

Strömungs- und Transportprozesse in Mikrokanälen

P. Ehrhard, I. Meisel, IKET

Einleitung

Durch den Fortschritt in den Fertigungstechniken für Mikrostrukturen werden mikrofluidische Bausteine in vielen Anwendungen relevant. Bei Strömungen in Mikrokanälen können beispielsweise durch kleinste Fluidmengen, durch große Wärme- und Stoffübertragungsflächen, durch elektrokinetische oder andere Grenzflächeneffekte erhebliche Vorteile gegenüber makroskopischen Strömungen erzielt werden. Dies erlaubt etwa die (parallele) Durchführung hochgenauer und reproduzierbarer chemischer oder biologischer Analysen, die Entwicklung äußerst kompakter Wärmetauscher oder eine hochpräzise und sichere (thermische) Prozessführung in der Verfahrenstechnik.

Die modellhafte Beschreibung der Strömungs- und Transportprozesse in Mikroströmungen stellt ein wichtiges Werkzeug bei der Entwicklung und bei der Optimierung mikrofluidischer Anwendungen dar. So kann die Entwicklung und Fertigung einer Vielzahl von Testmustern erheblich durch den Einsatz von zuverlässigen numerischen Simulationen reduziert werden. Dies setzt zwingend voraus, dass die verwendeten Modelle adäquat sind und deshalb die Simulationen die wesentliche Physik richtig wiedergeben. An dieser Stelle ist auf die enorme Bedeutung von ausgesuchten Validierungs-Experimenten hinzuweisen, die genau diesen Aspekt zu überprüfen haben.

Theoretische Beschreibung von Mikroströmungen

Betrachten wir Mikroströmungen in Kanälen von 1-1000 μm Kanalweite, so stellt sich zuerst die Frage ob die Grundgleichungen und Randbedingungen aus der Kontinuumsmechanik gültig bleiben. Hierbei müssen wir zwischen Gasen und Flüssigkeiten unterscheiden [1]:

- a) Bei Gasen kann über das etablierte Konzept der mittleren freien Weglänge ein Kriterium abgeleitet werden, welches auf der Knudsen-Zahl basiert [2]. Die Knudsen-Zahl ist das Verhältnis aus mittlerer freier Weglänge und Kanalweite. Für $\text{Kn} \leq 10^{-3}$ erwarten wir uneingeschränkte Gültigkeit der Kontinuumsmechanik, für $10^{-3} \leq \text{Kn} \leq 10^{-1}$ kann in einem Übergangsbereich die Kontinuumsmechanik mit modifizierten Randbedingungen (z.B. Navier-Rutschbedingung [2]) verwendet werden. Haben wir etwa Luft unter Normalbedingungen (293 K, 1 atm) in einem Kanal von 1 μm Kanalweite, so wird $\text{Kn} = 0.065$. Dieses Beispiel macht deutlich, dass wir in kleinen Kanälen durchaus in den Übergangsbereich kommen können, wo Modifikationen der Kontinuumsmechanik notwendig werden. Die Situation verschärft sich im übrigen, wenn etwa niedrige Drücke, hohe Temperaturen oder große Gasmoleküle vorliegen.
- b) Bei Flüssigkeiten ist das Konzept der mittleren freien Weglänge nicht anwendbar, weil die

mittleren Molekülabstände um Größenordnungen kleiner sind und deshalb die Moleküle permanent wechselwirken. Tendenziell ist deshalb zu erwarten, dass die Anwendung der Kontinuumsmechanik unproblematischer ist als für Gase. Für Wasser unter Normalbedingungen kann etwa eine empirische Scherrate von $\gamma \geq 2.4 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ für das Auftreten von nicht-Newtonschem Verhalten, und eine empirische Scherrate von $\gamma \geq 1.2 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ für das Versagen der Navier-Rutschbedingung gefunden werden [3,4]. Selbst unter extremen Bedingungen sind Scherraten von $\gamma > 10^6 \text{ s}^{-1}$ in Mikrokanälen kaum erreichbar. Lediglich extrem große Moleküle in kleinsten Kanälen könnten eine Ausnahme darstellen.

Mit dem Grundgerüst der Kontinuumsmechanik ist es somit möglich, Gasströmungen in Mikrokanälen bedingt und Flüssigkeitsströmungen uneingeschränkt zu behandeln. So stellt sich weiter die Frage, welche Effekte in Mikrokanälen in den Vordergrund treten und welche Effekte eine untergeordnete Rolle spielen. Dies können wir formal mit Hilfe einer Dimensionsanalyse beantworten.

Dimensionsanalyse

Bevor wir uns den dimensionslosen Kennzahlen zuwenden, ist es sinnvoll die Größenordnung der physikalischen Größen abzuschätzen. Dies erlaubt, im Vergleich zur Makroströmung, Änderungen zu quantifizieren. Wir folgen hier in Teilen der Vorgehens-

weise von [5]. In Tab. 1 sind einige physikalische Größen in ihrer Größenordnung für Makroströmungen und für Mikroströmungen abgeschätzt. Kanäle oder Rohre in Makroströmungen haben typisch einige cm Kanalweite, während wir für Mikroströmungen einige 10 μm Kanalweite unterstellen. Entsprechend erwarten wir für die Kanallänge in Makroströmungen einige m und in Mikroströmungen einige cm. Die Geschwindigkeiten in Makroströmungen liegen typisch bei einigen m/s, während in Mikroströmungen einige mm/s auftreten. Die Festlegung der Größen d , l , u kann durchaus, je nach Geschmack, um eine Zehnerpotenz nach oben oder nach unten verschoben werden. Dies ändert lediglich die Größenordnung, nicht aber die Tendenz der folgenden Aussagen.

Basierend auf den festgelegten Größen d , l , u , wird es möglich, andere Größen wie Druckabfall, Massenstrom, Volumenstrom und

Kräfteverhältnisse abzuschätzen. Wir werden hier nur die Ergebnisse diskutieren, eine vollständige Ableitung findet sich in [6]. Wir unterstellen stets, dass die Fluideigenschaften in der Makro- und in der Mikroströmung in etwa gleich sind (präzise: gleiche Größenordnung haben). Weiterhin ist es ausreichend, das Verhältnis der diskutierten Größen in Mikro- und Makroströmung zu betrachten.

Der laminare Druckabfall in einem Kanal folgt der Abhängigkeit $\Delta p \propto ul/d^2$. Gemäß Tab. 1 ist demnach in Mikrokanälen ein höherer Druckabfall zu erwarten als in Makrokanälen. Die Volumen- und Massenströme in Kanälen verhalten sich gemäß $dV/dt, dm/dt \propto ud^2$, so dass in Mikrokanälen drastisch kleinere Volumen- und Massenströme auftreten werden.

Zur Bewertung der maßgeblichen Kräfte in der Strömung erweisen sich Kennzahlen auf Basis von Kräfteverhältnissen als aussage-

kräftig. Die Reynolds-Zahl charakterisiert das Verhältnis von Trägheitskräften F_T und Reibungskräften F_R . Sie verhält sich gemäß $Re \propto ud$ und demgemäß wird die Reynolds-Zahl in Mikrokanälen dramatisch kleiner als in Makrokanälen. In der Regel dominieren deshalb die Reibungskräfte im Mikrokanal, und ein Übergang zu turbulenter Strömung tritt wegen schwacher Trägheitskräfte nicht auf. Gleichzeitig erscheint es sinnvoll, alle weiteren Kräfte mit der Reibungskraft zu vergleichen. Die Stokes-Zahl, welche das Verhältnis aus Druckkräften F_D und Reibungskräften F_R angibt, wird demgemäß $Sto \sim 1$.

Das Verhältnis aus Schwerkraft F_S und Reibungskraft F_R können wir gemäß $Re/Fr \propto d^2/u$ mit Hilfe der Reynolds-Zahl und der Froude-Zahl $Fr \propto F_T/F_S$ ausdrücken. In Mikrokanälen wird sich die Schwerkraft deshalb deutlich schwächer als in Makrokanälen auswirken. Das Verhältnis aus Kapillarkräften

		makro	mikro		mikro/makro	
Kanalweite	d	$\sim 10^{-2}$ m	$\sim 10^{-5}$ m		$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-3}$
Kanallänge	l	~ 1 m	$\sim 10^{-2}$ m		$\sim 10^{-2}$	$\sim 10^{-2}$
Mittlere Geschwindigkeit	u	~ 1 m/s	$\sim 10^{-3}$ m/s	~ 1 m/s	$\sim 10^{-3}$	~ 1
Druckabfall	Δp				~ 10	$\sim 10^4$
Volumen-, Massenstrom	$dV/dt, dm/dt$				$\sim 10^{-9}$	$\sim 10^{-6}$
Reynolds-Zahl $\propto F_T/F_R$	Re				$\sim 10^{-6}$	$\sim 10^{-3}$
F_S/F_R	Re/Fr				$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-6}$
F_G/F_R	Re/We				$\sim 10^3$	~ 1
Aufheizspanne	ΔT				$(\sim 10^4)$	~ 10
Wärmeleitanteil	q_{WL}/q_{kon}				$(\sim 10^5)$	$\sim 10^2$

Tab. 1: Typische Größenordnungen der physikalischen Größen und Quotienten der Größenordnungen aus Mikroströmung und Makroströmung (grau schattiert für Mikrowärmetauscher).

(oder allgemein Grenzflächenkräften) F_G und Reibungskräften F_R kommt im Quotienten $Re/We \propto 1/u$ zum Ausdruck. Hierin tritt die Weber-Zahl $We \propto F_T/F_G$ auf. Wir können in Mikrokanälen somit einen deutlich größeren Einfluss von Kapillarkräften, oder allgemein von Grenzflächenkräften, erwarten. Bei einphasiger Strömung sind (nach anfänglicher Benetzung) keine Fluid/Fluid-Grenzflächen präsent, so dass in diesem Fall keine Kapillarkräfte wirken. Gleichwohl können an Fluid/Wand-Grenzflächen Kräfte auftreten, welche etwa durch nichtisotherme Verhältnisse oder elektrische Felder verursacht werden. Auch solche Grenzflächenkräfte werden durch die Abhängigkeit von Re/We erfasst. Der starke Einfluss aller Grenzflächenkräfte hängt mit dem extrem großen Verhältnis aus Oberfläche und Volumen in Mikrokanälen zusammen. Dies legt den Schluss nahe, dass auch Wärme- und Stoffübertragung in Mikrokanälen, weil durch die Übertragungsfläche bestimmt, sehr effizient möglich ist.

Nach Betrachtung der mechanischen Aspekte wollen wir nun den Aspekt des Wärmetransports und der Wärmeübertragung näher beleuchten. Aufgrund der Analogie zwischen Wärme- und Stofftransport sind diese Überlegungen auch auf den Stofftransport übertragbar. Wir erwärmen hierzu etwa die Kanalwand um eine gewisse Temperaturdifferenz gegenüber dem Fluid und fragen, um welche Aufheizspanne ΔT sich das Fluid beim Durchlauf durch den Kanal erwärmt. Wir finden hierzu die Abhängigkeit $\Delta T \propto l/du$, womit gemäß Tab. 1 eine drastisch höhere

Aufheizspanne in Mikrokanälen folgt. Eine solch große Aufheizspanne ist natürlich nicht sinnvoll, weil das Fluid in kürzester Zeit die Wandtemperatur annimmt und deshalb im größten Teil des Kanals kein Wärmeübergang mehr erfolgt. Es ist deshalb geboten, in einem Mikrokanal zur Wärmeübertragung deutlich höhere Strömungsgeschwindigkeiten zu wählen, etwa entsprechend den grauschattierten Teilen von Tab. 1.

Mit den in den grauschattierten Teilen von Tab. 1 gegebenen Parametern wird eine moderate Aufheizspanne erreicht, wie sie in einem Wärmetauscherkanal sinnvoll ist. Leider erhöht die große Strömungsgeschwindigkeit gleichzeitig den Druckabfall erheblich. Die Tendenz der Aussagen zur Trägheitskraft F_T und Schwerkraft F_S bleibt bei Verschiebung der Größenordnungen erhalten (vgl. Tab. 1). Die Kapillar- bzw. Grenzflächenkräfte F_G werden hingegen bei dieser Parameterwahl eine deutlich schwächere Rolle spielen.

Zur Charakterisierung des Wärmetransports bieten sich Quotienten aus Wärmeströmen an. Das Verhältnis aus diffusiv (durch Wärmeleitung) transportierter Wärme q_{WL} und konvektiv transportierter Wärme q_{kon} verhält sich gemäß $q_{WL}/q_{kon} \propto 1/(lu)$. Wir können deshalb davon ausgehen, dass die im Fluid durch Wärmeleitung axial transportierte Wärme in Mikrokanälen deutlich wichtiger ist als in Makrokanälen. Ähnliches gilt im übrigen für die axiale Wärmeleitung in der Wand.

Wir werden uns im folgenden Beispiel auf die Mikroströmungen von

Flüssigkeiten beschränken, welche durch die Parameter im unshattierten Teil von Tab. 1 gekennzeichnet sind. Solche Strömungen sind beispielsweise in chemischen oder biologischen Analyse-Chips („lab on chip“, „ μ TAS“) relevant. Die prominente Rolle von Grenzflächenkräften haben wir bereits oben diskutiert. Das Beispiele bezieht sich deshalb auf die Ausnutzung der elektrischen Doppelschicht in einem elektrisch erregten Mikromischer.

Elektrisch erregter Mikromischer

In vielen mikrofluidischen Anwendungen zur chemischen oder biologischen Analyse und in Mikroreaktoren spielt die Mischung von Flüssigkeiten eine wichtige Rolle. Allgemein können wir die Vermischung als einen zweistufigen Prozess auffassen: (i) zunächst wird die Kontaktfläche zwischen den zu mischenden Flüssigkeiten vergrößert und die Dicke einzelner Flüssigkeitslamellen wird minimiert, (ii) die Stoffdiffusion kann dann effektiv die Mischung auf molekularen Skalen herstellen. Zwischen mischbaren Flüssigkeiten existiert natürlich keine Grenzfläche, so dass wir auf den Begriff Kontaktfläche ausweichen. In makroskopischen Mischern ist die (Kanal-)Reynolds-Zahl meist groß, so dass Trägheitskräfte und Strömungsinstabilitäten genutzt werden können um die Kontaktfläche zu vergrößern und damit effektive Diffusion zu ermöglichen. In Mikromischern hingegen, sind kleine (Kanal-)Reynolds-Zahlen typisch. Dies bedeutet, dass Trägheitseffekte schwach sind und andere Maßnahmen zur Vergröße-

zung der Kontaktfläche eingesetzt werden müssen.

In Mikromischern sind bisher verschiedene Klassen von Verfahren zur Vergrößerung der Kontaktfläche vorgeschlagen worden [7]:

- a) Durch Multilamination wird eine Vielzahl dünner Flüssigkeitsstrahlen erzeugt und wechselweise zusammengeführt. So erhält man große Kontaktflächen zwischen den Flüssigkeiten und eine effektive Diffusion wird möglich. Diese Verfahren bedürfen jedoch aufwendiger dreidimensionaler Flüssigkeitsführung mit entsprechend komplexer Geometrie der Mikrostrukturen. Aus diesen Gründen sind solche Mikromischer nur bedingt für (billige) Massenfertigung geeignet.
- b) Durch oszillierende Strömung in Seitenkanälen wird die Strömung im Mischkanal aufgefaltet, was gleichfalls zu großen Kontaktflächen zwischen den Flüssigkeiten führt. Die oszillierende Strömung in den Seitenkanälen wird hierbei durch mechanische oder elektro-mechanische Einrichtungen wie Pumpen, Membranen oder Piezo-Kristalle erzeugt.
- c) Durch geeignete komplexe Wandstrukturen im Mischkanal werden Sekundärströmungen induziert, welche ebenfalls die Strömung und damit die Kontaktfläche auffalten.

Der Grundgedanke des folgenden Mischkonzepts besteht darin, in der elektrischen Doppelschicht (an Flüssigkeits/Wand-Grenzflächen) zeitabhängige elektri-

sche Kräfte zu induzieren. Dies ist mit einem von außen angelegten elektrischen Feld geeigneter Orientierung, Amplitude und Frequenz möglich. So kann eine zeitabhängige Strömung auch bei niedrigen Reynolds-Zahlen angeregt werden, welche zur Auffaltung und Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen den beiden Flüssigkeiten führt. Die große Kontaktfläche erlaubt dann eine effektive Diffusion und damit schnelle Vermischung. Die Erregungsfrequenz kann hierbei so optimiert werden, dass sie in Resonanz mit der Strömung erfolgt.

Flüssigkeiten, wie beispielsweise wässrige Lösungen, enthalten meist Ladungsträger in Form von Ionen. Im Innern der Flüssigkeit sind die Ionen unterschiedlicher Ladung gleichverteilt, so dass dort die Flüssigkeit elektrisch neutral ist. An der Wand hingegen kommt es zu einer erhöhten Konzentration eines der beiden Ladungsträger und damit zu einer elektrisch nicht neutralen Schicht. Die Ladungsverteilung kann mit der sogenannten Debye-Hückel-Approximation angenähert werden, so dass sich gemäß

$$\rho_e(y) = \frac{q_w}{l_D} e^{-y/l_D} \quad (1)$$

eine exponentielle Ladungsverteilung in Wandnähe ergibt [8]. In (1) bezeichnet $q_w = \epsilon \zeta / l_D$ die Ladungsdichte der Wand, welche mit dem Zeta-Potential ζ , der Debye-Länge l_D und der Dielektrizitätskonstante ϵ der Flüssigkeit verknüpft ist. y ist die wandnormale Koordinate. Die Debye-Länge l_D charakterisiert die Dicke der elektrisch nicht neutralen Schicht, welche

auch als elektrische Doppelschicht (EDL) bezeichnet wird. In Flüssigkeiten ist l_D üblicherweise kleiner als $1 \mu\text{m}$. Nur in der elektrischen Doppelschicht können elektrische Kräfte induziert werden.

Auch in Mikrokanälen erweist sich die Debye-Länge l_D als deutlich kleiner als die Kanalweite d . Um die elektrische Doppelschicht in einer numerischen Simulation vernünftig aufzulösen, wäre deshalb eine erhebliche Verfeinerung des Rechengitters in Wandnähe erforderlich. Dies würde den Rechenaufwand dramatisch erhöhen. In [6] wird eine sog. angepasste asymptotische Entwicklung abgeleitet, welche eine näherungsweise (analytische) Behandlung der elektrischen Doppelschicht erlaubt, und damit die numerische Simulation solcher Strömungen auf relativ groben Gittern zulässt.

Im folgenden Beispiel sind Ergebnisse einer numerischen Simulation zu einem elektrisch erregten Mikromischer in einem mäandrierförmigen Kanal gegeben. Hierzu werden die instationären, zweidimensionalen (ebenen) Erhaltungsgleichungen (Kontinuitätsgleichung, Navier-Stokes-Gleichungen, Stofftransportgleichung) mit Hilfe eines Finite-Elemente-Verfahrens dimensionslos ohne/mit einem harmonisch oszillierenden, vertikalen elektrischen Feld gelöst. Hierbei machen wir von der vereinfachten Behandlung durch ein asymptotische Repräsentation der elektrischen Doppelschichten Gebrauch. Ein vollständige Darstellung der zugrundeliegenden Skalierung, Gleichungen und Randbedingungen findet sich in [9]. Abb. 1 zeigt das Konzentra-

tionsfeld ohne elektrische Erregung. Mit den Parametern Reynolds-Zahl $Re = 10$ und Schmidt-Zahl $Sc = 100$ ist das Problem dimensionslos festgelegt. Es ist $Re = ud/\nu$, $Sc = \nu/D$, mit der kinematischen Viskosität ν der Flüssigkeit und der Stoffdiffusivität D . In einem wassergefüllten Kanal entspricht diese Parameterwahl etwa eine Kanalweite von $d = 250 \mu\text{m}$ und einer mittleren Geschwindigkeit von $u = 40 \text{ mm/s}$.

Wir erkennen, dass die beiden Flüssigkeiten im wesentlichen unvermischt durch den Mäander strömen, weil durch fehlende Trägheitseffekte weder Ablösung noch Instabilitäten auftreten. Lediglich an der Kontaktfläche zwischen den beiden Flüssigkeiten kommt es infolge der Stoffdiffusion zu einer geringen Vermischung. Die unvermischten Flüssigkeiten erscheinen in Abb. 1 rot und blau, während die perfekt durchmischte Flüssigkeit grün erscheint.

In Abb. 2 ist das Konzentrationsfeld mit elektrischer Erregung gezeigt. Die Parameter Re , Sc sind gleich wie in Abb. 1, das vertikale oszillierende elektrische Feld hat eine Amplitude von $E = 20 \text{ V/mm}$ bei einer Erregungsfrequenz von $f = 16 \text{ Hz}$. Wir erkennen, dass aufgrund der (vertikalen) elektrischen Kräfte an den Kanalwänden eine Auffaltung der Strömung mit entsprechender Vergrößerung der Kontaktfläche auftritt. Demzufolge läuft die Diffusion effektiver ab und im Ergebnis erhalten wir am Austritt des einfachen Mäanders gut durchmischte Flüssigkeiten, was anhand der Mischfarben deutlich wird.

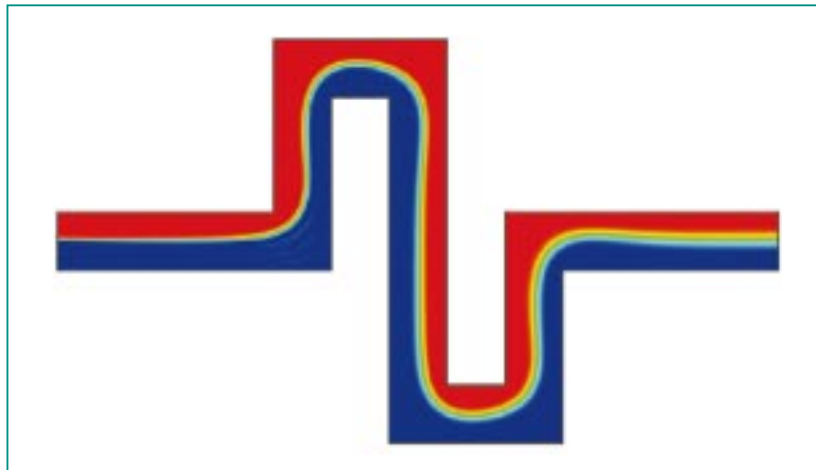


Abb. 1: Konzentrationsfeld bei der Strömung zweier Flüssigkeiten durch einen Mäander ohne elektrische Erregung.

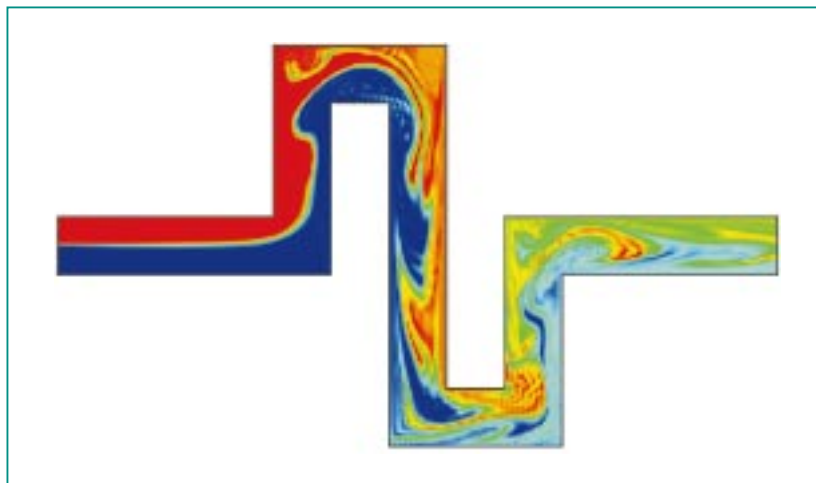


Abb. 2: Konzentrationsfeld bei der Strömung zweier Flüssigkeiten durch einen Mäander mit Erregung durch ein elektrisches Wechselfeld.

Zusammenfassung

Die theoretische Beschreibung der Strömungs- und Transportprozesse in Mikrokanälen, d.h. in Kanälen von $1\text{-}1000 \mu\text{m}$ Kanalweite, stellt zunächst kein grundsätzlich neues Problem dar. Vielmehr kann in weiten Bereichen die Kontinuumsmechanik, gegebenenfalls mit modifizierten Randbedingungen, zugrunde gelegt werden. Für Gase sollte hier-

bei die Gültigkeit der Kontinuumsannahme mit Hilfe der Knudsen-Zahl sorgfältig überprüft werden. Für Flüssigkeiten weisen aktuelle Arbeiten auf ein Kriterium auf Basis der Scherrate hin, welches für Mikrokanäle selbst unter extremen Bedingungen nicht verletzt wird.

Für Strömungen in Mikrokanälen können wir davon ausgehen, dass Trägheitseffekte gegenüber Rei-

bungseffekten in den Hintergrund treten. Demgemäß liegt in der Regel eine laminare Strömung vor. Ähnliches gilt für Effekte der Schwerkraft, welche in Mikrokanälen in der Regel eine untergeordnete Rolle spielen. Im Gegensatz dazu spielen Grenzflächeneffekte in Mikrokanälen in der Regel eine prominente Rolle. Grenzflächeneffekte sind einerseits durch mechanische Kräfte an den Grenzflächen gegeben und andererseits durch den Wärme- und Stoffübergang über die

Grenzflächen. Schließlich ist in Mikrokanälen zu erwarten, dass diffusive Effekte, wie beispielsweise die Wärmeleitung im Fluid oder in der Kanalwand, eine wichtige Rolle spielen.

Die Anwendung von elektrischen Kräften an Flüssigkeits/Wand-Grenzflächen führt zum Konzept eines elektrisch erregten Mikromischers. Ein zeitlich oszillierendes elektrisches Feld wird hierbei genutzt, um die Strömung aufzufalten und damit die Kontaktfläche

zwischen den beiden Flüssigkeiten zu vergrößern. Die zeitliche Erregung sollte für ein optimales Ergebnis in Resonanz mit der Strömung erfolgen. Über die aufgefaltete Kontaktfläche wird effiziente Diffusion möglich und eine deutliche Verbesserung der Vermischung wird erreicht.

Literatur

- [1] M. Gad-el Hak, (1999), *ASME J. Fluids Engineering* 121, 5-33
- [2] S. Schaaf, P. Chambré, (1961), *Flow in rarefied gases*, Princeton University Press
- [3] W. Loose, S. Hess, (1989), *Rheologica Acta* 28, 91-101
- [4] P. Thompson, S. Troian, (1997), *Nature* 389, 360-362
- [5] H. Herwig, (2002), *ZAMM, im Druck*
- [6] P. Ehrhard, I. Meisel, (2002), *FZK-Bericht 6680*
- [7] W. Ehrfeld, V. Hessel, H. Löwe, (2000), *Microreactors*, Wiley-VCH
- [8] T. Schulenberg, G. Janssens-Maenhout, (2002), *FZK-Bericht 6669*.
- [9] I. Meisel, P. Ehrhard, (2002), *Proc. MSC 2002 Conference, Puerto Rico, 22.-25.4.2002*, 62-65