich, ihn theoretisch zu erfassen. Glücklicherweise ist die Kenntnis des genauen Mechanismus der Bildung des kritischen Keims für die Behandlung des Problems der Zeitverzögerung nicht notwendig, da experimentelle Untersuchungen in Expansionskammern^[32] ergeben haben, daß die für die Bildung von kritischen Clustern erforderliche Zeit kurz ist, im Vergleich zur hier diskutierten Zeitverzögerung. In diesen Experimenten wird nur für eine Zeit von wenigen Millisekunden eine Übersättigung erzeugt. Diese Zeit ist bei weitem ausreichend, um kritische und überkritische Cluster zu erzeugen, die Kondensation verursachen. Der einzige Vorgang, der damit für die in Diffusionsnebelkammern beobachtete Zeitverzögerung, die - wie weiter oben erwähnt - mehrere Sekunden betragen kann, in Frage kommt, ist das Wachsen des kritischen Clusters zum makroskopisch sichtbaren Tröpfchen.

Dazu kann man folgende Betrachtungen anstellen: Unter den üblichen in der Literatur^[43, 44] beschriebenen experimentellen Bedingungen sorgt das Inertgas dafür, daß die mittlere freie Weglänge der Dampfmonomere so klein ist, daß der Vorgang, mit dem die Monomere auf den kritischen Cluster auftreffen, diffusionskontrolliert wird. Die Zahl der Monomere i , die pro Zeiteinheit auf den Cluster treffen, ist dann durch

$$di/dt = 4\pi\alpha Dc_1R \quad (3.1)$$

gegeben. Dabei ist D der binäre Diffusionskoeffizient, R der Radius des Clusters und c_1 die Konzentration der Monomere in der Gasphase. Der Kondensationskoeffizient α berücksichtigt dabei, daß nicht jedes Monomer, das auf den Cluster auftrifft, dort bleibt und daß zusätzlich auch Monomere von dem Cluster verdampfen können. Der Kondensationskoeffizient hängt

vom Radius R ab und ist immer kleiner als 1. Im Fall α gleich 1 bleibt jedes Monomer auf dem Cluster und kein Monomer verdampft, d.h. die Geschwindigkeit, mit der der Cluster wächst, ist maximal.

Durch die auf den Cluster auftreffenden und dort bleibenden Monomere verändert sich der Radius des Clusters mit der Zeit:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{dR}{di} \frac{di}{dt} = \left(\frac{di}{dR} \right)^{-1} \frac{di}{dt} \quad (3.2)$$

Man erhält, wenn man die Beziehung zwischen der Anzahl von Monomeren i , dem Radius des Clusters R und dem Volumen eines Monomers in der Flüssigkeit v_1 nimmt,

$$i v_1 = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (3.3)$$

eine Gleichung, aus der di/dR bestimmt werden kann. Dadurch erhält man eine Gleichung, die das Gleiche wie Gl. (3.1) besagt. Sie hat eine Form, in der statt der Zahl der Monomere im Cluster i der Radius R als Funktion der Zeit dargestellt wird

$$\frac{dR}{dt} = \frac{v_1 \alpha D c_1}{R} \quad (3.4)$$

Trennen der Variablen und Integration vom Radius r^* des kritischen Clusters bis zum Radius r_{beob} des beobachteten, makroskopischen Tröpfchen liefert

$$\tau = \frac{1}{\alpha D c v_1} \int_{r^*}^{r_{beob}} R dR = \frac{r_{beob}^2 - r^{*2}}{2 \alpha D c_1 v_1} \quad (3.5)$$

Da der Radius des beobachteten Tröpfchen r_{beob} sehr viel größer als der Radius des kritischen Clusters r^* ist, kann r^{*2} in Gl. (3.5) vernachlässigt werden. Mit typischen Werten bei der Kondensation von Quecksilber^[45] von $D=0.5 \text{ cm}^2/\text{s}$, $c_1=1.6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $v_1=1.73 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$ sowie $r_{beob}=5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ und der Annahme, daß der Kondensationskoeffizient α gleich eins ist, erhält man für die Wachstumszeit $\tau=7 \text{ s}$.

Das ist die Zeit, die man mindestens braucht, um den Cluster zum sichtbaren Tröpfchen wachsen zu lassen. Da α immer kleiner als eins ist, wird die real zu beobachtende Zeit etwas länger sein. Wie anhand von Gl. (3.5) zu sehen ist, hängt die Zeit entscheidend von der Größe des Tröpfchens ab. Das heißt, die letzten Wachstumsschritte bestimmen die Zeitverzögerung. Oder um dies an einem Beispiel zu erklären, die Zeit, die das Tröpfchen braucht, um von z.B. $R=10^{-3} \text{ cm}$ bis $R=10^{-2} \text{ cm}$ zu wachsen, macht ca. 99% der Zeitverzögerung aus. Das wiederum bedeutet, daß der makroskopische Wert für den Kondensationskoeffizienten α genommen werden kann.

Experimentell wurde noch festgestellt, daß τ proportional zum Gesamtdruck - d.h. dem Dampfdruck der kondensierenden Substanz und dem Heliumdruck- in der Kammer ist^[46]. Um dies zu verstehen, benutzen wir für den Diffusionskoeffizienten die Chapman-Enskog Gleichung für ein binäres Gasgemisch, in dem sich die Moleküle A und B befinden:

$$D = \frac{3}{32(c_A + c_B)\sigma_{AB}} \left[\frac{8kT}{\pi} \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right) \right]^{1/2} \quad (3.6)$$

Dabei bezeichnet c die Konzentration, m die Masse und σ den Hartkugeldurchmesser für eine Kollision zwischen den Molekülen A und B. Interessanterweise ist der Diffusionskoeffizient hauptsächlich durch die leichtere Molekülsorte bestimmt. Dadurch, daß nach Gl. (3.5) die Zeitverzögerung proportional zum Diffusionskoeffizienten ist, und nach Gl. (3.6) der Diffusionskoeffizient proportional zur gesamten Konzentration und damit zum Gesamtdruck ist, erhalten wir mit

$$\tau \propto 1/D \propto (c_A + c_B) \quad (3.7)$$

die richtige Abhängigkeit der Zeitverzögerung vom Gesamtdruck in der Kammer.

In Gl. (3.5) sind zwei Größen experimentell nur schwer zugänglich: das Quadrat des Radius des Tröpfchens r_{beob}^2 und der Kondensationskoeffizient α . In der Diffusionsnebelkammer ist eine Aussage über die r_{beob}^2 aus der experimentellen Beobachtung des Weges und der Zeit, mit der die Tröpfchen nach unten fallen, nur schwer zugänglich, da der Massenstrom vom Boden zum Deckel zu phoretischen Effekten führt, d.h. die Tröpfchen können mit nach oben gerissen werden. Außerdem muß der Einfluß des Inertgases und der Schwerkraft berücksichtigt werden.

Ähnlich schwierig gestaltet sich die Bestimmung des Kondensationskoeffizienten α . Ein Vergleich von unterschiedlichen Arten der induzierten Kondensation kann für eine genauere Bestimmung von α nicht eingesetzt werden. Wenn z.B. ein geladenes Tröpfchen mit einem ungeladenen verglichen wird, kann sich die Bindungsenergie nur um einige Elektronenvolt unterscheiden. Ein Tröpfchen besteht aus ca. 10^{14} Monomeren und damit ist der Unterschied in der Bindungsenergie ca. 10^{-14} eV. Vergleicht man diese Energie mit der kinetischen Energie in der Gasphase, die bei ca. 30 meV liegt, oder der Bindungsenergie in der Flüssigkeit, die bei einigen Zehntel eV liegt, sieht man, daß der Einfluß der Ionisierung auf die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen, das den Cluster erreicht, auch dort bleibt, vernachlässigbar klein ist.

3.2 Die induzierte Kondensation

Die Art der Agenzien, die eine Kondensation auslösen, ist für die im Folgenden gegebene theoretische Behandlung unerheblich, so daß die in diesem Kapitel entwickelten Vorstellungen auf alle Arten der induzierten Kondensation übertragbar sind.

Wir gehen von den in Kapitel 2. beschriebenen theoretischen Vorstellungen zur Kondensation aus. Demnach ist die Kondensationsrate proportional zu der Konzentration eines kritischen Clusters. In diesem kritischen Cluster können sich nun für den allgemeinen Fall der binären Kondensation 0, 1, 2, ... i_c Monomere der zweiten Substanz befinden und die gesamte Kondensationsrate ist durch

$$J^* = J_0 + J_1 + J_2 + \dots \quad (3.8)$$

gegeben, wobei der Index kennzeichnen soll, wieviel Monomere der zweiten Substanz in dem kritischen Cluster gewesen sind. Wenn $J^* \approx J_0$ sprechen wir von der homogenen Kondensation. Entweder ist nur eine Substanz vorhanden, oder die zweite Substanz ist inert, z.B. ein Edelgas. Die Kondensationsrate J_1 , d.h. es befindet sich ein Edelgasatom in einem kritischen Cluster, trägt dann nicht zur gesamten Kondensationsrate bei.

Zu der auf der weiter oben beschriebenen zweiten Klasse gelangt man, wenn alle Glieder berücksichtigt werden müssen. Hier wird die Kondensationsrate nicht durch die reinen kritischen Cluster bestimmt, sondern durch die mittleren Glieder der Reihe in Gl. (3.8), bei denen der kritische Cluster aus beiden Substanzen aufgebaut ist.

Wenn wir jetzt zu den Substanzen gehen, die eine große Wechselwirkung mit der übersättigten Substanz haben, geht man wegen der geringen Konzentration der die Kondensation induzierenden Agenzien nicht weiter nach rechts in der Reihe in Gl. (3.8), sondern es wird $J^* \approx J_1$. Das liegt daran, daß nicht nur thermodynamische Argumente sondern auch kinetische Argumente betrachtet werden müssen. Bei Experimenten mit Agenzien ist die Konzentration der Agenzien, die eine Kondensation induzieren, normalerweise so klein, daß es unwahrscheinlich ist, daß sich zwei Agenzien treffen. Damit wird $J_1 \gg J_2, J_3, \dots$. Zusätzlich spielt der Beitrag der homogenen Kondensation unter üblichen experimentellen Bedingungen ebenfalls keine Rolle, und damit wird die Kondensationsrate nur durch die Konzentration der kritischen Cluster, die aus einem Agens und mehreren Monomeren aufgebaut sind, bestimmt:

$$J^* \approx J_1 = f(c_{ic^*}) \quad (3.9)$$

Für die Bildung des Clusters i aus $(i-1)$ Monomeren und einem Agens gilt im Gleichgewichtsfall für die chemischen Potentiale

$$\mu_i^* = \mu_1^* + (i-1)\mu_1 \quad (3.10)$$

Die innere Energie eines i-mers ist um die zusätzlich zugeführte Energie (z.B. die Ionisierungsenergie) e_i^* größer, als die des normalen i-mers. Da damit auch die freie Energie erhöht wird, ist von dieser Energie auch das chemische Potential betroffen:

$$\begin{aligned} \mu_1^* &= e_1^* + \mu_1^0 + kT \ln(c_1^*/c_0) \\ \mu_i^* &= e_i^* + \mu_i^0 + kT \ln(c_i^*/c_0) \\ \mu_1 &= \mu_1^0 + kT \ln(c_1/c_0) \end{aligned} \quad (3.11)$$

und man erhält durch Einsetzen von Gl. (3.11) in Gl. (3.10)

$$c_i^* = \left(\frac{c_1}{c_0}\right)^i c_1 \exp[-(\mu_i^0 - i\mu_1^0)/kT] \frac{c_1^*}{c_1} \exp[-(e_i^* - e_1^*)/kT] \quad (3.12)$$

Der erste Term auf der rechten Seite in Gl. (3.12) entspricht $(c_1/c_0)^i \approx 1$ und der zweite entspricht (siehe Gl. 2.27) c_i , und damit wird

$$c_i^* = c_i \frac{c_1^*}{c_1} \exp[-(e_i^* - e_1^*)/kT] \quad (3.13)$$

Um aus Gl. (3.13) den Radius des kritischen angeregten Cluster zu erhalten, muß noch die Bedingung

$$\frac{dc_i^*}{di} = 0 \quad (3.14)$$

erfüllt sein. Das Ergebnis ist abhängig davon, welche Theorie man für die Berechnung der c_i verwendet. Unter Benutzung des Ansatzes der klassischen Theorie (siehe Gl. (2.35-2.38)) erhalten wir aus Gl. (3.13) und Gl. (3.14)

$$r_{ic}^* = \left(2\sigma v_1 + \frac{1}{2\pi} \left(\frac{de_i^*}{dr_i^2} \right)_{r=r_{ic}^*} \right) / \left(kT \ln \frac{c_0}{c_\infty} \right) \quad (3.15)$$

Die Ableitung de_i^*/dr_i^2 ist negativ, da mit dem Anwachsen des Clusters die zusätzliche Energie e_i^* kleiner wird. Um r_{ic}^* zu bestimmen, muß die Ableitung der zusätzlichen Energie e_i^* an der Stelle $r=r_{ic}^*$ bestimmt werden. Da r_{ic}^* nicht bekannt ist, wird für die Ableitung angenommen, daß r_{ic}^* ungefähr gleich r_{ic} ist. Die Berechtigung dieser Annahme kann am Beispiel der durch Licht induzierten Kondensation von Quecksilberdampf durch Ausrechnen von r_{ic}^2 geprüft werden. In diesem Fall ist die elektronische Anregungsenergie e_i^* für $i=1, 2, 3$ ^[47, 48] experimentell und für $8 < i < 80$ ^[49, 50] theoretisch bestimmt worden. Dies ist in der folgende Figur dargestellt.

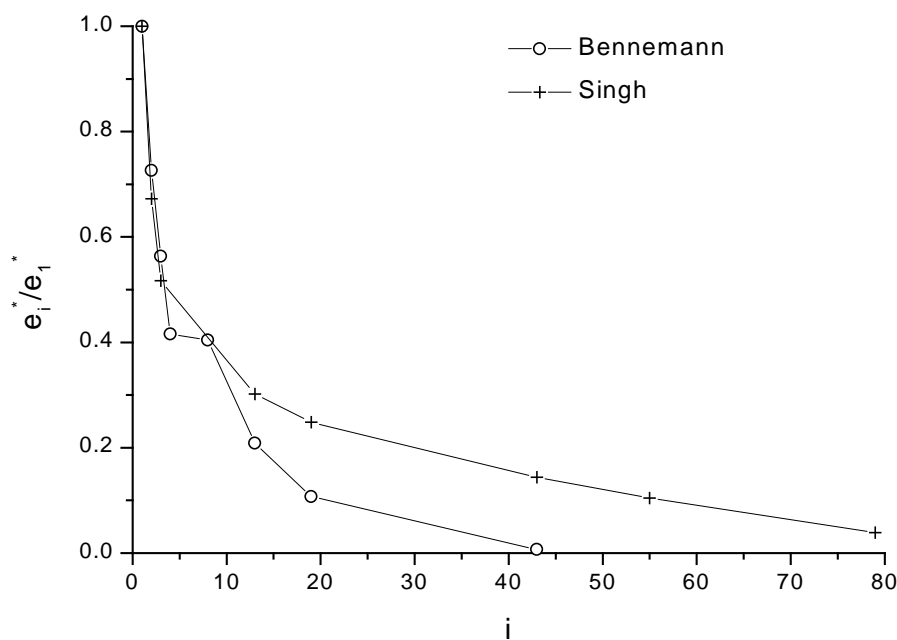


Fig. 1: Die Anregungsenergie von Quecksilbercluster als Funktion der Clustergröße. Die Kreise sind berechnete Werte von Bennemann^[49] und die Kreuze sind Werte von Singh^[50]

Unter den für die Kondensation von Quecksilber typischen Bedingungen von $T=275\text{K}$, einer Übersättigung $S=p_0/p_\infty=1800$ und unter Benutzung folgender Daten für σ und v_1 : $\sigma=0,472\text{ Nm}^{-1}$ und $v_1=24.6 \cdot 10^{-30}\text{ m}^3$, ergibt sich im Falle der homogenen Kondensation ein Radius für den kritischen Cluster von $r_{ic}=6,22 \cdot 10^{-10}\text{ m}$. Mit den experimentell und theoretisch bestimmten Werten von e_i^* wird der kritische Cluster durch den Term $de_i^*/dr_i^2=0.0026\text{ Nm}^{-1}$ an der Stelle $r=r_c$ (siehe Gl. (3.15)) für den Fall der photoinduzierten Kondensation mit $r_{ic}^*=(6,22-0.0026) \cdot 10^{10}\text{ m}$ etwas kleiner. Dieses Ergebnis zeigt, daß die gemachte Annahme, die Ableitung von e_i^* an der Stelle $r=r_{ic}$ anstatt bei $r=r_{ic}^*$ zu bestimmen, gerechtfertigt ist. Benutzen wir $r_{ic}^*=r_{ic}$ erhalten wir mit Gl. (3.13)

$$J^* = J \frac{c_1^*}{c_0} \exp[-(e_{ic}^* - e_1^*) / kT] \quad (3.16)$$

Dieses Ergebnis zeigt, daß die photoinduzierte Kondensationsrate die gleiche Abhängigkeit von der Übersättigung wie die homogene Kondensationsrate hat. Außerdem ist J^* proportional zu c_1^* , der Konzentration der angeregten Monomere im Gleichgewicht. Dies ist die Konzentration an freien angeregten Monomeren, die sich im Gleichgewicht mit angeregten Dimeren, Trimere, etc. befinden und nicht die erzeugte Konzentration an angeregten Monomeren. Da das Verhältnis c_1^*/c_0 im Fall des Quecksilbers von der

Größenordnung 10^{-13} ist^[45], muß $e_{ic}^* - e_1^*$ bei ca. -1 eV oder mehr liegen, damit $J_1 > J_0$ wird. Dies wird durch die Ergebnisse in Fig. 1 bestätigt. Die Anregungsenergie des Atoms liegt bei 4.9 eV und somit ist bei einem kritischen Cluster von ca. 20 Atomen $e_{ic}^* - e_1^* \approx -3$ eV. Damit ergibt sich als Triebkraft für die photoinduzierte Kondensation im Quecksilberdampf die durch die Clusterbildung bedingte Abnahme der elektronischen Anregungsenergie.

Eine grundsätzliche Voraussetzung, die zu Gl. (3.16) geführt hat, ist die Annahme, daß die Lebensdauer des zur Kondensation führenden Teilchens lang ist im Vergleich mit der Zeit, die es dauert, um den kritischen Cluster zu bilden. Selbstverständlich ist dies für Ionen und Teilchen wie H_2SO_4 etc. gerechtfertigt. Die meisten elektronisch angeregten Zustände von Atomen oder Molekülen haben jedoch eine Lebensdauer im Bereich von Nanosekunden. Diese Zeit ist zu kurz für die Bildung eines Clusters. Dies erklärt, warum PIN nicht in diesen Systemen auftritt. In Quecksilberdampf hingegen bleibt die Anregung länger als die Zeit, die es dauert, um einen kritischen Cluster zu bilden, erhalten. In dem in der Literatur beschriebenen^[45] PIN Experiment am Quecksilberdampf werden Quecksilberatome durch Licht geeigneter Wellenlänge (Licht anderer Wellenlängen ruft keine PIN hervor) in den $6p^3 P_1$ Zustand angeregt. Durch die Kollision mit einem der in großer Zahl in der Kammer vorhandenen Heliumatome wird es dann in den $6p^3 P_0$ Zustand gebracht. Die direkte Relaxation in den Grundzustand ist nun spinverboten, so daß Quecksilberatome in diesem Zustand und die entsprechenden Dimer- und Trimerexcimer eine lange Lebensdauer von mehreren Mikrosekunden haben. Über die Lebensdauern von Quecksilberexcimerclustern größer als das Trimer gibt es bisher keine direkte experimentelle Information.

Strahlung, die von höheren Clustern stammt, wurde bisher nicht beobachtet, obwohl Quecksilber spektroskopisch sehr gut untersucht wurde. Aber man kann trotzdem eine Aussage über die Lebensdauer der größeren Quecksilbercluster treffen. Allein die Tatsache, daß in dichten Quecksilberdämpfen Strahlung von Trimeren beobachtet wurde, läßt den Schluß zu, daß die größeren Cluster eine ähnlich lange oder gar längere Lebensdauer als das Trimer haben müssen. Wenn z.B. das angeregte Tetramer, das schnell gebildet wird, sehr schnell wieder zerfallen würde, würde die Anregung über diesen Weg vernichtet werden und man würde keine Strahlung, die von dem angeregten Trimer kommt, beobachten können.

Um zu sehen, ob Gl. (3.16) auch für organische Systeme, in denen die PIN beobachtet worden ist, anwendbar ist, soll kurz ein typisches PIN Experiment bei organischen Substanzen beschrieben werden: Eine organische Substanz, z.B. ein Alkan wird in eine Diffusionsnebelkammer eingebracht. Die Bedingungen der Kammer werden so gewählt, daß

es zu einer beobachtbaren Kondensationsrate J_0 kommt. Dann wird eine zweite Substanz, z.B. ein Aromat in die Kammer eingebracht. Die Kondensationsrate wird dadurch nicht verändert, i.e. $J^* \approx J_0$. Nach Gl. (3.8) bedeutet dies, daß die Kondensationsrate J_1 , die durch Cluster, die aus einem Aromaten und mehreren Alkanen aufgebaut sind, hervorgerufen wird, zu klein im Vergleich mit der Kondensationsrate J_0 ist. Dies liegt daran, daß gemäß Gl. (3.16) die Konzentration der Aromaten in der Dampfphase sehr viel kleiner als die der Alkane ist: $c_0 = c_{\text{Alkan}} \gg c_1^* = c_{\text{Aromat}}$. Und die Wechselwirkungsenergie ($e_{ic}^* - e_1^*$) zwischen einem Aromaten und den Alkanen im Cluster ist nicht groß genug, um diesen Effekt zu kompensieren.

Wenn jetzt Licht in die Kammer eingestrahlt wird, werden Aromaten in einen elektronisch angeregten Zustand gebracht. Diese angeregten Monomere verursachen jetzt eine erhebliche Steigerung der Kondensationsrate. Das kann man nur verstehen, wenn die Wechselwirkung zwischen einem angeregtem Aromat und den Alkanen im Cluster bedeutend größer geworden ist, da die Konzentration an angeregten Aromaten ja noch kleiner ist, als die an Aromaten im Grundzustand.

Die Wechselwirkungsenergie aus spektroskopischen Experimenten zu ermitteln, ist nicht ganz einfach, da nach einer Emission oder einer Absorption der Cluster nicht die Gleichgewichtsabstände besitzt und erst relaxieren muß. Dieser Relaxationsvorgang muß auch berücksichtigt werden. Deshalb gibt es nur wenige experimentelle Informationen über die Wechselwirkungsenergie. Ein Beispiel aus der Literatur ist die Wechselwirkungsenergie zwischen angeregtem Anthrazen und Tetrahydrofuran. Bei diesem Dimer beträgt die Wechselwirkungsenergie bereits 0,5 eV. Wenn noch mehrere Moleküle Tetrahydrofuran mit diesem Dimer einen Cluster bilden würden, darf man annehmen, daß die Wechselwirkungsenergie, die größtenteils durch die Anregung im Anthrazen zustande gekommen ist, einen Wert von 1 eV oder mehr erreichen wird. Das ist ausreichend, um in Gl. (3.16) einen Faktor von $c_{\text{Anthrazen}^*}/c_{\text{Alkan}} = 10^{-17}$ zu kompensieren, d.h. wenn das Verhältnis der Konzentrationen nur etwas größer ist, kommt es bereits bei einer Wechselwirkungsenergie von nur 1 eV zu einer erhöhten Kondensationsrate durch das eingestrahlte Licht.

Die Kondensationsrate in Gl. (3.16) stellt im Prinzip einen Spezialfall der binären Kondensation dar. Sie ist z.B. anwendbar auf die durch in der Atmosphäre vorhandenes H_2SO_4 induzierte Kondensation von Wasser, mit einer Absenkung der Energie von $e_1^* - e_{\infty}^* = 9,1 \text{ eV}^{[51]}$ oder für $\text{HCl}^{[52]}$ mit $e_1^* - e_{\infty}^* = 1,7 \text{ eV}$. Geht man zu Substanzen über, die eine schwächere Wechselwirkung haben, wie z.B. CO_2 oder NO_2 wird die Rolle des Energieterms zu klein, als daß diese Substanzen noch als Kondensationsagens wirken könnten.

Streng genommen ist nicht nur die Energiedifferenz, die mit der Clusterbildung verbunden ist, sondern auch die Entropieänderung zu berücksichtigen. Durch die verstärkte Wechselwirkung wird es zu einer höheren Ordnung im Cluster relativ zum entsprechenden Cluster ohne Agens kommen. Für das $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ System sind entsprechende Daten bekannt. Die freie Enthalpieänderung in der Flüssigkeit beträgt 7,4 eV, während die Energiedifferenz bei 9,1 eV liegt. Somit wird durch Gl. (3.16) die Kondensationsrate wegen der Vernachlässigung der Entropieänderung etwas überschätzt.

Selbst wenn die Energien e_1^* und e_{ic}^* nicht bekannt sind, kann doch der Einfluß der Art der Ionen auf die Kondensationsrate abgeschätzt werden, wenn man annimmt, daß die Mischungsenergie für verdünnte Lösungen^[51], d.h. $e_1 - e_{\infty}$ in etwa das Verhalten von $e_1 - e_{ic}$ widerspiegelt. Unter dieser Annahme ist $J(\text{Li}^+) > J(\text{Na}^+) > J(\text{K}^+)$ und $J(\text{F}^+) > J(\text{Cl}^+) > J(\text{I}^+)$, wenn die gleiche Konzentration an freien Ionen in der Gasphase vorhanden ist.

4. Verbesserung der Theorien für die homogene Kondensation

Für die Überprüfung der Übereinstimmung von Kondensationstheorien mit experimentell beobachteten Ergebnissen werden in der Literatur verschiedene Kriterien benutzt. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurde sehr qualitativ das Kriterium der Nebelbildung eingeführt. Dazu wird bei konstanter Temperatur die Übersättigung eines in einer „Kondensationskammer“ befindlichen Dampfes solange erhöht, bis es zu einer mit dem Auge beobachtbaren Nebelbildung in der Kammer kommt. Dieser Zustand der beobachtbaren Nebelbildung entspricht ungefähr einer Kondensationsrate von $J=10^7\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$. Dieses sehr qualitative Kriterium wurde in den folgenden Jahrzehnten durch mehr quantitative Festlegungen ersetzt. So wurde z.B. allgemeine Übereinkunft erzielt, diejenige Übersättigung, die notwendig ist, um eine Kondensationsrate von $J=1\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ zu erzeugen, als sogenannte „kritische Übersättigung“ zu benutzen. Ein wichtiges Motiv für die große Akzeptanz dieses Kriteriums war sicher die Tatsache, daß ein Vergleich dieser experimentell beobachteten „kritischen Übersättigung“ mit der entsprechenden Übersättigung, die nach der klassischen Theorie berechnet wird, in der Regel nur um wenige Prozent abweicht. Dies hat dazu geführt, daß über längere Zeit die klassische Theorie als ausreichend gut für die Beschreibung der experimentellen Beobachtungen akzeptiert wurde.

Diese Aussage gilt allerdings nicht mehr, wenn man statt der „kritischen Übersättigung“ die mit Hilfe der klassischen Theorie berechnete Kondensationsrate als Funktion der Übersättigung betrachtet. In diesem Fall werden die Schwächen der klassischen Theorie für die Beschreibung experimentell beobachteter Kondensationsraten deutlich sichtbar.

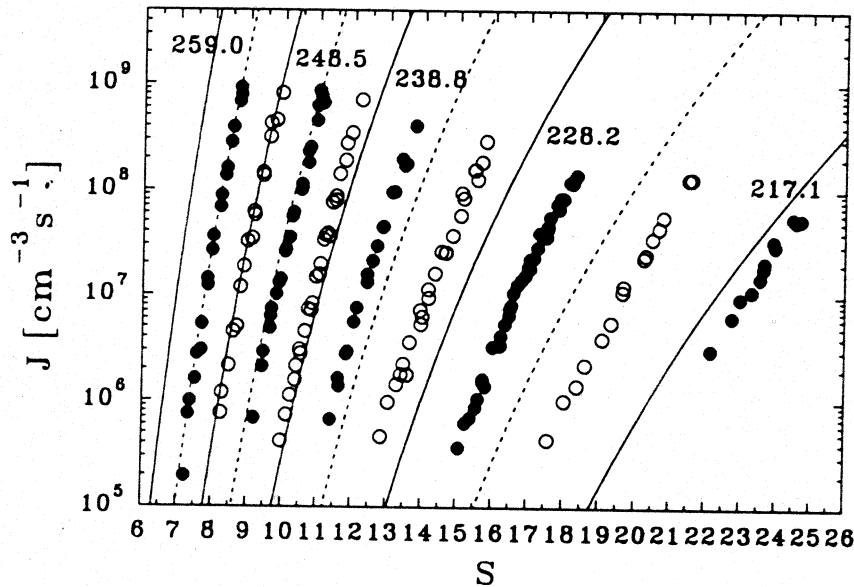


Fig. 2: Kondensationsrate J von Wasser als Funktion der Temperatur nach Y. Viisanen, R. Strey, und H. Reiss, *J. Chem. Phys.* **99**, 4680

Zur Veranschaulichung dieser Aussage sind in Fig. 2 die Kondensationsraten von Wasserdampf gegen die Übersättigung bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen. Dabei sind die durchgezogenen Linien den durch ausgefüllte Meßpunkte dargestellten Meßdaten und die gestrichelten Linien den durch offene Kreise dargestellten Daten zuzuordnen. Die logarithmische Auftragung verschleiert auf den ersten Blick etwas die Tatsache, daß die berechnete Kondensationsrate in vielen Fällen mehrere Größenordnungen von den experimentell beobachteten abweicht.

Allerdings wird die Form der Abhängigkeit der Rate J von der Übersättigung S qualitativ scheinbar gut wiedergegeben. Letzteres gilt allerdings nicht für die Temperaturabhängigkeit der Abhängigkeit von J von S . Dies wird besonders deutlich, wenn man das Verhältnis experimentell beobachteter J_{exp} zu theoretisch mit der klassischen Theorie berechneter Kondensationsrate J_{theor} gegen die reziproke Temperatur aufträgt.

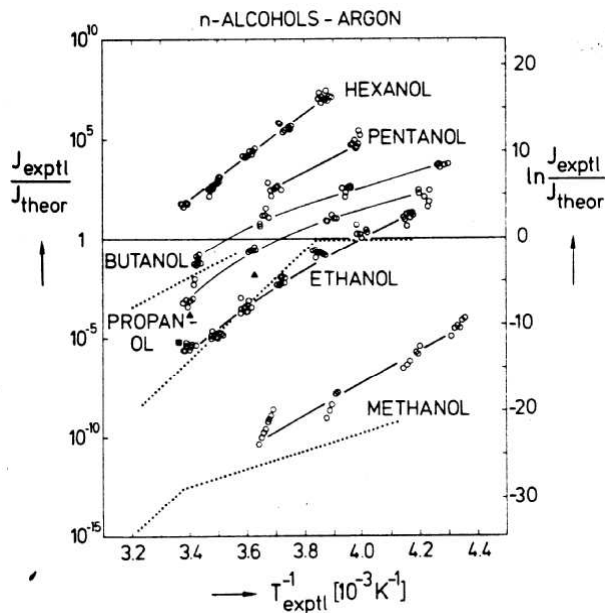


Fig. 3: Vergleich der theoretisch berechneten mit der experimentell bestimmten Kondensationsrate für verschiedene Alkohole nach R. Strey, P.E Wagner, T. Schmeling, *J. Chem. Phys.* **84**, 2325, (1986)

Eine solche Auftragung ist in Fig. 3 für eine Reihe von Alkoholen zu sehen. Die Abweichungen sind teilweise beträchtlich und systematisch. Ähnliches Verhalten wird auch für andere Substanzen beobachtet. Diese Diskrepanz kann insbesondere nicht auf die naheliegende Erklärung der Nichtanwendbarkeit der in der klassischen Theorie benutzten (siehe (Gl. 2.32)) Kapillarnäherung zurückgeführt werden. Letztere sollte bei höherer Temperatur, was einem größeren kritischen Cluster entspricht, besser anwendbar werden. Das Hauptversagen der klassischen Kondensationstheorie liegt weniger in der Tatsache, daß die berechnete Kondensationsrate um mehrere Größenordnungen von der experimentell beobachteten abweicht, als vielmehr darin, daß $J_{\text{theor}}/J_{\text{exp}}$ mit zunehmender Größe der kritischen Cluster nicht gegen den zu erwartenden Wert von 1 geht.

Um mögliche Ursachen für das Versagen der klassischen Theorie aufzufinden, werden in der vorliegenden Arbeit experimentelle Beobachtungen, die eine sehr große Abweichung von den mit der klassischen Theorie berechneten Werten aufweisen, zur theoretischen Analyse benutzt. Wie Fig. 4 zeigt, gilt dies für die homogene Keimbildung im Quecksilberdampf.

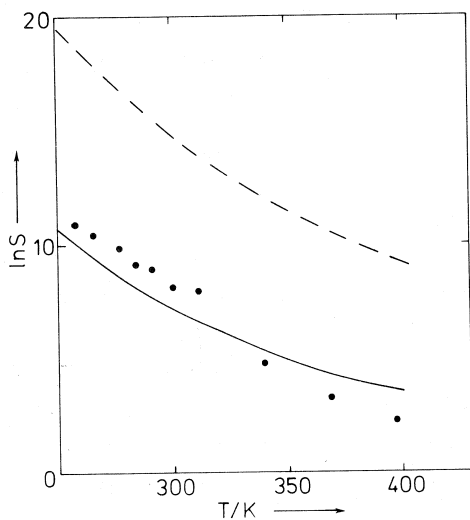


Fig. 4: Logarithmus der kritischen Übersättigung für die homogene Kondensation von Quecksilberdampf als Funktion der Temperatur.

Aufgetragen ist in Fig. 4 die beobachtete „kritische Übersättigung“ (Punkte) im Vergleich zu der mit der klassischen Theorie berechneten „kritischen Übersättigung“, (gestrichelte Linie) als Funktion der Temperatur.

Wir gehen für eine solche theoretische Analyse von dem in Kap. 2 beschriebenen allgemeinen Konzept der Kondensationstheorie aus und untersuchen die einzelnen Faktoren, die die Kondensationsrate beeinflussen. Dabei interessiert insbesondere, wie groß diese Faktoren sind, und ob eventuell die unvermeidlichen experimentellen Fehler oder die in Kap. 3 beschriebenen theoretischen Ansätze der verschiedenen Modelle für die Diskrepanz von teilweise mehreren Größenordnungen verantwortlich sind. Die Kondensationsrate ist nach dem Szilard Modell durch (siehe Gl. (2.12), (2.14) und (2.27) in Kap. 2)

$$J = Z_c A_c \beta c_0 \exp\left(-\Delta\mu_{ic}^0 / kT\right) \quad (4.1)$$

gegeben. Diese Gleichung ist die Grundlage aller in Kap. 3 beschriebenen theoretischen Modelle.

Um das weitere Vorgehen zu rechtfertigen, soll zunächst anhand eines Beispiels die Größenordnung der in Gl. (4.1) auftretenden Terme analysiert werden. Bei üblichen experimentellen Bedingungen ist z.B. die Kondensationsrate $J=1\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, die Temperatur $T=300\text{K}$, der Partialdruck $p_0=10^4\text{Pa}$, die Dichte $\rho=1\text{g cm}^{-3}$ und die Masse eines Monomers $m_1=0.1\text{kg/N}_a$. Wenn die Zahl der Monomere im kritischen Cluster durch $i_c=40$ gegeben ist,

sind alle Größen in Gl. (4.1) bestimmt außer der Größe $\Delta\mu_{ic}^0$. Diese ergibt sich dann zu $80kT$.

Dabei ist der Zeldovitch Faktor durch $Z_c = (\Delta\mu_{ic}^0 / 3\pi kT i_c^2)^{1/2}$, die Oberfläche durch $A_c = 4\pi r_c^2$, der Fluß durch $\beta = (p_0/2m_1kT)^{1/2}$ und die Konzentration c durch das ideale Gasgesetz gegeben. Wenn sich irgendeine Größe aus einer theoretischen oder experimentellen Gegebenheit um den Faktor 2 ändern würde oder sollte, verändert dies die Kondensationsrate auch nur um einen Faktor 2. Dies kann somit nicht für eine Abweichung zwischen Experiment und Theorie, die mehrere Größenordnungen beträgt, verantwortlich sein.

Aus diesem Beispiel ist ersichtlich, daß für die große Diskrepanz zwischen der theoretisch berechneten und der experimentell beobachteten Kondensationsrate nur die Größe $\Delta\mu_{ic}^0$ verantwortlich sein kann. Eine modellbedingte Änderung von $\Delta\mu_{ic}^0$ von 3% verändert J um einen Faktor 10. Eine solch große Abweichung zwischen J_{exp} und J_{theor} wird im Allgemeinen als annehmbare Übereinstimmung gewertet. Eine Änderung von 30% in $\Delta\mu_{ic}^0$, die 10 Größenordnungen in J ergibt, gilt dagegen in der Gruppe der Forscher über Kondensationsphänomene als unbefriedigend..

Um $\Delta\mu_{ic}^0$ näher zu untersuchen, wählen wir für die Bildung des kritischen Cluster nicht den direkten Weg, sondern einen Weg, der in 4 Schritten abläuft. Dies ist erlaubt, da das chemische Potential eine Zustandsfunktion ist. Die Beiträge der Einzelschritte zu $\Delta\mu_{ic}^0$, werden dann getrennt untersucht.

Im ersten Schritt lassen wir das übersättigte Gas bis zum Gleichgewichtsdampfdruck p_∞ isotherm reversibel expandieren. Unter der Annahme, daß es sich um ein ideales Gas handelt, ergibt dieser Schritt den Term $-i_c kT \ln p_0/p_\infty$.

Im zweiten Schritt kondensiert das Gas beim Gleichgewichtsdampfdruck p_∞ an einer ebenen Oberfläche. Da $\mu_{gas} = \mu_{liquid}$, ergibt sich kein Beitrag zu $\Delta\mu_{ic}^0$.

Im dritten Schritt werden i_c Monomere aus der Flüssigkeit herausgeschnitten. Dafür wird eine Energie von $4\pi\sigma r_c^2$ benötigt, wobei angenommen wird, daß die Oberflächenspannung keine Funktion der Tröpfchengröße ist.

Im vierten Schritt bekommt der ruhende Cluster eine Translations- und Rotationsbewegung und der Betrag $-kT \ln C i_c^4/c_0$ kommt hinzu (C ist dabei die aus Gl. (2.56) bekannte Größe).

Um die Annahme der Gültigkeit der idealen Gasnäherung im ersten Schritt und deren Auswirkung zu untersuchen, nehmen wir an, daß wir ein Gas betrachten, das bei p_0 bereits zu einem Prozent als Dimer vorliegt. Für die Übersättigung $S \approx p_0/p_\infty$ werden normalerweise die

gemessenen Drücke p_0 und p_∞ zur Berechnung von S benutzt, obwohl genaugenommen der Partialdruck des Monomeren p_1 , wenn der Gesamtdruck p_0 bzw. p_∞ beträgt, einzusetzen ist, d.h.. $S=p_1(p_0)/p_1(p_\infty)$. Besteht z.B. beim Gleichgewichtsdampfdruck der Dampf überwiegend aus Monomeren, d.h. $p_1(p_\infty)\approx p_\infty$, und liegen im übersättigten Dampf bereits ein Prozent als Dimer vor, so wird $p_1(p_0)=0.99p_0$. Der äußere Druck ist dann durch $p_0=0.99p_1+0.01p_2$ gegeben, und es sollte der Betrag von $-ikT\ln 0.99p_0/p_\infty$ anstatt $-ikT\ln p_0/p_\infty$ benutzt werden. Es wird also ein Betrag von

$$-i_c kT \ln 0.99 p_0 / p_\infty - (-i_c kT \ln p_0 / p_\infty) = i_c kT \ln 0.99 \approx -0.4kT \quad (4.2)$$

vernachlässigt, wenn für i_c der Wert von 40 angenommen wird. Das wäre also nur eine Änderung von $80kT$ auf $80,4kT$ oder $0,5\%$ in $\Delta\mu_{ic}^0$.

Man kann natürlich die Arbeit, die im ersten Schritt bei der Kompression aufgebracht wird, auch ausrechnen, indem man statt des idealen Gasgesetzes die van-der-Waals Gleichung benutzt. Aber auch dann kommt man wie oben zu dem Ergebnis, daß der Fehler vernachlässigbar klein ist.

Im zweiten Schritt wird keine Näherung gemacht.

Der dritte Schritt wird in Abschnitt 4.1. und der vierte in Abschnitt 4.2. behandelt.

4.1 Die Energie des kritischen Clusters

Um zu sehen, wie empfindlich die Kondensationsrate von der Oberflächenspannung abhängt, gehen wir von Gl. (2.39) aus, nach der

$$\Delta\mu_{ic}^0 = \frac{4}{3} \pi \sigma r_{ic}^2 \quad (4.3)$$

ist, und da nach Gl. (2.38) der Radius r_{ic} proportional zur Oberflächenspannung ist, wird

$$\Delta\mu_{ic}^0 \propto \sigma^3 \quad (4.4),$$

so daß eine Änderung von σ um 10% den Wert von $\Delta\mu_{ic}^0$ um mehr als 30% verändern würde. Dies bedeutet für die Kondensationsrate J einen Faktor von ca. 10^{10} .

Da die Oberflächenspannung so wichtig für die Kondensationsrate ist, beginnen wir mit einer Analyse der in diesem Abschnitt benutzten Begriffe wie Oberflächenspannung, Bindungsenergie und innere Energie.

Die innere Energie U von i Monomeren in der Flüssigkeit beträgt ;

$$U_{i,Fl} = iu_{1,Fl} \quad (4.5)$$

wenn $u_{1,Fl}$ die mittlere innere Energie eines Monomers in der Flüssigkeit ist. Soll das System eine ebene Oberfläche A bekommen, so ist eine Arbeit W_∞ zu leisten, um diese zu schaffen:

$$W_\infty = \sigma_\infty A \quad (4.6)$$

Wenn die Oberfläche nicht eben ist, wollen wir in Analogie schreiben

$$W_A = \sigma_A A \quad (4.7)$$

Durch diese Arbeit erhöht sich die innere Energie eines Systems mit i Monomeren und der Oberfläche A auf:

$$U_{i,A} = U_{i,Fl} + W_A \quad (4.8)$$

und die mittlere innere Energie $u_{1,A}$ eines Monomers beträgt nun:

$$u_{1,A} = U_{i,A} / i = u_{1,Fl} + \sigma_A A / i \quad (4.9)$$

Die Bindungsenergie von i Monomeren in der Flüssigkeit, bezogen auf die mittlere Bindungsenergie eines Monomers $e_{1,Fl}$ in der Flüssigkeit ist:

$$E_{i,Fl} = ie_{1,Fl} \quad (4.10)$$

Sie wird kleiner, wenn wir eine Oberfläche, also ein Aggregat in der Flüssigkeit schaffen, da dadurch Bindungen getrennt werden:

$$E_{i,A} = E_{i,Fl} - W_A \quad (4.11)$$

Die mittlere Bindungsenergie wird damit

$$e_{1,i} = e_{1,Fl} - \sigma_A A / i \quad (4.12)$$

und, wenn die Fläche A durch Gl. (2.16) und der Radius durch Gl. (2.38) ersetzt wird, erhält man, wenn man einige Konstanten zu C zusammenfaßt:

$$e_{1,i} = e_{1,Fl} - C\sigma_i i^{-1/3} \quad (4.13)$$

Der Ansatz des freien Volumens:

Es ist allgemein akzeptiert, daß sich die Oberflächenspannung, die hier für die Beschreibung der inneren Energie eines Clusters angewandt werden soll, mit der Clustergröße ändert. Die meisten in der Literatur benutzten Ansätze für die Größenabhängigkeit beruhen auf der Tolman Formel^[53],

$$\sigma_i = \sigma_\infty / (1 + 2\delta / R) \quad (4.14)$$

Dabei ist σ_i die größenabhängige Oberflächenspannung, σ_∞ die Oberflächenspannung für das makroskopische System, R der Radius des Clusters und der Parameter δ die sogenannte

Tolmanlänge, deren Berechnung mit Hilfe der Thermodynamik nicht möglich ist. Selbst das Vorzeichen von δ ist nicht vorhersagbar. Es konnte bisher nicht geklärt werden, ob die Oberflächenspannung mit abnehmender Clustergröße kleiner oder größer wird, und ab welcher Clustergröße solche Effekte zu berücksichtigen sind^[54].

Deshalb betrachten wir als Alternative zum Tolmann'schen Ansatz ein einfaches Modell für die Oberflächenspannung, das folgende Vorstellungen zur Grundlage hat: Bei großen Clustern oder Tröpfchen ist die Arbeit W , die geleistet werden muß, um eine Oberfläche A zu schaffen, proportional zur Oberfläche A . Die Arbeit muß deshalb geleistet werden, weil innerhalb eines kleinen Bereiches um das Monomer an der Oberfläche ein Teil des Volumens fehlt, mit dem es wechselwirken könnte. Dies ist in Fig. 5 schematisch dargestellt.

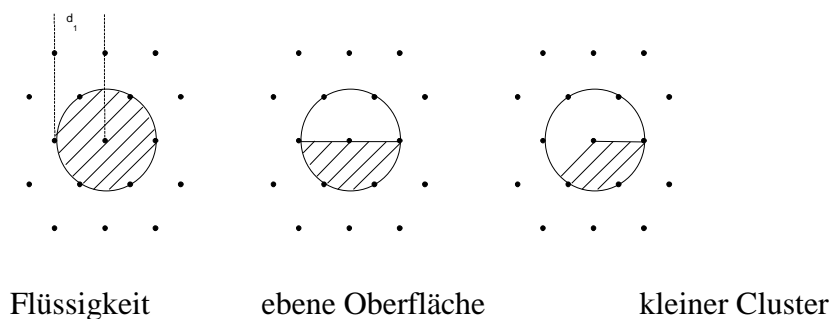


Fig. 5: Die Punkte stellen Monomere dar. Für ein Monomer ist das Volumen, mit dem es wechselwirkt, schraffiert

Wie groß das Volumen gewählt wird, ist etwas willkürlich. Wir nehmen für den Radius der Kugel, dessen Volumen für die Wechselwirkung verantwortlich ist, den Abstand zwischen nächsten Nachbarn d_1 . Das würde in etwa dem Bild entsprechen, daß nur nächste Nachbarn berücksichtigt werden müssen. Das Monomer wechselwirkt also mit dem Volumen $V_{\text{WW}}=4/3\pi d_1^3$. Um von der Flüssigkeit zur ebenen Oberfläche zu kommen, wird die Hälfte des Kugelvolumens in Fig. 5 entfernt, also $V_{\text{frei}}=4/3\pi d_1^3/2$, wofür man auch, da $d_1=2r_1$ ist, das Vierfache des Volumens eines Monomers in der Flüssigkeit einsetzen kann. Die Arbeit ist, wenn $N_{\text{Oberfl.}}$ die Zahl der Monomere auf der Oberfläche ist, gegeben durch:

$$W_{\infty} \propto V_{\text{frei}} N_{\text{Oberfl}} = 4v_1 N_{\text{Oberfl}}. \quad (4.15)$$

Da das Volumen eines Monomers v_1 konstant ist, kommt man für die ebene Oberfläche also zum gleichen Ergebnis wie mit dem Konzept der Oberflächenspannung, d.h. Gl. (4.6), da die Zahl der Monomere an der Oberfläche $N_{\text{Oberfl.}}$ proportional zur Oberfläche A ist.

Bei einem kleinen Cluster steht einem Monomer weniger Volumen zur Verfügung als bei

einem Monomer auf einer ebenen Oberfläche. In Fig. 6 ist dies für einen kleinen Cluster etwas genauer dargestellt:

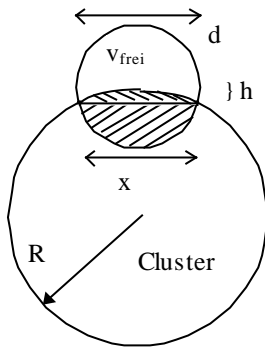


Fig. 6: Für ein Teilchen auf der Oberfläche ist das Volumen eingezeichnet, mit dem es wechselwirkt. Zur Berechnung der Kugelschnitte siehe Anhang

Wie für Gl. (4.7) ist jetzt die zu verrichtende Arbeit proportional dem zu entfernenden Volumen:

$$W_i \propto V_{frei} N_{Oberfl.} \quad (4.16)$$

Daraus wird mittels einer elementaren aber etwas längeren geometrischen Herleitung (siehe Anhang), bei der man zwei Kugelschnitte berechnen muß,

$$W_i \propto 4v_1 \left(1 + \frac{3}{4}i^{-1/3}\right) N_{Oberfl.} \quad (4.17)$$

Es ist also

$$\sigma_i = \sigma_\infty \left(1 + \frac{3}{4}i^{-1/3}\right) \quad (4.18)$$

Daraus folgt, daß die Oberflächenspannung durch die Krümmung der Oberfläche größer wird, i.e. $\sigma_i > \sigma_\infty$.

Bei Quecksilber tritt jedoch noch ein zusätzlicher Effekt auf, der berücksichtigt werden muß: der Metall-Nichtmetall Übergang. Durch diesen Übergang ändern sich alle Eigenschaften kontinuierlich mit der Clustergröße. Während die Eigenschaften kleiner Quecksilbercluster eher denen von Systemen, die über van-der-Waals Kräfte gebunden sind, ähneln, haben größere Cluster metallische Eigenschaften.

Dies betrifft auch die innere Energie und die Oberflächenspannung. Die innere Energie von nichtmetallischen Clustern kann relativ zu der inneren Energie der metallischen Flüssigkeit folgendermaßen berechnet werden^[55]. Dazu wird zunächst metallisches Quecksilber verdampft. In der Dampfphase liegt Quecksilber dann als Atom vor. Die für diesen Prozeß notwendige Energie beträgt 0.63 eV (siehe Pfeil in Fig. 7). Durch Bildung des

Quecksilberdimeren wird als Folge der eingegangenen Bindung die innere Energie pro Atom etwas kleiner. Die Wechselwirkung zweier “nichtmetallischer“ Quecksilberatome kann über ein für schwache van-der-Waals Wechselwirkung typisches Wechselwirkungspotential, z.B. ein Lennard-Jones Potential, beschrieben werden. Die Parameter für das Potential sind aus spektroskopischen Untersuchungen an im adiabatisch expandierten Molekularstrahl erzeugten Quecksilberdimeren mit sehr guter Genauigkeit bekannt^[56]. Mit Hilfe dieses so bestimmten Potentials kann dann die innere Energie von nichtmetallischen “van-der-Waals“ Clustern mit z.B. Ikosaederstruktur^[57] berechnet werden. Die inneren Energien pro Atom solcher “nichtmetallischer“ Quecksilbercluster sind in Fig. 7 als Funktion der Clustergröße in Form von quadratischen Kästen dargestellt.

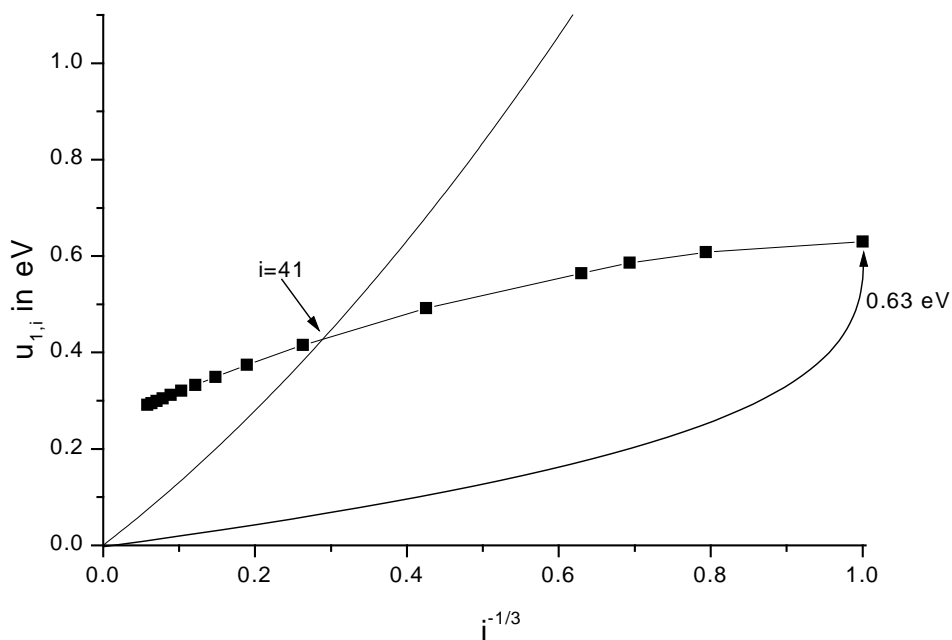


Fig. 7: Die innere Energie pro Atom von Quecksilberclustern als Funktion der Clustergröße i . Die Quadrate gelten für die innere Energie nichtmetallischer Lennard Jones Cluster. Die durchgezogene Kurve gibt die innere Energie metallischer Cluster wie sie durch Gl. 4.18 beschrieben wird, wieder. Der Pfeil kennzeichnet die Energieänderung bei der Verdampfung.

Wie in Fig. 7 ersichtlich, ist die innere Energie pro Atom für einen Cluster von makroskopischer Dimension (linke Seite von Fig. 7) für den metallischen Zustand um 0,25 eV kleiner im Vergleich zum “hypothetischen“ van-der-Waals (Lennard-Jones) Zustand. Die

Steigung der beiden Kurven (durchgezogene Kurve und durch quadratische Kästen gekennzeichnete Kurve) geben für den Grenzfall $i^{-1/3} \rightarrow 0$ die Oberflächenspannung für die beiden Zustände. Daß die Oberflächenspannung von "nichtmetallischem" Quecksilber wesentlich kleiner als die des metallischen Quecksilbers ist, ist im Einklang mit Betrachtungen von Miedema^[58] zum größenabhängigen Metall-Nichtmetall Übergang in Quecksilberaggregaten.

Nach den in Fig. 7 vorgenommenen Betrachtungen ergeben sich zwei Größenbereiche für den elektronischen Zustand der beim Kondensationsprozeß zu betrachtenden Cluster. Für $i > 41$ hat der metallische Zustand die niedrigste Energie, für $i < 41$ der mit Hilfe von van-der-Waals Wechselwirkung beschriebene "nichtmetallische" Zustand.

Zur Berechnung der Kondensationsrate muß berücksichtigt werden, daß die Annahmen, die von Gl. 2.10 zu Gl. 2.12 geführt haben, durch den Metall-Nichtmetall Übergang nicht mehr gemacht werden dürfen. Es wird von Gl. 2. 10 ausgegangen, die etwas umgestellt

$$J = \left(\sum_{i=1}^G (C_i c_i)^{-1} \right)^{-1} \quad (4.19)$$

lautet. Die Kondensationsrate ist also durch den Strom C_i (siehe Gl. 2.14 - 2.16) und durch die Konzentration c_i der i-meren bestimmt. Die Konzentration der Cluster ist weiterhin durch Gl. (2.11) gegeben, wobei die Differenz der chemischen Potentiale $\Delta\mu_i$ in einen Energieterm Δu_i und einen Entropieterm $T\Delta s_i$ aufgeteilt werden kann:

$$c_i = c_1 e^{-\Delta\mu_i/kT} = c_1 e^{-(\Delta u_i - T\Delta s_i)/kT} \quad (4.20).$$

Für die innere Energie bezüglich der inneren Energie der metallischen Flüssigkeit Δu_i wird also für Cluster $i > 41$ der Wert $\Delta u_i = 4\pi r_i^2 \sigma_{\infty, \text{metallisch}} \left(1 + \frac{3}{4} i^{-1/3} \right)$ eingesetzt. Entsprechend wird für Cluster $i < 41$ die Kurve der quadratischen Kästen in Fig. 7 $\Delta u_i = i\Delta u_{1,i, \text{Lennard-Jones}}$ benutzt, oder, wenn man bei dem Bild der Oberflächenspannung bleiben will, $\Delta u_i = 4\pi r_i^2 \sigma_{\text{Lennard-Jones}} + i0,25 \text{ eV}$. Und eben diese 0,25 eV pro Atom, die aus der unterschiedlichen Lage der inneren Energien des nichtmetallischen Zustandes und des metallischen Zustandes bei makroskopischen Abmessungen resultieren, bewirken, daß man trotz der erheblich kleineren Oberflächenspannung des "Lennard-Jones Quecksilbers" nur einen relativ kleinen Effekt sowohl für die innere Energie wie auch für die Kondensationsrate bei Berücksichtigung des Metall-Nichtmetall Übergangs für die innere Energie erhält. Für die Oberflächenspannung als Funktion der Temperatur werden die im Handbook of Chemistry

and Physics veröffentlichten Werte^[59] benutzt.

Damit ist nur noch der Entropieterm in Gl. 4.20 unbestimmt. Für diesen Term werden einmal die Annahmen der klassischen Theorie (siehe Gl. 2.35) benutzt, nach der $\Delta s_i = ik \ln S$ ist. Zusätzlich wird noch die in der Lothe-Pound Theorie (siehe Gl. 2.50-2.54) diskutierte Translations- und Rotationsentropie berücksichtigt.

Die so berechneten kritischen Übersättigungen, d.h. die Übersättigungen, die für die Erzeugung einer Kondensationsrate $J = 1 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ erforderlich sind, sind in Fig. 8 als Funktion der Temperatur aufgetragen.

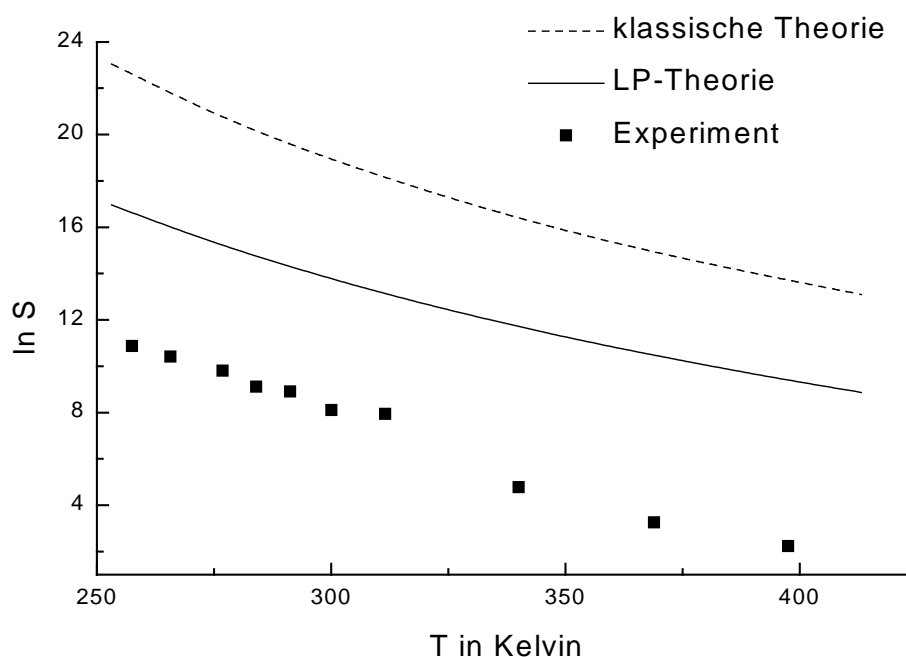


Fig. 8: Die experimentell ermittelten kritischen Übersättigungen für die homogene Kondensation in Quecksilberdampf als Funktion der Temperatur. Es wurden die Übersättigungen eingezeichnet, die sich nach der klassischen Theorie (gestrichelte Linie) ergeben und die, die mit Hilfe der LP-Theorie (durchgezogene Linie) berechnet wurden. In beiden Fällen wird der Metall-Nichtmetall Übergang (siehe Fig.7) berücksichtigt.

Die mit der klassische Theorie (gestrichelte Linie) berechnete kritische Übersättigung weicht deutlich von der experimentell beobachteten (Kästen) ab. Sie ist nur deshalb eingetragen, um den Unterschied, der durch die Berücksichtigung der Translations- und Rotationsentropie in der LP Theorie zustande kommt, zu verdeutlichen. Auch die LP Theorie zeigt immer noch eine große Abweichung zwischen theoretisch berechneten und experimentell beobachteten Werten.

Um auszuschließen, daß die Diskrepanz durch die Unsicherheit, mit der die experimentellen Daten behaftet sind, die zur Berechnung der inneren Energie in Fig. 7 benutzt wurden beeinflusst wird, werden alle Daten innerhalb tolerierbarer und physikalisch sinnvoller Grenzen variiert:

Die Oberflächenspannung σ_{∞} wird um +/- 10% variiert. Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung $d\sigma_{\infty}/dT$ wird einmal vernachlässigt bzw. einmal verdoppelt. Der Metall-Nichtmetall Übergang wird wie der Ansatz des freien Volumens vernachlässigt. Zusätzlich wird eine von der Clustergröße unabhängige Oberflächenspannung benutzt. Die Verdampfungsenergie von 0,63 eV wird um 5% variiert und die Bindungsenergie der Lennard-Jones Cluster verkleinert, da die oben erwähnten Berechnungen von van-der-Waals^[57] für Cluster bei T=0 durchgeführt worden sind. Die effektive Bindungsenergie wird durch eine endliche Temperatur kleiner.

Durch all diese Variationen verändert sich die kritische Übersättigung nach der LP-Theorie nur unwesentlich, d.h. maximal um 8 % oder um einen Wert von 1 nach oben oder nach unten. Das bedeutet, daß eine Unsicherheit in diesen experimentellen Daten nicht die Erklärung für die Diskrepanz zwischen theoretisch berechneten und experimentell beobachteten Übersättigungen sein kann.

4.2 Die Entropie des kritischen Clusters

Wenn wir noch einmal alle Schritte auf den letzten Seiten durchgehen, bleiben noch die Möglichkeiten, daß die Konzepte der Kondensationstheorie, d.h. die LP-Theorie oder sogar das Modell von Sziliard und Farkas aus irgendeinem Grund nicht anwendbar ist, oder daß die gemachten Berechnungen und Experimente zur Energie des Clusters qualitativ falsch sind. Es ist fast unmöglich, daß die Diskrepanz durch einen experimentellen Fehler zustande gekommen ist. Dazu wäre ein Fehler in der Druckbestimmung um den Faktor 10^3 oder in der Temperatur um ca. 50 K notwendig. Oder die Diffusionsnebelkammer selbst liefert einen großen systematischen Fehler. Es fehlt nämlich immer noch ein Experiment, in dem die gleiche Substanz bei gleichen Bedingungen sowohl in einer Diffusionsnebelkammer wie auch in z.B. einer Expansionskammer zur Kondensation gebracht wird.

Lothe-Pound haben sich natürlich auch mit der Frage beschäftigt, welcher Faktor für die Diskrepanz verantwortlich sein kann und haben dabei insbesondere die Temperatur des

Clusters diskutiert. Sie haben z.B. ausführlich die Frage behandelt, ob die Temperatur in dem System gleichmäßig ist, da durch die schnelle Entstehung des Clusters aus den Monomeren auf einmal viel Kondensationswärme vom Cluster abgegeben werden muß. Das Ergebnis ihrer sorgfältigen Berechnungen^[28] ist jedoch, daß dieser Effekt vernachlässigbar ist.

Es wurden außerdem Experimente gemacht^[60], bei denen der Inertgasdruck innerhalb der Diffusionsnebelkammer verändert wurde. Die Wärmeleitfähigkeit von Gasen ist zwar im benutzten Druckbereich unabhängig vom Druck des Inertgases, nicht jedoch die Kapazität der Wärmeaufnahme in der unmittelbaren Umgebung des Clusters. Wenn die Überhitzung des Clusters also ein Problem sein sollte, erwartet man, daß dieser Effekt durch eine Erhöhung des Inertgasdrucks verkleinert wird und der „heiße“ Cluster nicht sofort wieder zerfällt. Das Experiment hat jedoch einen gegenteiligen Effekt ergeben; die Kondensationsrate wird kleiner, wenn der Inertgasdruck erhöht wird.

Außerdem stellt uns das Kondensationsexperiment vor die Frage, warum die Kondensationsrate und damit die experimentell ermittelte Konzentration an kritischen Clustern so groß ist; der „heiße“ Cluster sollte ja zum gegenteiligen Effekt führen.

Eine Annahme, die bei der LP-Theorie, wie sie hier vorgestellt wurde, nicht berücksichtigt worden ist, ist, daß sich in der Flüssigkeit zufällig alle i Monomere eines gedachten i -mers in eine Richtung bewegen oder kollektiv rotieren können. Das heißt, das i -mer in der Flüssigkeit hat bereits Anteile einer Translations- und Rotationsentropie. Lothe und Pound haben diesen Effekt abgeschätzt und sind zu dem Ergebnis gekommen, daß dieser Beitrag klein ist, und sich ungefähr mit dem Faktor 10^{-3} in der Kondensationsrate niederschlagen sollte.

Reiss^[61] machte folgenden Vorschlag: „Das i -mer nimmt in der Flüssigkeit das Volumen iv_1 ein. Die Masse des i -mers ist in einem Punkt konzentriert, und diese Masse im_1 kann in dem Volumen iv_1 eine freie Translationsbewegung ausführen. Zudem kann das i -mer frei rotieren und der Beitrag $-kT \ln C_i^4/c_0$ wird durch diesen Effekt nahezu kompensiert.“ Dies ist jedoch eine sehr umstrittene und schwer vorstellbare Anschauung^[28].

Nehmen wir die ursprünglich von LP gemachte Korrektur für die „Rotation und Translation eines i -mers in der Flüssigkeit“ von ca. 10^{-3} noch hinzu, wird die Übereinstimmung mit dem Kondensationsexperiment noch geringfügig schlechter. Zur Berechnung der Rotationszustandssumme geometrischer Körper muß man streng genommen noch eine Symmetriekonstante einbeziehen, aber auch dieser Effekt ist klein, wenn überhaupt von Bedeutung.

Alle Effekte, die bisher aufgezeigt worden sind, sind nicht nur viel zu klein, sie zeigen auch

noch in die verkehrte Richtung. Das bedeutet, daß die Ergebnisse der Kondensationstheorie unsicher werden, da man noch nicht einmal einen vernünftigen Ausblick aufzeigen kann, wie der Widerspruch aufzulösen ist. Das Problem der Kondensationstheorie liegt darin, daß die bisher möglichen Kondensationsexperimente keinen wirklichen Test für die Richtigkeit der theoretischen Beschreibung der Vorgänge bieten. Zur Veranschaulichung der Problematik ist in Fig. 9 $\Delta\mu_i^0$ schematisch gegen i aufgetragen.

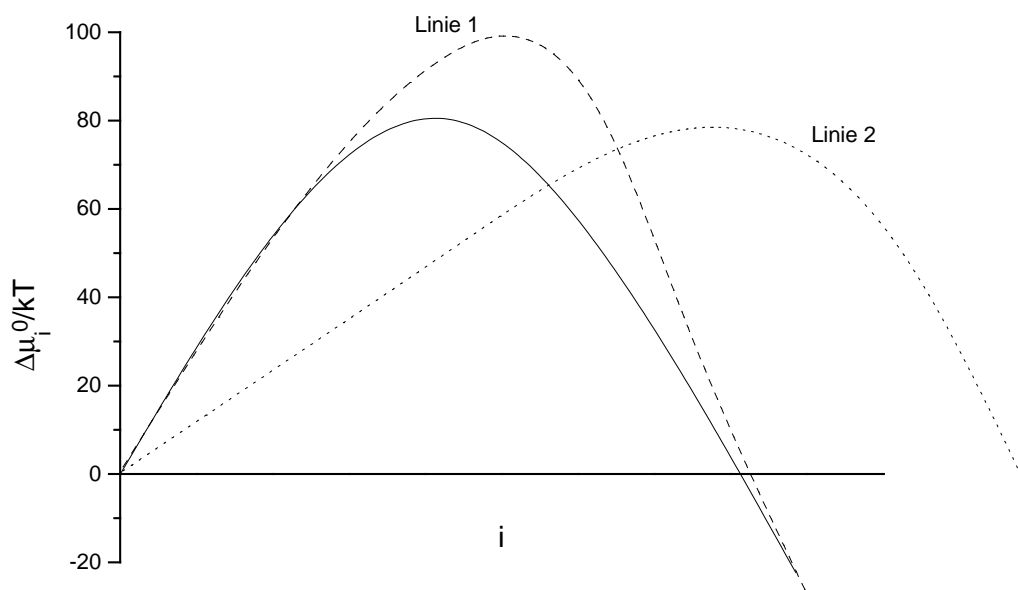


Fig. 9: Eine mögliche Gestalt der Differenz von Standardpotentialen (durchgezogene Linie), sowie 2 theoretische Versuche diese Kurve zu beschreiben.

Dabei sei die durchgezogene Linie diejenige, die das wirkliche Verhalten wiedergibt. Die Linien 1 und 2 sollen dagegen zwei Versuche darstellen, den Vorgang theoretisch zu beschreiben. Durch die bisherigen Kondensationsexperimente ist nur die Höhe des Maximums zugänglich. Linie 1 liefert für kleine und große Werte von i eine korrekte Beschreibung von $\Delta\mu_i^0$, ergibt jedoch eine sehr große Abweichung zu den experimentell beobachteten Kondensationsraten. Linie 2 hingegen ergibt eine gute Übereinstimmung mit der experimentell beobachteten Kondensationsrate, würde aber weder für kleine noch große Cluster den realen Verlauf von $\Delta\mu_i^0$ wiedergeben. Selbst wenn man also bei verschiedenen Temperaturen eine gute Übereinstimmung zwischen experimentell beobachteter und theoretisch ermittelter Kondensationsrate erhalten würde, kann man immer noch dem Irrtum

unterliegen, daß der durch Linie 2 gegebene Verlauf richtig sei. Erst wenn man die Rate J als Funktion von T und S bei verschiedenen Substanzen über einen weiten Bereich gemessen hätte, könnte man prüfen, daß nicht der 2te Fall in Fig. 9 bei der theoretischen Beschreibung benutzt wurde.

Das alles erklärt, warum die Kondensationsexperimente so schwierig zu beschreiben sind. Sie liefern zu wenig Informationen. Zusätzlich gibt es insbesondere für Cluster im Bereich von ca. 40 Monomeren so gut wie keine Informationen über die innere Energie oder gar die Entropie aus anderen Experimenten. Das Übergangsgebiet zwischen Atom oder Molekül auf der einen Seite und kondensierter Phase auf der anderen Seite ist bisher noch nicht ausreichend erforscht^[34, 35].

Die Differenz der chemischen Potentiale $\Delta\mu_{ic}^0$ setzt sich im Allgemeinen aus zwei Beiträgen zusammen, dem Energieterm und dem Entropieterm. Wenn wir davon ausgehen, daß der Energieterm im letzten Abschnitt richtig beschrieben worden ist, kann nur noch die Entropie der Grund dafür sein, daß $\Delta\mu_{ic}^0$ als Funktion von i nicht richtig beschrieben worden ist. Im Allgemeinen kann man die Entropie S als Funktion der Temperatur und des Volumens darstellen: $S=S(T,V)$. Die weiter oben erwähnten Betrachtungen von Lothe Pound^[28] zeigen jedoch einen sehr kleinen, wenn überhaupt vorhandenen Temperatureffekt. Deshalb bleibt nur das Volumen übrig. In der Tat ist es bei Quecksilberclustern, in denen ein von der Größe abhängiger Übergang von nichtmetallischen zu metallischem Verhalten stattfindet so, daß dadurch die Dichte in kleinen Clustern kleiner ist als in der makroskopischen Flüssigkeit. Aufgrund des Bindungsabstandes des Quecksilberdimeren^[56, 62] wurde die Dichte von sogenanntem hypothetischen nichtmetallischen Quecksilber zu $3,5 \text{ g/cm}^3$ ^[58] abgeschätzt. Der Wert für die Flüssigkeit liegt bei $\rho=13,5\text{g/cm}^3$. Da der Wert für die kleinen Cluster zwischen diesen beiden für die makroskopischen Systeme geltenden Werte liegt, wählen wir willkürlich einen Wert dazwischen von $\rho=5\text{g/cm}^3$. Die durch die Volumenänderung hervorgerufene Entropieänderung beträgt, da die Entropie eine Zustandsfunktion ist, pro Monomer

$$ds_1 = \left(\frac{\partial s}{\partial v_1} \right)_T dv_1 \quad (4.21)$$

und das zu lösende Integral lautet somit

$$\Delta s_1 = \int_{v_m}^{v_{nm}} \left(\frac{\partial s}{\partial v_1} \right)_T dv_1 \quad (4.22)$$

Aufgrund der Maxwell-Beziehungen ist

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v_1}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \quad (4.23)$$

und der Wert von $(\partial p/\partial T)_v$ kann aus P-V-T Messungen abgeschätzt werden. Wir nehmen einen mittleren Wert für die flüssige Phase von $20 \text{ bar/K}^{[63]}$ und erhalten, wenn wir diesen Wert als unabhängig vom v betrachten, so daß der Wert vor das Integral gezogen werden kann

$$\Delta s_1 = \int_{v_m}^{v_{nm}} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dV = 6,1k \quad (4.24)$$

als Entropieänderung pro Quecksilberatom in Einheiten der Boltzmannkonstante. Die Differenz der chemischen Potentiale $\Delta\mu_{ic}^0$ wird somit

$$\Delta\mu_{ic}^0 = 4\pi\sigma_i r^2 - kT \ln\left(\frac{C_i^4}{c_0}\right) - (i-1)kT \ln\left(\frac{p_0}{p_\infty}\right) - i\Delta s_1 T \quad (4.25)$$

Setzt man in diesen Ausdruck für σ_i die experimentellen Ergebnisse ein und für Δs_1 den Wert von $6.1k$ ein, kann man die experimentellen Kondensationsraten wiedergeben, wie in Fig. 10 zu sehen ist.

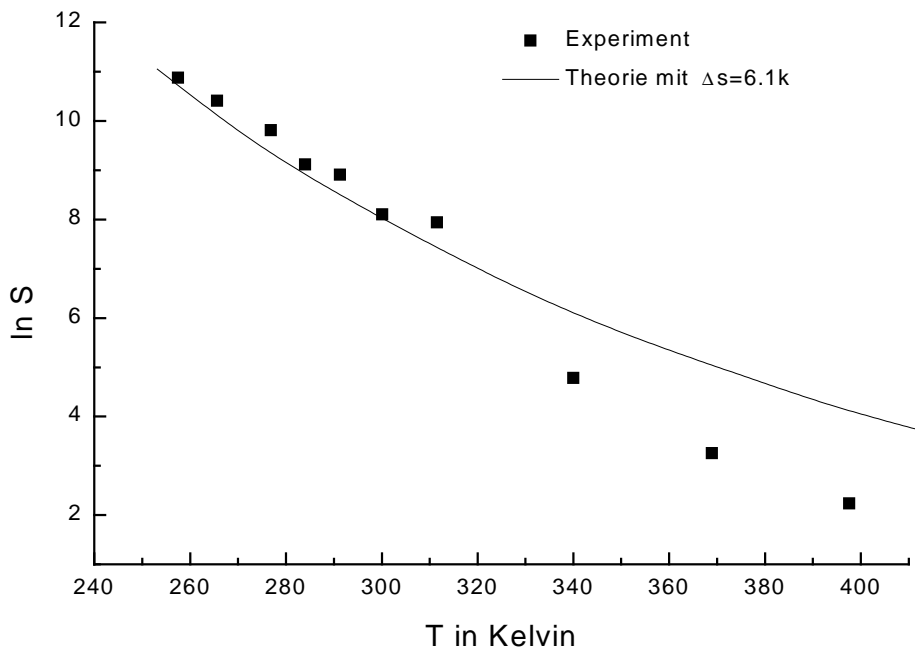


Fig. 10 Die kritischen Übersättigung von Quecksilber als Funktion der Temperatur

Inwieweit das Ergebnis, daß der Entropiedifferenz zwischen der Flüssigkeit und den Clustern, der durch die unterschiedliche Dichte zustande kommt, auch für andere System gültig ist, ist nicht allgemein zu beantworten. Die Dichte verändert sich bei Quecksilber um ca. 60 %, bei

Goldclustern^[64] macht es immerhin noch 25 % aus, und bei Systemen, die wie die Edelgase durch ein Lennard-Jones Potential wiedergegeben werden können, erwartet man, da der Gleichgewichtsabstand des Dimeren^[65] um 3 % größer ist, als der Abstand nächster Nachbarn in der Flüssigkeit, eine Expansion im Cluster um ca. 10 %.

5. Ausblick

Um sagen zu können, was Kondensationsexperimente und -theorie leisten können, muß zunächst einmal klar sein, was man für eine Information aus dem Experiment erhält. Erhalten wird eine Kondensationsrate. Wenn die bislang allgemein akzeptierten Vorstellungen richtig sind, wird die Kondensationsrate durch diejenigen Cluster bestimmt, die im hypothetischen Gleichgewichtsfall die niedrigste Konzentration haben. Die Konzentration der i -mere wiederum wird durch die etwas unanschauliche Differenz von Standardpotentialen $\Delta\mu_i^0$ zwischen der Flüssigkeit und dem Cluster bestimmt. Das bedeutet also, daß aus einem Kondensationsexperiment Informationen über die $\Delta\mu_i^0$ von Clustern für z.B. $i=12, 13, 14, 15$ erhalten wird.

Das erste zu lösende Problem in der Theorie ist, die Werte von i zu finden. Selbst wenn es gelingen würde, diese mit Hilfe irgendeiner Theorie zu bestimmen, bekommt man aus der experimentellen Beobachtung immer noch nicht die Information, welche Eigenschaften ein ganz bestimmtes i -mer hat, sondern nur die Information über die Eigenschaften einer Gruppe von Clustern. Die experimentell beobachtete Kondensationsrate würde sich kaum ändern, wenn z.B. der Cluster mit $i=13$ auf einmal eine ungewöhnlich niedrige innere Energie hätte, da die Kondensationsrate dann durch die Cluster mit $i=12, 14, 15$ bestimmt wird. Es darf also nicht erwartet werden, daß man Effekte wie z.B. einen Zustand niedriger Energie, wie er z.B. bei einer Ikosaederstruktur mit abgeschlossener Schale auftritt, beobachten kann. Es gilt ganz allgemein, daß Eigenschaften eines ganz bestimmten Clusters nicht erhalten werden können.

Andererseits haben Kondensationsexperimente im Gegensatz zu Experimenten in adiabatisch expandierten Clusterstrahlen den Vorteil, daß "thermodynamisches Gleichgewicht" vorliegt und der Wert von $\Delta\mu_i^0$ sehr genau ist. Von $\Delta\mu_i^0$ aus kann man versuchen, die inneren Energien $\Delta\mu_i^0$ einer bestimmten Verteilung der i -mere zu erhalten.

Die innere Energie ist deshalb von fundamentaler Bedeutung, weil man sie auch theoretisch ausrechnen kann. Dies gibt die einmalige Gelegenheit, aus zwei unabhängigen Gebieten, nämlich der theoretischen Chemie und der Kondensationsforschung genaue Daten über Cluster zu erhalten. Das wäre auf dem Gebiet der Clusterforschung von fundamentaler Bedeutung.

Ein Ansatz in der Kondensationstheorie, der unbedingt diskutiert, überprüft und weiter ausprobiert werden muß, stammt von Ford^[66]. Er versuchte weitgehend unabhängig von

irgendeiner Kondensationstheorie, aus den gemessenen Kondensationsraten sowohl i als auch Δu_i^0 zu bestimmen.

Als Substanz für ein solches Vorgehen bietet sich Xenon an. Für das Kondensationsexperiment ist es aufwendig, aber machbar zu handhaben. Für die theoretische Chemie sind Clusterrechnungen auch bei verschiedenen Temperaturen gerade noch durchführbar. Als wichtiger Nebeneffekt ist zu erwarten, daß man sich aus der großen Zahl von Kondensationstheorien endlich auf eine einigen kann.

Zusätzlich muß noch die Qualität der mit den beiden üblichen Techniken, der Expansionskammer und der Diffusionsnebelkammer, erhaltenen experimentellen Aussagen überprüft werden. Dies könnte man erreichen, indem man mit beiden Techniken für eine Substanz im gleichen Temperatur- und Übersättigungsbereich die Kondensationsrate messen würde. Insbesondere die neueren Arbeiten von Heist^[60, 67] lassen den Verdacht aufkommen, daß die Diffusionsnebelkammer vielleicht komplizierter und weniger gut verstanden ist, als bisher angenommen wurde.

Was zur Zeit auf dem Kondensationsgebiet passiert, ist jedoch alles andere als ermutigend. In kürzeren Abständen werden neue Theorien aufgestellt oder alte verbessert. Bei wegweisenden theoretischen Arbeiten wie den von Lothe Pound^[25] oder Ford^[66] muß man befürchten, daß sie in Vergessenheit geraten.

Obwohl die experimentellen Apparaturen in den letzten Jahrzehnten wesentlich verbessert worden sind, herrscht ein wenig Ratlosigkeit über die Zielsetzung. Es wird z.B. seit Jahrzehnten n-Nonan gemessen, obwohl eigentlich klar sein sollte, daß n-Nonan keinerlei Bedeutung für eine Verbesserung der Kondensationstheorie haben kann, da dieses System viel zu kompliziert ist.

Die Fülle an unterschiedlichsten experimentellen Daten und Theorien erlaubt es nicht, jede Theorie auf alle gemachten Experimente anzuwenden, um festzustellen, mit welcher Theorie die experimentellen Daten am besten wiedergegeben werden können. In diesem Zusammenhang muß positiv der Übersichtsartikel von Heist^[68] hervorgehoben werden, in dem wenigstens die Dampf-Flüssigkeit Kondensationsexperimente der Jahre 1968 bis 1992 zusammengestellt worden sind. Deshalb kann die kritische Bewertung einer Theorie nur auf Grundlage ihrer Folgerichtigkeit vorgenommen werden. Bis zur Veröffentlichung der Arbeit von von Lothe und Pound war ein stetiger Fortschritt in der Theorie und damit dem Verständnis der Eigenschaften von Clustern festzustellen. Mit der " fragwürdigen " Veröffentlichung von Reiss, Katz und Cohen^[61] wurde die LP-Theorie und damit der

anschauliche und folgerichtige Weg verlassen, dem Cluster eine Energie und eine Entropie zuzuweisen und sich mit diesen Größen zu beschäftigen.

Anhang

V_{frei} ist das Volumen das entfernt wurde, und nicht mehr zur Wechselwirkung zur Verfügung steht. V_R ist der Kugelschnitt des Clusters, d.h. der obere Kugelschnitt in Fig. 5 und V_d ist der untere Kugelschnitt. Der Durchmesser eines Monomers beträgt d_1 bzw. $2r_1$ und der Radius des Clusters ist durch R gegeben. Die Höhe des Kugelschnittes ist mit h bezeichnet und es ist:

$$\begin{aligned} V_{\text{frei}} &= \frac{4}{3}\pi d_1^3 - V_R - V_d \\ V_R &= \frac{\pi}{3}h^2(3R-h) \\ V_d &= \frac{\pi}{3}(d_1-h)^2(3d_1-(d_1-h)) \end{aligned} \quad (\text{A1})$$

Zwischen der Höhe und den Radien läßt sich folgende Beziehung herleiten:

$$\begin{aligned} \left(\frac{x}{2}\right)^2 + h^2 &= d_1^2 ; \left(\frac{x}{2}\right)^2 + (R-h)^2 = R^2 \\ \Rightarrow h &= \frac{d_1^2}{2R} = \frac{2r_1^2}{R} \end{aligned} \quad (\text{A2})$$

und zwischen den Radien und der Zahl der Teilchen i im Cluster:

$$\begin{aligned} V &= \frac{4}{3}\pi R^3 = i v_1 = i \frac{4}{3}\pi r_1^3 \\ \Rightarrow R^3 &= i r_1^3 \Leftrightarrow R = i^{1/3} r_1 \end{aligned} \quad (\text{A3})$$

so daß in Gl. (A1) R und h ersetzt werden können.

$$\begin{aligned} V_R &= \frac{\pi}{3} \left(\frac{4r_1^2}{i^{2/3}} \right) \left(3i^{1/3}R - \frac{2r_1}{i^{1/3}} \right) \\ &= \frac{4}{3}\pi r_1^3 (3i^{-1/3} - 2i) \\ V_d &= \frac{\pi}{3} \left(2r_1 - \frac{2r_1}{i^{1/3}} \right)^2 \left(4r_1 + \frac{2r_1}{i^{1/3}} \right) \\ &= \frac{4}{3}\pi r_1^3 \left(1 - \frac{1}{i^{1/3}} \right)^2 \left(4 + \frac{2}{i^{1/3}} \right) \\ &= \frac{4}{3}\pi r_1^3 \left(1 - \frac{2}{i^{1/3}} + \frac{1}{i^{2/3}} \right) \left(4 + \frac{2}{i^{1/3}} \right) \\ &= v_1 \left(4 - \frac{6}{i^{1/3}} + \frac{2}{i} \right) \end{aligned} \quad (\text{A4})$$

Damit wird das freie Volumen aus Gl. (A1), wenn man Gl. (A4) einsetzt

$$\begin{aligned}
V_{frei} &= 8v_1 - v_1 \left(3i^{-1/3} - \frac{2}{i} + 4 - 6i^{-1/3} + \frac{2}{i} \right) \\
&= 4v_1 + v_1 3i^{-1/3} \\
&= 4v_1 \left(1 + \frac{3}{4}i^{-1/3} \right)
\end{aligned} \tag{A5}$$

Die gesamte Oberflächenenergie E_{Ges} ist einerseits durch die Oberflächenspannung gegeben, andererseits ist sie proportional zur Zahl der Teilchen auf der Oberfläche, wobei die Proportionalitätskonstante die Oberflächenenergie e_1 pro Teilchen ist, d.h. es gilt:

$$\begin{aligned}
E_{ges} &= 4\pi R^2 \sigma(R) \\
E_{ges} &= N_{Ob} e_1 = \frac{4\pi R^2}{4\pi r_1^2} e_1
\end{aligned} \tag{A6}$$

Durch Vergleich der beiden Gleichungen erhält man, da e_1 gemäß Voraussetzung proportional zu V_{frei} ist

$$\begin{aligned}
\sigma(R) &\propto e_1 \propto V_{frei} \propto \left(1 + \frac{3}{4}i^{-1/3} \right) \\
\sigma(R) &= \sigma_\infty \left(1 + \frac{3}{4}i^{-1/3} \right)
\end{aligned} \tag{A7}$$

Die Proportionalitätskonstante ist die Oberflächenspannung für große Systeme σ_∞ .

Literatur

1. Fahrenheit, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **39**, 78 (1724)
2. Fischer, *Geschichte der Physik*, Göttingen **5**, 279 (1804); Gehlers *phys. Wörterbuch* **1**, 678, (1789)
3. Berthollet, *Essai de statique chimique*, **1**, 32, (1803)
4. Lowitz, *Crells Chemische Annalen*, **1**, 3, (1795)
5. J. L. Gay Lussac, *Ann. De Chimie*, **87**, 225, (1813)
6. J. L. Gay Lussac, *Ann. Chim.. Phys.*, **11**, 296, (1819)
7. de Luc, *Recherches sur les Modifications de l'Atmosphere*, Geneva, **1**, 352, (1772)
8. A. van Hook, in *Principles of Sugar Technology*, (P. Honig, ed.) Elsevier, London, Vol. II., 136; K. A. Jackson in *Nucleation Phenomena*, American Chemical Soc., Washington, (1966), 37
9. D. Gernez, *Compt. Rend.*, **63**, 843, (1866)
10. L. C. de Coppet, *Ann. Chim. Phys.* (5), **6**, 275, (1875)
11. J. Aitken, *Trans. Roy. Soc. Edinburgh*, **30**, 337, (1880-1881); *ibid.* **39**, 15, (1897); *Nature*, **23**, 195, 384, (1881); Collected Papers, (C. G. Knott, ed.) Cambridge Univ. Press (1922)
12. R. von Helmholtz, *Ann. Physik*, **27**, 508, (1886); *ibid.* **32**, 1, (1887)
13. C. T. R. Wilson, *Phil. Trans.*, **A189**, 265, (1897); **192**, 403, (1899); **193**, 289, (1900); *Phil. Mag.* **4**, 608, (1902); W. G. Courtney, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2024, (1962); *ibid.*, **38**, 144, (1963); E. F. Allard and J. L. Kassner, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1401, (1965); J. G. Wilson, *The Principles of Cloud Chamber Technique*, Cambridge University Press, (1951)
14. P. Laplace, *Traite de Mechanique Celeste*, Vol. 4, Courcier, Paris, (1806)
15. W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.*, **22**, 289, (1897); **34**, 493, (1900)
16. J. W. Gibbs, *Scientific Papers*, Longmans Green, London, (1906), Vol. 1, p. 252
17. H. A. Miers und F. Isaac, *J. Chem. Soc.*, **89**, 413 (1906); **93**, 927 (1908)
18. L. C. de Coppet, *Ann. Chim. Phys.*, **10**, 457, (1907)
19. L. Szilard, zitiert in L. Farkas, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **A125**, 236, (1927)
20. M. Volmer, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **25**, 555, (1929)
21. R. Becker and W. Döring, *Ann. Physik*, **24**, 719, (1935)
22. J. B. Zeldovitch, *Acta physicochimica*, U.R.S.S., **18**, 1, (1943)
23. J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, Clarendon, Oxford, (1946)
24. W. G. Courtney, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2009, (1962); *ibid.*, **35**, 2249, (1961)
25. J. Lothe und G. M. Pound, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2080, (1962)
26. A. Dillmann und G. E. A. Meier, *J. Chem. Phys.*, **94**, 3872, (1991)
27. J. E. McDonald, *Am. J. Phys.*, **31**, 31, (1963)
28. J. Lothe, G. M. Pound, in A. C. Zettlemoyer, *Nucleation*, 138 (1969)
29. M. Volmer, *Kinetik der Phasenbildung*, Steinkopff, Dresden und Leipzig, (1939)
30. R. Strey, P.E Wagner, T. Schmeling, *J. Chem. Phys.*, **84**, 2325, (1986)
31. H. Reiss, *Advances in Colloid and Interface Science*, **7**, 1, (1977)
32. Y. Viisanen, R. Strey, H. Reiss, *J. Chem. Phys.*, **99**, 4680, (1993)
33. J. Martens, H. Uchtmann, F. Hensel, *J. Phys. Chem.*, **91**, 2489 (1987)
34. W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.*, **65**, 611, (1993)
35. T. P. Martin, *Angew. Chemie*. **98**, 197, (1986)
36. I. J. Ford, *J. Chem. Phys.*, **99**, 764, (1993)
37. W. K. Kegel, *J. Chem. Phys.*, **102**, 1094, (1995)

38. H. Reiss, *J. Chem. Phys.*, **18**, 840, (1950)
39. A. Langsdorf, *Rev. Sci. Instr.*, **10**, 91 (1939)
40. J. P. Franck, H. G. Hertz, *Z. f. Physik*, **143**, 559 (1956)
41. S. P. Buxbaum, Z. U. Haq, J. L. Katz, R. Partch, *J. Chem. Phys.*, **85**, 5207 (1986)
42. S. D. Baranovskii, R. Dettmer, F. Hensel, H. Uchtmann, *J. Chem. Phys.*, **103**, 7796 (1995)
43. C. H. Hung, M. J. Krasnopoler, J. L. Katz, *J. Chem. Phys.*, **90**, 1856 (1989)
44. J. L. Clavelin, P. Mirabel, *Chem. Phys. Lett.*, **65**, 327, (1979)
45. J. Martens, Dissertation, Philipps-Universität Marburg (1987)
46. J. L. Katz, T. McLaughlin, J. L. Katz, *Phys. Rev. A*, **26**, 2235 (1982)
47. A. B. Callear, K. L. Lai, *Chem. Phys. Lett*, **64**, 100 (1979)
48. M. Stock, E. W. Smith, R. E. Drullinger, M. M. Hessel, J. Pourcin, *J. Chem. Phys.*, **68**, 1785, (1978)
49. G. M. Pastor , P. Stümpfli, K. H. Benneman, *Phys. Scr.*, **38**, 623, (1988); *Europhys. Lett.* **7**, 419, (1988)
50. P. P. Singh, *Phys. Rev. B*, **49**, 4954, (1994)
51. P. W. Atkins, *Physical Chemistry 5th Ed.*, Tab.2.12, S. C14
52. *ibid*, C11
53. R. C. Tolman, *J. Chem. Phys.*, **17**, 333, (1949)
54. E. A. Guggenheim, *Thermodynamics, 2nd Ed.*, 1950
55. H. Haberland, H. Kornmeier, H. Langosch, M. Oschwald, G. Tanner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 2473, (1990)
56. A. Zehacker, M. C. Duval, C. Jouviet, C. Lardeux-Dedonder, D. Solgadi, B. Soep, O. B. d' Azy, *J. Chem. Phys.* **86**, 6565, (1987)
57. B. W. van de Waal, *J. Chem. Phys.*, **90**, 3407, (1989)
58. A. R. Miedema, *Phil. Mag. B*, **43**, 251, (1981)
59. Handbook of Chemistry and Physics 64th Ed., F-64, von Bering, Ioileva; Doklady A.N. 93, 85 (1953)
60. R. H. Heist, M. Janjua, J. Ahmed, *J. Phys. Chem.*, **98**, 4443 (1994)
61. H. Reiss, J. L. Katz, E. R. Cohen, *J. Chem. Phys.*, **48**, 5553, (1968)
62. C. F. Kunz, D. Hättig, B. A. Hess, *Molecular Physics*, **88**, 1, 1996
63. W. Götzlaff, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg (1988)
64. O. D. Häberlen, S.C. Chung, M. Stener, N. Rösch, *J. Chem. Phys.*, **106**, 5189, (1997)
65. Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik, 9te Auflage*, S. 88-89
66. Ford, *J. Chem. Phys.*, **105**, 8324, (1996)
67. A. Bertelsmann, R.H. Heist, *J. Chem. Phys.*, **106**, 610, (1997)
68. R.H. Heist, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **23** No. 5, 781, (1994)