

Judith Wölk: Homogene Keimbildung von H₂O und D₂O. 2001

Unter Verwendung einer Nukleationspulskammer und einer Überschalldüse wurde die unäre und binäre Keimbildung von leichtem (H₂O) und schwerem (D₂O) Wasser untersucht. Der Vergleich der unären Keimbildungsraten J als Funktion des tatsächlichen Dampfdruckes p_v zeigt, daß für D₂O ein um einen Faktor 3000 niedrigerer Dampfdruck benötigt wird, um unter gleichen Temperaturbedingungen wie H₂O zu keimen. Werden die experimentellen Keimbildungsraten J jedoch als Funktion der Übersättigung S betrachtet, so stimmen sie im Rahmen des Meßfehlers überein. Die klassische Keimbildungstheorie nach Becker und Döring beschreibt recht gut die experimentell erhaltenen Keimbildungsraten, und bei 240 K stimmen die Vorhersagen sogar quantitativ überein. Allerdings zeigt sie im Vergleich mit den experimentellen Daten einen stärkeren Temperaturgang. Im Gegensatz dazu liefert die Girshick-Chiu Theorie einen verbesserten Temperaturgang, sagt aber Raten voraus, die um einen Faktor von 7000 zu hoch liegen. Die nach dem Keimbildungstheorem von Kashchiev aus den Steigungen der experimentellen J-S-Kurven ermittelten Teilchenzahlen n^* im kritischen Cluster sind für beide Isotopenverbindungen nahezu identisch. Ein Vergleich mit den nach Gibbs-Thomson berechneten Molekülzahlen zeigt eine erstaunlich gute Übereinstimmung und unterstützt die Gültigkeit der Gibbs-Thomson Gleichung. Für das binäre H₂O-D₂O System wurde sowohl mit der Nukleationspulskammer als auch mit der Überschalldüse ein ideales Verhalten gefunden. Während die Messungen mit der Nukleationspulskammer zeigen, daß die Zahl der Moleküle im kritischen Cluster für alle untersuchten Mischungen identisch ist, liefert die Kombination der Düsen Experimente mit SANS Informationen über die Teilchenzahldichte N , den Radius $\langle r \rangle$ und die Polydispersität p_d des hergestellten Aerosols. Auf Basis beider Experimente konnte eine empirische Formel entwickelt werden, die es erlaubt, Keimbildungsraten für einen Temperaturbereich von $200 < T / K < 270$ und einer Übersättigung von $5 < S < 200$ über einen weiten Bereich ($1 < J / \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1} < 1020$) zu berechnen.

Unary and binary homogeneous nucleation of light (H₂O) and heavy (D₂O) water has been measured under identical conditions using a nucleation pulse chamber and a supersonic nozzle. Comparing the nucleation rates for H₂O and D₂O at the same respective vapor pressure p_v and temperature T the rates differ by a factor of 3000. However, the individual data points superimpose, if compared at the same supersaturation. Predictions by the classical nucleation theory - using the most recent expressions for temperature-dependent vapor pressure, surface tension and density - are compared to the experimental data. While the predictions correctly yield the slope of the experimental nucleation rate curves and for temperatures around $T = 240$ K even the correct absolute rate, the temperature dependence is experimentally shown to be weaker. In contrast, the self-consistent theory by Girshick and Chiu provides an improved temperature dependence, but predicts rates which are off by a factor of 7000. The number of molecules in the critical cluster, which are obtained from the slopes $[d \ln J / d \ln S]_T$ of the nucleation rate curves are nearly the same for both isotopes, and allow a direct test of the Gibbs-Thomson equation and support its validity. An ideal behavior of the binary H₂O-D₂O system was found with both, the nucleation pulse technique and the nozzle. While the nucleation pulse measurements show that the number of particles in the critical cluster are nearly the same for the examined mixtures, a combination of the nozzle experiment with SANS provides information on the number density N , the mean radius $\langle r \rangle$ and the polydispersity p_d of the generated aerosol. On the basis of the combined experiments an empirical relation is developed allowing to predict for temperatures ($200 < T / K < 270$) and supersaturations ($5 < S < 200$) nucleation rates for water over an extended range ($1 < J / \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1} < 1020$).