

**Clusterbildung in finiten
und
expandierenden Systemen**

**Inauguraldissertation
zur
Erlangung des akademischen Grades
Doktor eines Wissenschaftszweiges
(doctor rerum naturalium)**

von

Dirk Labudde

vorgelegt der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

Rostock, 21. Mai 1997

Für meine Frau und meinen Sohn Paul.
Und für meine Eltern, ohne deren Unterstützung
dies alles schwieriger gewesen wäre.
Meinen aufrichtigen Dank all denen, die wissen,
was in dieser Zeit alles geschehen ist,
und mit mir darüber gesprochen haben.
Ihr wißt, wer ihr seit,
lassen wir es dabei bewenden.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
1.1	Phasenübergänge	5
1.2	Computersimulationen	10
2	Experimentelle Grundlagen der Clustererzeugung	13
2.1	Clustererzeugung und Clusternachweis	13
2.2	Clusterphysik im Strahl	17
2.2.1	Was ist ein Clusterstrahl?	17
2.2.2	Theorie für Clusterstrahler	18
2.2.3	Temperatur im Clusterstrahl	21
2.2.4	Temperatur im Überschallstrahl	22
3	Aufbau und Struktur von Clustern	23
3.1	Bethe–Weizsäcker–Formel (B–W–F) in der Clusterphysik	23
3.1.1	Bethe–Weizsäcker–Formel der Kernphysik	23
3.1.2	Clusterphysik – Modifizierung der B–W–F	24
3.1.3	Tröpfchenmodell geladener Cluster	26
3.1.4	Bindungsenergie geladener Cluster	27
3.2	Wassercluster	29
4	Thermodynamik der Clusterbildung	33
4.1	Das Modell der Keimbildung in finiten Systemen	33
4.2	Thermodynamische Betrachtungen	35
4.3	Ein Satz von Thermodynamischen Potentialen	37
5	Kinetik der Clusterbildung	45
5.1	Mastergleichungsformalismus	45

5.2	Abgeschlossene und offene Systeme	48
5.2.1	Isochor-isotherme Situation	48
5.2.2	Isoenergetisch-isochore Situation	50
5.2.3	Isobar-isotherme Situation	51
5.2.4	Isoenthalpisch-isobare Situation	52
5.2.5	Heterogene Clusterbildung unter isotherm-isochoren Bedingungen .	54
6	Spezielle Systeme	61
6.1	Brownsche Diffusionsbewegung	61
6.2	Lachgas	63
6.2.1	Einführung	63
6.2.2	Theoretische Überlegungen zur Kinetik des Blasenwachstums	65
6.2.3	Diskussion	68
6.3	Das Diffusionsmodell nach Ehrenfest	69
6.4	Stochastische Beschreibung	73
7	Expansion	79
7.1	Clusterbildung während der Düsenstrahlexpansion	79
7.1.1	Beschreibung der Expansion eines Gases	80
7.1.2	Thermodynamische Beschreibung des Modells	81
7.2	Thermodynamische Aspekte der freien Expansion eines Gases	88
7.3	Kinetische Gleichungen	95
7.4	Resultate der Lösung der kinetischen Gleichungen	97
8	Zusammenfassung	101
8.1	Zusammenfassung	101
8.2	Ausblick	102
9	Anhang	103
	Literaturverzeichnis	

1. Einleitung

1.1 Phasenübergänge

Phasenübergänge sind eines jener Phänomene, die die Vielzahl der uns umgebenden Natur maßgeblich beeinflussen. Die große Bedeutung, die ihnen bei der Erklärung von Prozessen in der Physik, der Werkstoffforschung, der Meteorologie, der Molekularbiologie bis hin zur Medizin und Kosmologie zukommt, haben die Phasenübergänge zu einem wichtigen interdisziplinären Forschungsgebiet werden lassen, das sich gegenwertig in stürmischer Entwicklung befindet. Um den Bereich der hier interessierenden Probleme einzuschränken, wird zunächst zwischen Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsphasenübergängen unterschieden. Bei Gleichgewichtsphasenübergängen bewirkt eine entsprechende Auslenkung des Systemzustandes aus dem Gleichgewicht, zum Beispiel durch Änderung der thermodynamischen Randbedingungen, eine Phasenseparation, die durch Entstehen eines räumlich inhomogenen Zustandes gekennzeichnet ist, dessen zeitliche Entwicklung die Relaxation in den neuen Gleichgewichtszustand beschreibt.

Fernab vom Gleichgewicht können in multistabilen Nichtgleichgewichtssystemen räumlich separierte Zustände auftreten, die als Nichtgleichgewichtsphasen angesehen werden können [12]. Die Bildung solcher Phasen läßt sich durch Reaktions-Diffusions-Gleichungen beschreiben. Die interessanten Probleme der Nichtgleichgewichtsphasenübergänge sollen hier jedoch nicht in den Mittelpunkt gestellt werden.

Die thermodynamischen Phasenübergänge werden nach einer von Ehrenfest 1933 vorgenommenen Klassifizierung in Phasenübergänge erster und zweiter Art unterteilt [22].

Dabei betrachten wir homogene Stoffe, also Stoffe aus einer bestimmten Atom- oder Molekülsorte; inhomogene Stoffe schließen wir hier erstmal aus. In Abbildung 1.1 sind einige in der Natur vorkommenden Phasen aufgeführt. Die augenfälligen Phasen bei Zimmertemperatur sind Gas, Flüssigkeit und Festkörper. Bei hohen Temperaturen wird ein Gas ionisiert, es entsteht ein Plasma aus Ionen und freien Elektronen. Darüber hinaus gibt es noch zahlreiche weitere Phasenübergänge, zum Beispiel die Übergänge Graphit-Diamant, weißes Zinn-graues Zinn, Paramagnet-Ferromagnet, Flüssigkeit-Suprafüssigkeit und Normalleiter-Supraleiter.

Der Übergang zwischen zwei Phasen kann diskret oder kontinuierlich erfolgen. Dazu beziehen wir uns auf ein einfaches Phasendiagramm. Ein solches Phasendiagramm oder auch Zustandsdiagramm ist in Abbildung 1.2 dargestellt. Dieses Diagramm ist ein typischer Vertreter für eine große Gruppe von Stoffen. Wenn der Phasenübergang diskret verläuft, so kann man die Phasen im Diagramm durch eine Linie trennen. Ein solches Beispiel stellt die Dampfdruckkurve dar. Sie trennt die flüssige von der gasförmigen Phase. Sie endet für jeden Stoff im kritischen Punkt. Im Bereich hoher Temperaturen und hoher Drücke

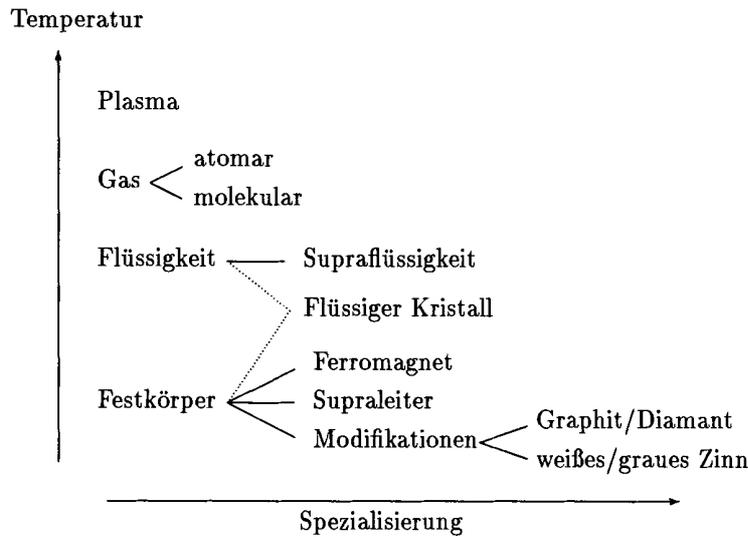


Abbildung 1.1: Übersicht über einige ausgewählte Phasen, die in der Natur auftreten. Die qualitative Temperaturskala bezieht sich nur auf die links angeführten Phasen. (nach Fließbach 1995)

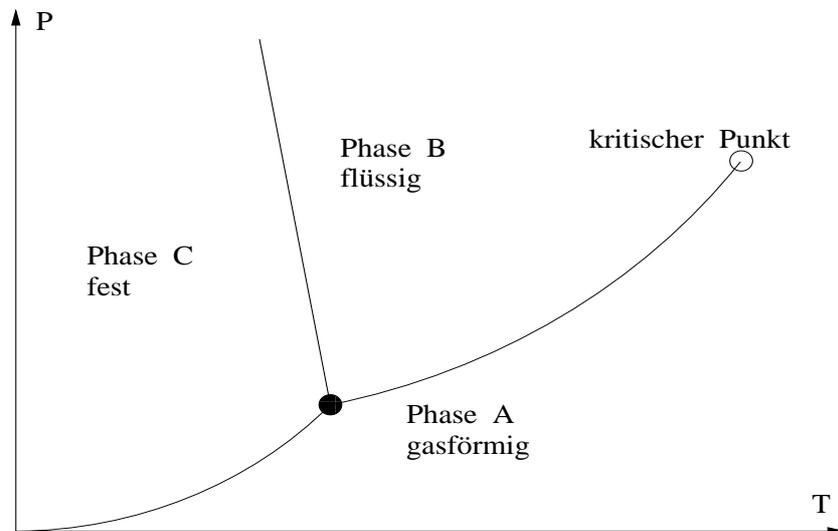


Abbildung 1.2: Phasendiagramm eines einfachen Stoffes. (nach Fließbach 1995)

ist eine Unterscheidung zwischen gasförmig und flüssig nicht mehr möglich. Längs der Sublimationskurve findet man keinen kritischen Punkt. Da sich die Atomstrukturen bei hinreichend hohen Drücken auflösen, ist diese Kurve auch nicht beliebig weit fortsetzbar. Phasenübergänge erster Art sind diskontinuierlich. Bei ihnen ändert sich der Ordnungsparameter (zum Beispiel die Dichte) sprunghaft. Ebenso zeigen die die Phase charakterisierenden thermodynamischen Potentiale, wie innere Energie oder Enthalpie, ein unstetiges Verhalten. Beispiele sind Verdampfungs-, Schmelz- und Kondensationsprozesse, Kristallisation und spinodale Entmischung.

In dieser Arbeit wird eine Substanz besonders untersucht: Das Wasser. Die Ursachen sind sowohl historische, als auch Gründe der Einfachheit, da es sich bei Wasser um einen bekannten und jedem zugänglichen Stoff handelt. Die Phasenumwandlungen des Wassers sind Erscheinungen des Alltages. Beispiele sind: das Kochen von Wasser in einem Kessel, die Bildung von Reif in einer kalten Winternacht, das Schmelzen von einem Eiswürfel in einem Drink. Wasser geht in Dampf, Dampf in Eis, Eis in Wasser über. Das Leben wäre ohne den ständigen Wandel des Wassers kaum denkbar.

Phasenübergänge zweiter Art werden auch als kontinuierliche Phasenübergänge bezeichnet, da sich die entsprechenden thermodynamischen Potentiale als Funktion der Temperatur stetig ändern. Die Ableitungen dieser Größen, wie die spezifische Wärmekapazität, weisen jedoch einen Sprung auf. Aus der Vielfalt der Phasenübergänge zweiter Ordnung seien als Beispiele der Übergang zwischen ferromagnetischen und antiferromagnetischen Phasen und Ordnungs–Unordnungs–Phasenumwandlungen in Festkörpern genannt. Die Grundlage der theoretischen Deutung von Phasenübergängen zweiter Art bildet die Landau–Theorie, die auf der Einführung eines Ordnungsparameters basiert.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wenden wir uns der Beschreibung von Phasenübergängen erster Ordnung zu. Wird eine homogene Phase durch Änderung der thermodynamischen Randbedingungen aus ihrem Gleichgewichtszustand gebracht, dann kann es zu einem Phasenübergang kommen, der je nach Entfernung vom Gleichgewicht durch verschiedenen Mechanismen beschrieben werden kann.

Die Phasenumwandlungen von Wasser sind Phasenübergänge erster Art, die kontinuierlich ablaufen. Wenn man einen Kessel mit Wasser erwärmt, wird das Wasser gleichmäßig umgewandelt. Die latente Wärme der Umwandlung von Wasser in Eis ($q \sim 334 \text{ J/g}$), ist die Energie, die frei wird, wenn ein Wassermolekül in ein fcc-Gitter gepackt wird.

Ein Modell, das zur Charakterisierung von Gas–Flüssigkeit–Phasenübergängen genutzt wird, ist das van der Waals–Gas. Die Eigenschaften des van der Waals–Gases sind durch die thermische und kalorische Zustandsgleichung gegeben. In Abbildung 1.3 sind verschiedene Isothermen im $p - V$ -Diagramm skizziert. Im Vergleich zum idealen Gas sind die Isothermen nach rechts verschoben, durch den Term des spezifischen Eigenvolumens in der van der Waals Gleichung. Der attraktive Teil der Wechselwirkung führt zur Absenkung des Druckes. Für hohe Temperaturen ist dieser Term klein und es kommt nur zu einer geringen Verformung der monoton abfallenden Isothermen. Für niedrige Temperaturen führt dieser Term dagegen zu einem Umbiegen der Isotherme bei sinkendem Volumen. Somit hat die Isotherme ein Maximum. Da das Volumen aber bei $p \rightarrow \infty$ gegen das Eigenvolumen strebt, muß die Isotherme schließlich wieder nach oben gehen.

Da die Isothermen stetig ineinander übergehen, muß es genau eine Isotherme geben, für die Minimum und Maximum zusammenfallen. Die Temperatur dieser Isothermen wird als kritische Temperatur T_{kr} bezeichnet. Die kritischen Werte für Wasser sind $T_{kr} = 647 \text{ K}$, für den Druck $p_{kr} = 22.11 \text{ MPa}$ und für das Volumen $1/V_{kr} = \rho_{kr} = 0.323 \text{ g/cm}^3$.

Nun kann es der Fall sein, daß bei einer Isothermen drei Lösungen für das Volumen existieren. Es stellt sich nun die Frage, welche dieser drei Lösungen im Gleichgewicht tatsächlich vorliegt?

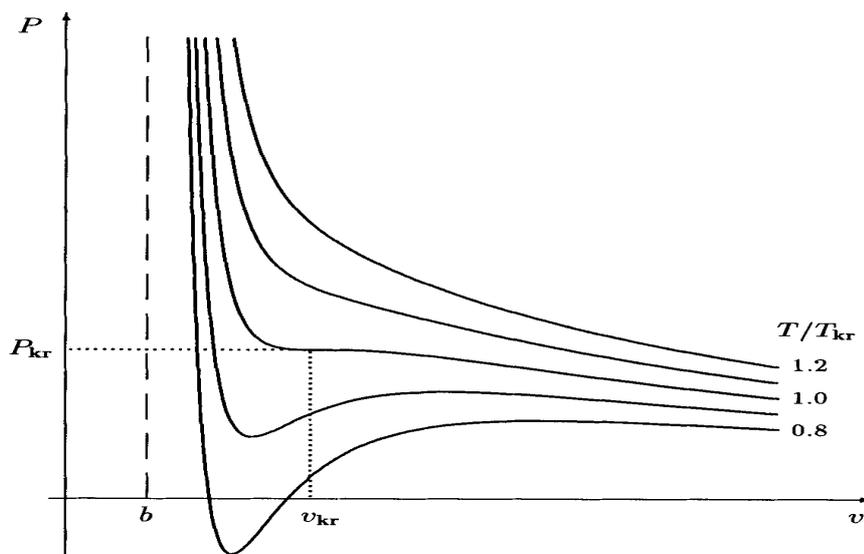


Abbildung 1.3: Isothermen des van der Waals-Gases für einige Werte von der reduzierten Temperatur T/T_{kr} . Oberhalb der kritischen Temperatur ($T > T_{kr}$) fallen die Isothermen monoton ab, für $T < T_{kr}$ haben sie ein Minimum und ein Maximum. (nach Fließbach 1995)

Um Aussagen treffen zu können, führt man eine Maxwellkonstruktion durch. Damit die Stabilität eines Systems erfüllt ist, muß die Kompressibilität immer positiv sein.

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T > 0, \quad \text{also} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0 \quad (1.1)$$

Würde dies nicht der Fall sein, wäre das System mechanisch instabil, da es für kleine Schwankungen im Volumen keine rücktreibende Kraft besitzt. Dies führt dazu, daß wir alle Isothermenabschnitte mit einem positiven Anstieg als unphysikalisch ansehen. In Abbildung 1.4 ist eine einzelne Isotherme dargestellt. Wenn man nun den Bereich der positiven Steigung ausschließen würde, besitzt die Horizontale immer noch zwei Schnittpunkte zwischen dem Minimum und dem Maximum. Für hinreichend niedrigen Druck erhalten wir nur einen Schnittpunkt. Dieser entspricht der gasförmigen Phase. Die Lösung für die flüssige Phase ergibt sich bei höheren Drücken. Für eine Isotherme mit einem Maximum und einem Minimum kann man zeigen, daß es einen bestimmten Druck gibt, in denen die beiden Phasen im Gleichgewicht sind. Dieser Druck wird eindeutig durch eine Maxwellkonstruktion festgelegt. Für unseren Kessel bedeutet dies folgendes: Wir starten mit der flüssigen Phase und erhöhen die Temperatur, dabei nimmt der Druck ab. Dabei bewegt sich das System entlang des linken Teils der Isothermen genau bis zum Punkt p_d . An diesem Punkt sind die beiden Phasen im Gleichgewicht. Die infinitesimale Druckänderung führt zur kontinuierlichen Umwandlung von zunächst 100% Wasser in 100% Dampf. Die Gleichgewichtszustände, die das System dabei durchläuft, ergeben die in Abbildung 1.4 eingezeichnete Horizontale.

Im Bereich der mehrfachen Lösung ist die theoretische Isotherme durch die Horizontale

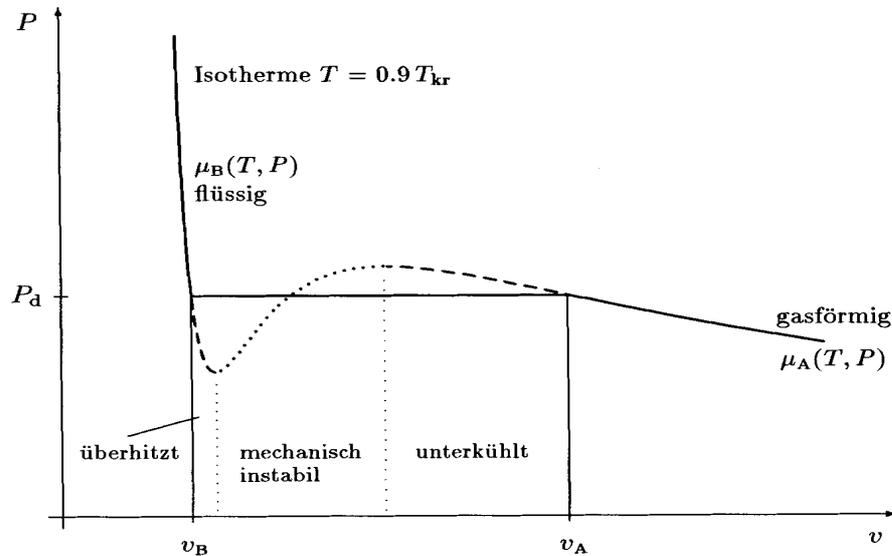


Abbildung 1.4: Phasenübergang im van der Waals-Modell: Die flüssige Phase entspricht dem linken Teil der Isothermen, die Gasphase wird durch den rechten Teil der Isotherme dargestellt. Der waagerechte Teil entspricht dem Übergang von der flüssigen zur gasförmigen Phase. Die Lage dieser Gerade ist gerade so gewählt, daß die Flächeninhalte, die mit der theoretischen Isotherme eingeschlossen werden, gleich groß sind. (nach Fließbach 1995)

$p = p_d(T)$ zu ersetzen. Dadurch fallen jetzt die Teile mit negativem Anstieg ebenfalls heraus. Sie entsprechen nicht dem Gleichgewichtszustand, sind also thermodynamisch instabil. Solche Nichtgleichgewichtszustände können aber von einem System unter gewissen Umständen bzw. Bedingungen eingenommen werden. In diesem Zusammenhang spricht man auch von unterkühlten oder abgeschreckten Gasen bzw. von überhitzten Flüssigkeiten.

Im allgemeinen erfolgt die Bildung einer neuen Phase als eine Relaxation von einem Nichtgleichgewichtszustand in einen stationären Gleichgewichtszustand. Die Möglichkeit, daß der Übergang in einen stationären Nichtgleichgewichtszustand erfolgt, sei hier nicht von Interesse. Die letztgenannte Variante ist typisch für gepumpte Systeme, die in einem späteren Kapitel behandelt werden.

Ausgangspunkt ist ein metastabiler Nichtgleichgewichtszustand (z. B. Wasserdampf, der mittels schneller Unterkühlung in einen übersättigten Zustand gebracht wurde). Dabei wird das System aus einem stabilen Ein-Phasen-Zustand in einen metastabilen Zustand überführt, der nun über den Prozeß der homogenen Keimbildung in den stabilen Zwei-Phasen-Endzustand relaxiert. Dabei bedeutet der Mechanismus der homogenen Keimbildung, daß es bei völligem Fehlen von Verunreinigungen und sonstigen äußeren Einwirkungen in diesem System zur Bildung von Aggregaten kommt. Die klassische Keimbildungstheorie berechnet die Rate von kritischen Aggregaten (Keimen, Clustern), die pro Zeiteinheit und Volumeneinheit vom System gebildet werden. Es wird vorausgesetzt, daß

das System eine hinreichende Größe besitzt, so daß die Übersättigung konstant bleibt. Die grundlegenden Arbeiten auf diesem Gebiet stammen von Volmer und Weber [76] sowie von Becker und Döring [1].

Wir untersuchen zunächst Gleichgewichtsphasenübergänge in finiten Systemen. Die Endlichkeit wird durch ein abgeschlossenes Volumen bedingt, welche eine Massenerhaltung bewirkt, so daß es durch den Abbau einer Phase zur Abnahme der Übersättigung kommt. Im einzelnen unterliegt die Arbeit der folgenden Gliederung:

An den Anfang haben wir einige experimentelle Situationen gestellt, um so einen praxisorientierten Ansatz zu liefern. In diesem Abschnitt (Kapitel 2) werden grundlegende Aussagen zur Clustererzeugung und zum Nachweis von Clustern gemacht. Auf die Erzeugung durch Düsenstrahlexpansion wird ausführlicher eingegangen. Aus den Experimenten geht hervor, daß sich beim Übergang vom Atom über Cluster bis hin zum Festkörper die physikalischen Eigenschaften ändern. Dies gilt insbesondere für die Bindungsenergie von Clustern. Auf die Bindungsenergie als physikalisch relevante Größe wird dann in dem nächsten Abschnitt (Kapitel 3) eingegangen, da sie auch in der Ableitung der thermodynamischen Potentiale (Kapitel 4) eine wichtige Rolle spielt. Die Bildung von Cluster aus der Sicht der Thermodynamik steht im Mittelpunkt des 5. Kapitel. Dieses Kapitel dient der Darstellung und der Diskussion der Clusterbildung in finiten Systemen unter verschiedenen Randbedingungen. Es werden abgeschlossene und offene Systeme in den Mittelpunkt der Beschreibung gerückt. Eine Weiterentwicklung der Kenntnisse über die Bildung von Cluster in Systemem ohne Teilchenaustausch stellt das Kapitel 6 dar. Hier wird das finite System an einen Umgebung gekoppelt. Das angewendete Modell erhielt den Namen Zwei-Boxen-Modell und geht auf Arbeiten von Ehrenfest zurück. In diesem Abschnitt der Arbeit erhält der Leser eine praxisrelevante Anwendung von Diffusionsprozessen unter besonderen Randbedingungen. Das 7. Kapitel kann ebenfalls als eine Verallgemeinerung der Clusterung in finiten Systemen angesehen werden. Hier werden die Kenntnisse genutzt um die Clusterung während der Expansion eines Gases zu beschreiben. Ein Spezialfall einer Expansion mit Clusterbildung ist die Düsenstrahlexpansion, somit schließt sich der Kreis und der Grund für die Aufnahme der experimentelle Situation im Clusterstrahl in die Arbeit wird deutlich.

Da alle Analysen mit Hilfe von Simulationen getestet und durchgeführt wurden, seinen noch einige einleitenden Worte zur Rolle der Computersimulationen gestattet.

1.2 Computersimulationen

Während der letzten Jahrzehnte sind die konventionellen Methoden der experimentellen und theoretischen Physik durch Computersimulationen ergänzt worden. Wir werden ebenfalls auf Computerexperimente zurückgreifen, um eine Analyse unserer Modelle durchzuführen. Hierbei haben wir uns auf die Monte-Carlo-Methode spezialisiert, da diese Art von Simulationen unseren Aufgaben entgegenkommt. Computersimulationen sind aus dem Instrumentarium des Naturwissenschaftlers heute nicht mehr wegzudenken. Sie

bieten eine Möglichkeit, strukturelle, dynamische und thermodynamische Eigenschaften interessierender Systeme zu untersuchen.

Im wesentlichen wurden zwei Verfahren entwickelt: Monte-Carlo-Verfahren (MC) und Molekulardynamik (MD), die auf Methoden der Statistischen Physik basieren. Bei beiden Verfahren wird eine bestimmte Anzahl von Teilchen in einem – üblicherweise – würfelförmigen Kasten verteilt. Die zur Untersuchung wichtigen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen im System können meist durch Paar-Potentiale beschrieben werden. In der Regel wird angenommen, daß sich das Gesamtpotential als Summe der Paar-Potentiale schreiben läßt.

Bei den MC-Rechnungen wird eine Kette von Konfigurationen der Teilchen (Mikrozustände des Systems) konstruiert. Ausgehend von einem vorgegebenen Anfangszustand wird eine neue Konfiguration im einfachsten Falle dadurch erzeugt, daß ein willkürlich ausgesuchtes Teilchen um einen zufällig gewählten Vektor verschoben wird. Nach dem sogenannten Metropolis-Algorithmus wird aus der Änderung der Gesamtenergie beim Übergang zur neuen Konfiguration entschieden, ob diese als neuer Zustand in der Kette der Konfigurationen aufgenommen wird oder der alte Zustand nochmals zu zählen ist. Die so erzeugte Folge von Konfigurationen (Markoff-Kette) konvergiert für große Zeiten zum thermodynamischen Gleichgewicht. Durch Mittelung können die strukturellen und thermodynamischen Eigenschaften der zu untersuchenden Substanz berechnet werden.

Die Computersimulationen, deren Möglichkeiten sich mit der Entwicklung der Rechen-technik stark erweitern, können weder allein den Experimenten noch der Theorie zugeordnet werden. Sie übernehmen Teilaufgaben beider Untersuchungsmethoden. Experimente an realen Systemen liefern Resultate, die zum Vergleich mit theoretischen Werten zur Verfügung stehen. Die Theorie erzeugt durch Modellbildung (Struktur, Potentiale, idealisierte Vereinfachungen) ein möglichst naturgetreues (aber noch berechenbares) Modellsystem, das Ausgangspunkt für eine zweifache theoretische Behandlung sein soll. Einerseits liefert die analytische Behandlung mit einer Theorie eine theoretische Voraussage, andererseits erhält man mit Computersimulationen ein exaktes Resultat für das Modellsystem. Paarweiser Vergleich dieser drei Resultate führt sowohl zu einem Test des Modells als auch zu einem Test der Theorie.

2. Experimentelle Grundlagen der Clustererzeugung

2.1 Clustererzeugung und Clusternachweis

Eine einfache Apparatur zur Erzeugung und zum Nachweis von Clustern könnte wie folgt aussehen, siehe dazu Abb. 2.1. Typischerweise besteht solch ein Aufbau aus zwei separat gepumpten Vakuulkammern, die durch eine konische Blende, den sogenannten Skimmer, verbunden sind. Der achsennahe Teil des erzeugten Strahls fliegt durch den Skimmer und wird in einer Ionisationsquelle ionisiert. Somit ist ein Nachweis mit einem Massenspektrometer möglich. Die zur Zeit gebräuchlichsten Quellen zur Erzeugung freier Cluster lassen

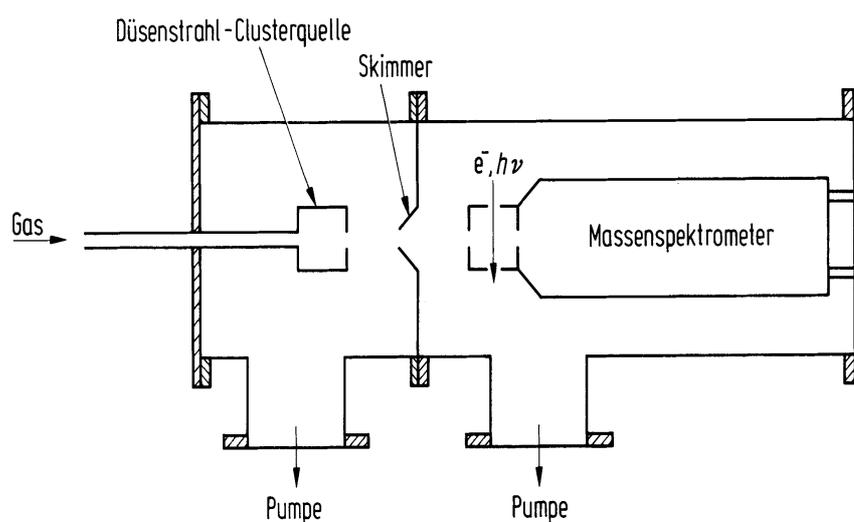


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer einfachen Vorrichtung zur Erzeugung und zum Nachweis von Clustern. (aus Haberland, 1994)

sich im wesentlichen auf drei Grundtypen zurückführen. Detaillierte Ausführungen über die unterschiedlichen Methoden der Clustererzeugung sind beispielsweise in [30], [65] und [10] zu finden.

- Die älteste und einfachste Methode der Clustererzeugung ist die Gasaggregation. Sie wird uns von der Natur bei der Bildung von Nebel demonstriert. Zur Herstellung von Clustern wird folgendes Experiment genutzt. Ein Metall (oder ein anderes festes Material) wird in ein ruhendes oder strömendes Edelgas geleitet. Durch Stöße mit

den Edelgasatomen werden die Metallatome abgebremst und lagern sich zu Clustern zusammen, wenn ihre Temperatur niedrig genug ist. Diese Cluster kann man auffangen und mit verschiedene Methoden nachweisen. Die populärsten Varianten wurden unter anderem von E. Recknagel, K. Sattler aus Konstanz oder von der Arbeitsgruppe um W. Schulze aus Berlin entwickelt. Die Temperatur der Cluster kann nicht unter die Temperatur des Trägergases sinken. Als Trägergas dienen im allgemeinen Edelgase. Außerhalb der Quelle können die Cluster jedoch durch Verdampfungsprozesse weiter abkühlen.

- Die Sputter- bzw. Laserverdampfungsquellen beruhen auf der Materialabtragung von einer Oberfläche. Dabei wird ein intensiver Ionen- bzw. Photonenstrahl auf eine Oberfläche geschossen, was die Ablösung von Atomen, Molekülen, Clustern und deren Ionen zur Folge hat.
- Düsenstrahlquellen nutzen die physikalischen Gesetzmäßigkeiten bei der Expansion eines Gases. Ein Gas wird mit hohem Druck durch ein kleines Loch in einen hochevakuierten Raum expandiert. Dabei kommt es zu einer extremen Abkühlung und damit zur Clusterbildung. In solch einem Düsenstrahl bewegen sich dann alle Moleküle mit annähernd gleicher Geschwindigkeit. Bei der Expansion wird die ungerichtete Bewegung, die bei der Ausgangstemperatur T_0 vorlag, in eine gerichtete Bewegung der expandierenden Atome umgewandelt. Somit kann die Temperatur der Atome und der sich bildenden Cluster einen sehr tiefen Wert annehmen. Für Helium werden Werte von unter 1 K erreicht. Wird die Temperatur während der Expansion kleiner als die Bindungsenergie eines Dimers, so kann es zur Stabilisierung durch Stöße kommen. An diesem Prozeß müssen drei Atome teilnehmen, um Energie- und Impulsatz gleichzeitig zu erfüllen. Diese Dimere bilden die sogenannten Kondensationskeime für das Entstehen von Mikrolustern. Sie wachsen schnell zu größeren Clustern heran.

Die Cluster verlassen die Kondensationszone sehr heiß, da die Kondensationswärme den Cluster bei jedem Wachstumsschritt aufheizt. Tiefe Temperaturen lassen sich erreichen, wenn man dem expandierenden Material ein Edelgas bei der Expansion beimengt. Die Cluster werden auf die Temperatur des Edelgases abgekühlt.

So sind zum Beispiel bei einer Expansion von 0.1 % Natrium in Argon unter einem Druck von 10^6 Pa die Na-Ar-Stöße viel häufiger als die Na-Na-Stöße. Die Natriumcluster werden auf die Temperatur der Argonexpansion gekühlt. Man hat so Trimere (Na_3 -Cluster) hergestellt, die eine Temperatur von 10 K haben. Düsenstrahlquellen sind in der Regel einfach zu bauen und sind sehr robust.

Ein für uns sehr interessantes Experiment stellt die Erzeugung von Wasserclustern mittels Düsenstrahl dar. Diese Messungen werden in Göttingen von der Arbeitsgruppe von U. Buck durchgeführt. Die Experimente dienen der Untersuchung eines Sachverhaltens, der uns aus dem Chemieunterricht in Erinnerung geblieben sein dürfte. Die Reaktion von Natrium mit Wasser fordert gerade zu einer clustergrößenabhängigen Untersuchung heraus. Während einerseits das explosive Verhalten in der Festkörper- und Flüssigkeitsphase gut

bekannt ist, wurde andererseits herausgefunden, daß einzelne Natriumatome mit einzelnen Wassermolekülen auch nach Anregung des Natriums nicht reagieren. Für die Arbeitsgruppe von U. Buck galt es, nun die Clustergröße zu bestimmen, bei der das reaktive Verhalten einsetzt. Für die reaktiven Streuexperimente von Natrium an Wassermolekülen bzw. Wasserclustern wurde eine Wasserclusterquelle aufgebaut, die einen intensiven Strahl erzeugt (Abb. 2.1). Es wird eine reine Expansion von Wasser durchgeführt. Der Betrieb des Ofens

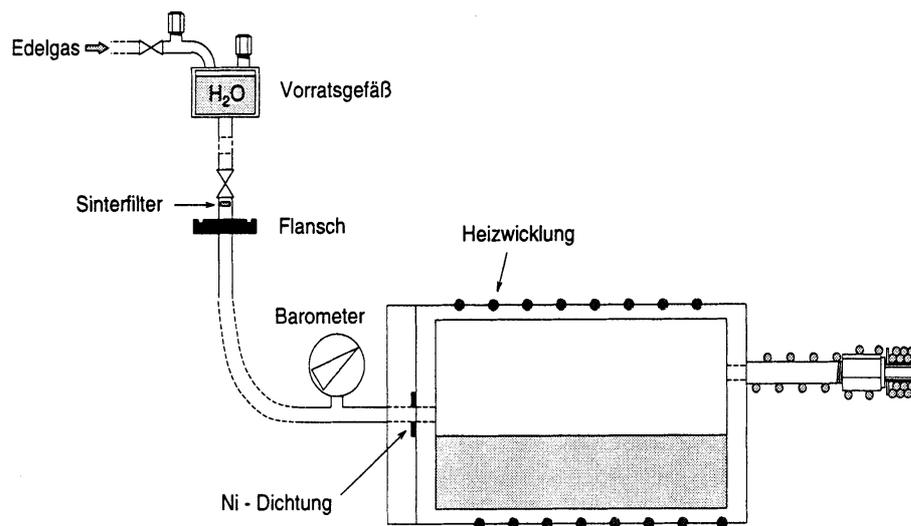


Abbildung 2.2: Die Ofenstrahlquelle zur Erzeugung von Wasserclustern (nach Bruder mann 1995)

umfaßt im wesentlichen den folgenden Ablauf: Vor einer Messung wird der kalte Ofen zunächst mit Wasser gefüllt. Dann werden der Ofen und die Düse gleichzeitig beheizt. Von großer Wichtigkeit ist dabei, daß die Temperatur der Düse stets höher sein muß als die Temperatur im Ofen, damit eine Kondensation in der Düse vermieden wird. Dadurch ist eine ungestörte Expansion ins Vakuum möglich.

Der Nachweis neutraler Cluster ist im allgemeinen nicht möglich. Es gibt zahlreiche massenspektrometrische Untersuchungen an Clusterstrahlen, bei denen beispielsweise “magische Zahlen” gefunden wurden, d. h. Massen, die im Massenspektrum besonders stark in Erscheinung treten [11], [9]. Dies wurde als Folge der besonderen Stabilität einzelner Cluster gewertet. Inzwischen ist jedoch allgemein akzeptiert, daß es sich dabei um ein Zeichen der Stabilität nicht von neutralen, sondern von geladenen Clustern handelt.

Bei den massenspektrometrischen Verfahren werden die Cluster ionisiert und dann die Ionen massenselektiv nachgewiesen. Dabei fragmentieren die Cluster erheblich, im Falle des Argon-Trimers Ar₃ sogar zu 100% [8].

Die Fragmentation geht darauf zurück, daß sich nach Ionisation im Cluster ein Dimer- bzw. Trimerion bildet, dessen Bindungsenergie an den Cluster abgegeben wird und diesen aufheizt. Durch Abdampfen von Monomeren verkleinern sich die Cluster und kühlen

dabei ab, bis sie eine stabile Größe erreicht haben.

Durch diese Fragmentation wird die Information über die Verteilung der Cluster im Strahl verwischt, und die gemessene Verteilung weicht erheblich von der gesuchten der neutralen Cluster ab.

Die physikalischen Eigenschaften der Cluster liegen zwischen dem Atom und dem Kondensat (feste und flüssige Zustände). Alle physikalischen Eigenschaften die vom Aufbau der Atome, Moleküle und Aggregate abhängen, müssen sich mit der Clustergröße ändern. Jedoch ist auch die Frage der Definierbarkeit der physikalischen Eigenschaft von großer Wichtigkeit. Ab wann läßt sich beispielsweise die Schmelztemperatur eines kleinen Clusters definieren, oder ab welcher Größe kann man von einer Oberfläche sprechen?

Eine aus unserer Sicht wichtige Eigenschaft ist die Bindungsenergie als Funktion der Clustergröße. In den folgenden Kapiteln wird sie mit $f_n(T)$ bezeichnet, wobei n der Clustergröße und T der Temperatur entspricht. Der zu $f_n(T)$ gehörige Grundzustand der räum-

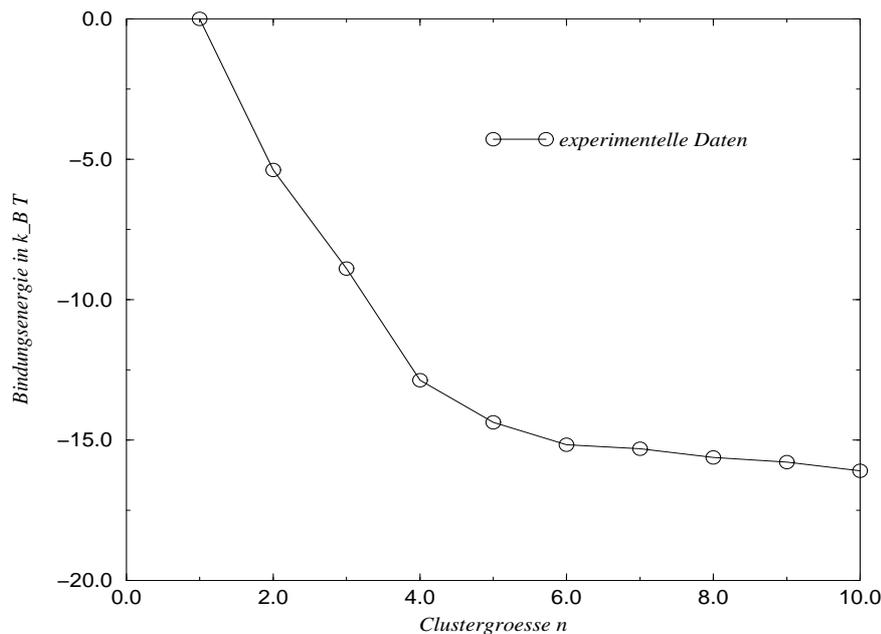


Abbildung 2.3: Darstellung der Bindungsenergie von Methanol. Der typische Verlauf der Bindungsenergie wird deutlich. Für große Cluster strebt die Bindungsenergie gegen den Bulkwert. Die Werte stammen aus Experimenten im Düsenstrahl von Arbeitsgruppe um U. Buck/Göttlingen.

lichen Anordnung heißt auch n -Cluster [40]. Sie mißt die innere Stabilität der Cluster, da keine Effekte der Entropie enthalten sind. Aus der Abbildung 2.3 und aus späteren Rechnungen wird deutlich, daß die Stabilität der Cluster wächst. Die Bindungsenergie strebt einem Bulkwert zu. Er beschreibt das chemische Potential des Dampfes über einer ebenen Oberfläche.

Die Größenabhängigkeiten der katalytischen, magnetischen, chemischen, optischen Eigenschaften von Clustern sind heute ein wichtiges Forschungsgebiet. Mehrfach geladene Cluster sind ebenfalls in den Blickpunkt des Interesses gerückt. Die Eigenschaften dieser Cluster werden im Detail studiert.

2.2 Clusterphysik im Strahl

2.2.1 Was ist ein Clusterstrahl?

Strömt Gas durch eine feine Düse ins Vakuum, sprechen wir von adiabatischer Ausdehnung des Systems oder des Gases. Das Gas verliert dabei an Wärmeinhalt (Enthalpie) und gewinnt an Strömungsenergie. Hierbei läßt sich feststellen, daß die Abnahme der Enthalpie mit der Abkühlung des Gases verbunden ist. Eine wichtige Voraussetzung dafür ist, daß in der Strömung die Schallgeschwindigkeit überschritten wird. Diese Tatsache ist durch die Wahl der Drücke vor und hinter der Düse realisierbar.

In einem solchen "Überschall-Molekularstrahl" kann die Abkühlung so weit gehen, daß der Taupunkt des Gases unterschritten wird und das Gas zu kondensieren beginnt. In diesem Zusammenhang wollen wir von Clusterbildung sprechen. Die im Verlaufe der Strömung fortschreitende Verdünnung des Gases beendet dann den Kondensationsprozeß.

Die Kondensation im Strahl und die Verteilung der Clustergrößen hängen vom Gasdruck an der Düse (p_0), von der Düsensstemperatur (T_0), vom Düsendurchmesser d und von der Gasart ab.

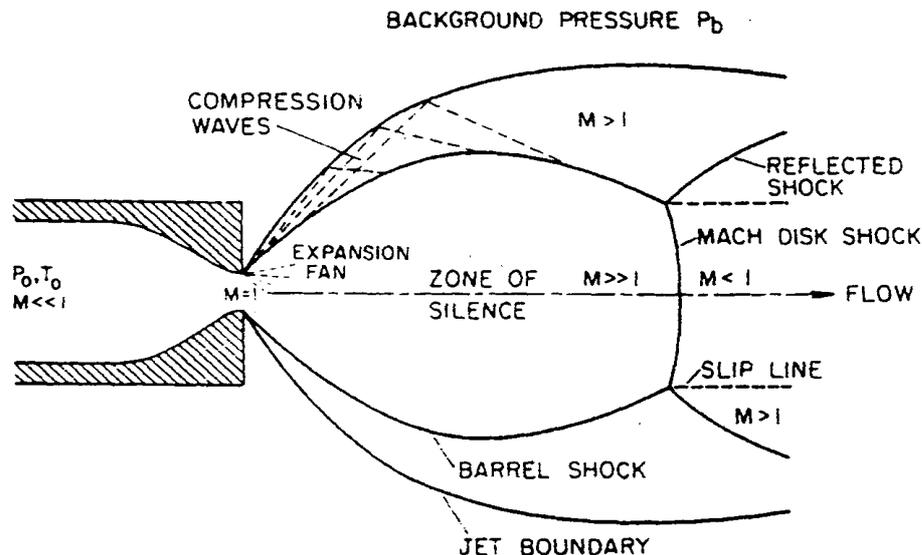


Abbildung 2.4: Schematischer Strahlverlauf bei einer adiabatischen Expansion. Deutlich zu sehen ist die von Verdichtungsstößen umgebene "Zone der Stille". M bezeichnet die lokale Machzahl. (nach Stapelfeld 1990)

2.2.2 Theorie für Clusterstrahler

Um die Strömung von Medien zu beschreiben und zu berechnen, werden außer den Gesetzen der Mechanik auch solche der Thermodynamik benötigt, die die bei inkompressiblen Medien unabhängigen Größen Dichte ρ , Druck p , Temperatur T und Strömungsgeschwindigkeit v verknüpfen. Die Gasdynamik stellt die Grundlage zur Beschreibung von Düsenströmungen dar. Sie gewährleistet die Beschreibung von Druck, Temperatur, Dichte und Geschwindigkeit an jedem Ort in Abhängigkeit von den Anfangsbedingungen.

Gasdynamik

Im folgenden betrachten wir stationäre Strömungen, d.h. solche Bedingungen die in einem sich mit der Strömung bewegendem Volumenelement herrschen. Die Ausführungen dieses Abschnittes fußen im wesentlichen auf den Lehrbüchern von Landau [43], Müller [51]. Die Gültigkeit des Energiesatzes wird angenommen, die Gesamtenergie im betrachteten Volumenelement bleibt unverändert. Sie setzt sich aus drei Anteilen zusammen:

- spezifische kinetische Energie :

$$\frac{v^2}{2} = e_k$$

- spezifische Volumenenergie:

$$\rho k_B T = e_V$$

- spezifische innere Energie:

$$\frac{3+f}{2} k_B T = e_i$$

Die innere Energie eines idealen Gases ist

$$e_i = c_v T = \frac{pV}{\kappa - 1}. \quad (2.1)$$

Man kann einige allgemeine Ergebnisse über eine beliebige adiabatisch verlaufende, stationäre Gasströmung bereits unmittelbar aus der Bernoullischen Gleichung erhalten. Die Bernoullische Gleichung lautet für eine stationäre Strömung [43], daß die Summe aus spezifischer Enthalpie h und der spezifischen kinetischen Energie e_k konstant ist,

$$h + \frac{v^2}{2} = \text{const.} \quad (2.2)$$

Die Größe auf der rechten Seite ist längs jeder Stromlinie konstant. Liegt auf einer Stromlinie ein Punkt, in dem die Strömungsgeschwindigkeit v gleich Null ist, dann kann man die Bernoullische Gleichung in der Form

$$h + \frac{v^2}{2} = h_0 \quad (2.3)$$

schreiben, wobei h_0 der Wert der Enthalpie im Punkt mit $v = 0$ ist (spezifische Enthalpie im Ruhezustand). In einer adiabatisch expandierenden Strömung wird also ständig unter Temperaturabnahme Enthalpie in kinetische Energie umgewandelt, bis die mögliche Maximalgeschwindigkeit erreicht ist. Die theoretische Maximalgeschwindigkeit hängt nicht vom Druck ab, sondern nur vom Enthalpiegehalt im Ruhezustand bzw. von T_0 .

Isentrope Prozesse

Verläuft ein Prozeß nur adiabatisch, d.h. ohne Zu- oder Abfuhr von Wärme, und reversibel, so ist er auch isentrop, d.h. die spezifische Entropie bleibt erhalten. Nach dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik:

$$dh = \frac{dp}{\rho} + Tds \quad (2.4)$$

folgt mit $ds = 0$

$$dh = \frac{dp}{\rho}. \quad (2.5)$$

Aus der Gleichung (2.3) ist ersichtlich, daß die Geschwindigkeit v dort groß ist, wo die Enthalpie h klein ist. Die Geschwindigkeit nimmt ihren Maximalwert an der Stelle an, wo h minimal ist. Die kleinstmöglichen Werte des Druckes und der Enthalpie (bei adiabatischen Prozessen) werden angenommen, wenn die absolute Temperatur $T = 0$ ist. Aus (2.3) erhalten wir jetzt für den größtmöglichen Wert der Geschwindigkeit

$$v_{max} = \sqrt{2h_0}. \quad (2.6)$$

Diese Geschwindigkeit kann beim stationären Ausströmen eines Gases ins Vakuum erreicht werden.

Aus der Eulerschen Gleichung

$$(v\nabla)v = -\frac{\nabla p}{\rho}$$

finden wir, daß auf einer Stromlinie die Beziehung

$$v dv = -\frac{dp}{\rho} \quad (2.7)$$

zwischen den Differentialen dv und $d\rho$ besteht. Wir schreiben

$$dp = v_s^2 d\rho$$

und erhalten

$$\frac{d\rho}{dv} = -\frac{\rho v}{v_s^2}. \quad (2.8)$$

Eine wichtige Größe zur Beschreibung isentroper Vorgänge in kompressiblen Medien ist die Geschwindigkeit, mit der sich kleine Störungen (bei kleinen Störungen wird keine Entropie erzeugt, die ablaufenden Prozesse sind adiabatisch) mit "dünnere Strömungsfront" in dem

Medium fortpflanzen. Diese ergibt sich aus der Bernoulli- und der Kontinuitätsgleichung zu:

$$v_s = \sqrt{\left. \frac{dp}{\rho} \right|_{ds=0}} = \sqrt{\kappa RT}. \quad (2.9)$$

Schallgeschwindigkeiten in Gasen bewirken in der Regel nur kleine Störungen. Aus der Bernoullischen Gleichung und dem 1. Hauptsatz folgt für isentrope Prozesse

$$-\frac{dT}{T} = \frac{1 - \kappa}{\kappa} \frac{dp}{p} \quad (2.10)$$

und somit die "Isentropen Gleichungen"

$$\begin{aligned} \frac{p}{p_0} &= \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \\ \frac{\rho}{\rho_0} &= \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{1}{\kappa-1}} \\ \frac{p}{p_0} &= \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{\kappa} \end{aligned} \quad (2.11)$$

Kennzeichen einer Isentropen Expansion

Die Machzahl ist der Quotient aus der Strömungsgeschwindigkeit und der lokalen Schallgeschwindigkeit im Medium ($M = v/v_s$). Das Quadrat der Machzahl gibt ein Maß für das Verhältnis der Energie von gerichteter (Strömungs-) und ungerichteter (Wärme-) Bewegung an. Die Gleichung

$$\frac{dv}{v}(M^2 - 1) = \frac{dA}{A} \quad (2.12)$$

ist für die Beschreibung von Strömungen durch Düsen fundamental wichtig. Dabei ist besonders der Wert $M = 1$ von Bedeutung. Hier ist die Strömungsgeschwindigkeit gleich der Schallgeschwindigkeit. Somit muß es Gebiete geben, wo $M > 1$ und $M < 1$ ist. So ist es maximal möglich, $M = 1$ bei einem sich verengenden Strömungsquerschnitt zu erreichen. Soll die Strömung auf Überschallwerte beschleunigt werden, so muß der Strömungsquerschnitt jenseits der Verengung, dem kleinsten Querschnitt A^* , wieder erweitert werden. Analog zu Gleichung (2.1) gelten ähnliche Formeln für die Enthalpie:

$$h = c_p T = \frac{\kappa p V}{\kappa - 1} = \frac{v_s^2}{\kappa - 1}. \quad (2.13)$$

Hier ist die bekannte Beziehung $c_p - c_v = R$ benutzt worden. Schließlich ist die Entropie des Gases

$$s = c_v \ln \frac{p}{\rho^\kappa} = c_p \ln \frac{p^{1/\kappa}}{\rho}. \quad (2.14)$$

Wir kehren nun zum Studium der stationären Strömung zurück und wenden die oben abgeleiteten allgemeinen Beziehungen auf ein ideales Gas an. Die Bernoullische Gleichung

(2.3) liefert nach Einsetzen des Ausdruckes (2.13) für die Enthalpie eine Beziehung zwischen der Temperatur und der Geschwindigkeit in einem beliebigen Punkt einer Stromlinie. Ähnliche Beziehungen für den Druck und die Dichte kann man dann unmittelbar auf Grund der Poissonschen Adiabatangleichungen angeben:

$$\varrho = \varrho_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1/(\kappa-1)} \quad \text{und} \quad p = p_0 \left(\frac{\varrho}{\varrho_0} \right)^\kappa. \quad (2.15)$$

Wir erhalten auf diese Weise die folgenden wichtigen Formeln:

$$\begin{aligned} \frac{T}{T_0} &= \left(1 + \frac{\kappa-1}{2} M^2 \right)^{-1} \\ \frac{\varrho}{\varrho_0} &= \left(1 + \frac{\kappa-1}{2} M^2 \right)^{-1/\kappa-1} \\ \frac{p}{p_0} &= \left(1 + \frac{\kappa-1}{2} M^2 \right)^{-\kappa/\kappa-1} \end{aligned} \quad (2.16)$$

Machmal ist es bequem, diese Beziehungen in einer Form zu verwenden, bei der die Geschwindigkeit durch die anderen Größen ausgedrückt wird:

$$v^2 = \frac{2\kappa}{\kappa-1} \frac{p_0}{\varrho_0} \left[1 - \left(\frac{p}{p_0} \right)^{(\kappa-1)/\kappa} \right] \quad (2.17)$$

2.2.3 Temperatur im Clusterstrahl

Molekularströmung

Bei genügend starker Kühlung geht das Gas in die molekulare Strömungsform über, bei der sich alle Gasteilchen gleichförmig und geradlinig bewegen. Der Düsenstrahl läßt sich grob in drei verschiedene Strömungsbereiche unterteilen. Diese werden durch die sogenannte Knudsenzahl Kn

$$Kn = \frac{\lambda}{l}$$

charakterisiert. Hierbei bezeichnet λ die mittlere freie Weglänge eines Teilchens und l eine charakteristische Länge des Systems, in diesem Fall den Durchmesser der Düsenöffnung d .

- Im Bereich der Düse und in der Nähe der Mündung ist $Kn \ll 1$, es herrscht Kontinuumsströmung. Diese wird von Stößen der Teilchen untereinander und mit den Düsenwänden dominiert.
- Mit zunehmender Entfernung von der Düse nimmt die Gasdichte ab, die mittlere freie Weglänge vergrößert sich. Der Strömungsbereich mit $Kn \simeq 1$ wird Übergangsströmung (transition flow) genannt. Dort finden die für die Clusterbildung wichtigen Stoß- und Abkühlungsprozesse statt.

- Schon einige Düsendurchmesser von der Düse entfernt wird die Gasdichte so klein, daß keine Stöße mehr stattfinden, man spricht von freier molekularer Strömung. Die Cluster sind jedoch noch "heiß", sie können sich durch Fragmentation abkühlen.

Bei der isentropen Expansion im Überschallstrahl erfolgt – wegen der Umsetzung von Enthalpie in Bewegungsenergie – eine Abkühlung des Gases, insbesondere auch der inneren Freiheitsgrade der Schwingung und der Rotation. Die thermische Besetzung der Zustände zu den Freiheitsgraden kann sich dabei unterscheiden, so daß den einzelnen Freiheitsgraden unterschiedliche Temperaturen zugesprochen werden müssen. Im allgemeinen ist dabei $T_{vib} > T_{rot} > T_{trans}$.

2.2.4 Temperatur im Überschallstrahl

Im isentrop expandierenden Gasstrahl (ohne Kondensation) nimmt die "Translationstemperatur" gemäß

$$T_M = T_0 \frac{1}{1 - \frac{\kappa - 1}{2} M^2} \quad (2.18)$$

ab. Herrscht im Strahl thermisches Gleichgewicht (dazu müssen im Gas hinreichend viele Stöße stattfinden) so kann die Geschwindigkeitsverteilung durch eine modifizierte Maxwell-Verteilung dargestellt werden

$$f(v) = cv^2 \exp\left(\frac{m}{2k_B T}(v - v_{str})\right). \quad (2.19)$$

Dabei bezeichnet v_{str} die Strömungsgeschwindigkeit.

Mit zunehmender Machzahl wird die Geschwindigkeitsverteilung entsprechend der abnehmenden Temperatur enger, und sie verschiebt sich zu höheren Geschwindigkeiten. Durch innere Freiheitsgrade der Gasmoleküle sowie durch Kondensationswärme wird die Abkühlung verlangsamt, d.h. bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit ist die Temperatur höher, wenn mehr Freiheitsgrade akkommodieren müssen. Die erreichbare Endenergie und -geschwindigkeit sind dafür wegen der größeren Ruheenthalpie h_0 um so größer.

3. Aufbau und Struktur von Clustern

3.1 Bethe–Weizsäcker–Formel (B–W–F) in der Clusterphysik

Im Kapitel "Experimentelle Grundlagen der Clustererzeugung" wurde auf die physikalische Größe Bindungsenergie eingegangen. In diesem Kapitel soll diese Größe genau definiert und erläutert werden. Wir werden hier kurz die Analogie zwischen den Kernmodellen und den Modellen, die wir in der Beschreibung eines Clusters verwenden aufzeigen. Dieses Kapitel wurde in den vorderen Teil dieser Arbeit eingebunden, da die Bindungsenergie in allen späteren Kapiteln eine wichtige Rolle spielen wird.

Die Einführung der Bethe–Weizsäcker–Formel erfolgte als Massenformel bzw. als Massengleichung. Sie gibt den Zusammenhang zwischen Massen der Teilchen ein und desselben oder verschiedener Teilchenarten wieder. Massengleichungen wurden auf Grund allgemeiner gruppentheoretischer Untersuchungen, wie z.B. von Gell–Mann und Okubo, abgeleitet.

3.1.1 Bethe–Weizsäcker–Formel der Kernphysik

Die Bethe–Weizsäcker–Formel ist eine Interpolationsformel für die Massen bzw. für die Bindungsenergien der Atomkerne in Abhängigkeit von ihrer Neutronenzahl N und Protonenzahl Z , wobei $A = N + Z$ die Massenzahl ist. Diese Formel wurde ursprünglich auf der Grundlage des Tröpfchenmodells aufgestellt. Sie gibt den allgemeinen Trend der Bindungsenergie von leichten bis zu den schweren Kernen mit einem relativen Fehler von etwa 1% wieder, und zwar sowohl für die stabilen als auch für die instabilen Kerne. Die Besonderheiten der leichten Kerne werden nicht erfaßt. Die mit dem Schalenaufbau der Kerne zusammenhängenden Besonderheiten in der Umgebung magischer Nukleonenzahlen können nur durch zusätzliche Korrekturen berücksichtigt werden.

Aus dem Massendefekt

$$\Delta M = Nm_n + Zm_p - M(N, Z) \quad (3.1)$$

(wobei m_n Masse des freien Neutrons und m_p Masse des freien Protons ist) erhält man für die Bindungsenergie $E = B(N, Z)$ nach der Einsteinschen Energie–Masse–Beziehung $E = \Delta Mc^2$ folgende Gleichung

$$B(N, Z) = aA - bA^{\frac{2}{3}} - c(N - Z)^2/A - dZ^2/A^{\frac{1}{3}}. \quad (3.2)$$

Die physikalische Bedeutung der einzelnen Terme ist wie folgt zu interpretieren:

1. Term: Volumenterm, er stellt einen zur Teilchenzahl proportionalen Anteil dar, der dem Tröpfchenbild entspricht.
2. Term: Dabei handelt es sich um einen Oberflächenterm, der eine Bindungslockerung durch Oberflächeneffekte im Tröpfchenbild beschreibt, das die Nukleonen in der Oberfläche nur von den weiter innen befindlichen Nukleonen angezogen werden, aber "außen" keine Bindungspartner haben.
3. Term: Symmetrieterm, er modifiziert den Volumenterm. Er beschreibt eine Abhängigkeit der Bindungsenergie je Teilchen von der Neutronen- bzw. Protonenkonzentration im Tröpfchen, und zwar so, daß die größte Bindungsenergie für $N = Z$ entsteht. Jede Abweichung der gleichmäßigen Zusammensetzung der Kerne schwächt somit die Bindungsenergie des Kernes.

$$\begin{aligned}
 B(N, Z) &= aA - c(N - Z)^2/A - \dots \\
 &= aA - Ac \left(\frac{N - Z}{N + Z} \right)^2 - \dots \\
 B(N, Z) &= A \left(a - c \left(\frac{N - Z}{N + Z} \right)^2 \right) - \dots
 \end{aligned}$$

Diese Gleichung wird also für $N = Z$ maximal, d.h. für die gleiche Konzentration von Protonen und Neutronen im Kern.

4. Term: Läßt sich als elektrostatische Coulomb-Energie des Z -fach positiv geladenen Tropfens interpretieren [62]

$$B_4 \sim \frac{Z^2}{A^{1/3}}. \quad (3.3)$$

Die Bethe–Weizsäcker–Formel kann natürlich nur das mittlere Verhalten der Kerne und nicht spezielle Eigenschaften (Geometrie der kleinen Kerne, Schalenstruktur, magische Zahlen) wiedergeben. Problematisch ist die Verwendung dieser empirischen Formel für Kerne mit kleinen Massenzahlen (Nukleonenzahl) $A = 1, 2, \dots, 10$, da in diesen Fällen makroskopische Betrachtungsweisen versagen müssen.

3.1.2 Clusterphysik – Modifizierung der B–W–F

Atomkerne sind ebenso wie molekulare Cluster Bindungszustände von gewissen Basisteilchen, im Gegensatz zu den Nukleonen im Kern werden sie allgemein Monomere genannt (beispielsweise Atome oder einfache Moleküle wie Wasser). Sie besitzen eine negative potentielle Energie, die sogenannte Bindungsenergie. Für diese Potentialfunktion $f_n(T)$ verwenden wir die aus der Kerntheorie gut bekannte Bethe–Weizsäcker–Formel (3.2) in der einfachsten nichtlinearen Näherung

$$f_n = \mu_\infty \cdot n + \sigma \cdot A_n, \quad (3.4)$$

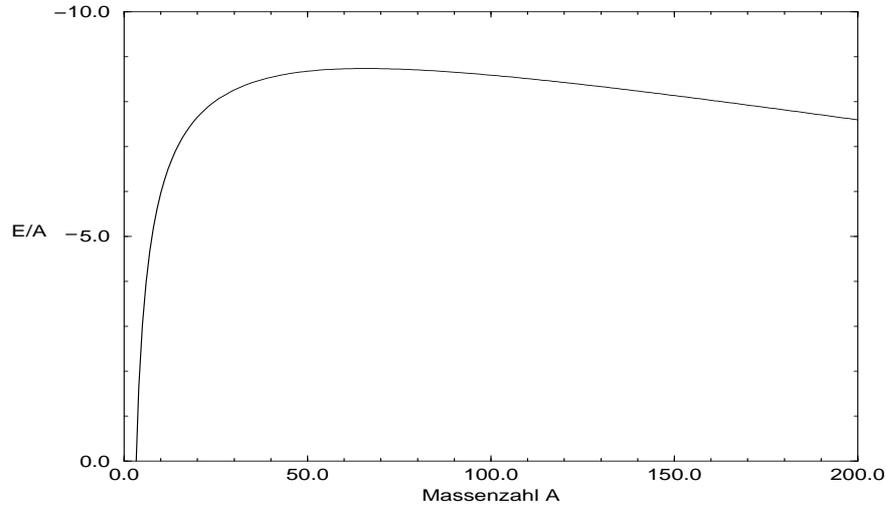


Abbildung 3.1: Darstellung der Kernbindungsenergie pro Nukleon E_B/A in Abhängigkeit von der Massenzahl A . Die mittlere Bindungsenergie pro Nukleon liegt bei etwa 8 MEV. Mittelschwere Kerne (Massenzahlen um 60) haben den größten Energiewert pro Teilchen.

bestehend aus einem negativen Volumenterm ($\mu_\infty < 0$) und einem positiven Oberflächenbeitrag (wobei A_n die Oberfläche eines Clusters der Größe n ist). Dabei ist μ_∞ das chemische Potential eines Monomers bzw. mit anderen Worten, die notwendige Energie für das Herauslösen eines Teilchens (Monomers) aus einer ebenen Grenzfläche [45].

Die Berücksichtigung von Oberflächeneffekten führt auf die erste nichtlineare Korrektur, wobei das Vorzeichen dieses zweiten Summanden entgegengesetzt zum Vorzeichen des Volumenterms ist.

Wir verweisen darauf, daß die Energieformel (3.4) für kleine Cluster (Mikrocluster: Dimere, Trimere, ...) zu modifizieren ist, so daß für ein freies Teilchen (Monomer) die Normierung $f_1 = 0$ gilt. Ein möglicher Ansatz wäre

$$f_n = \mu_\infty \cdot n \left(1 - \frac{1}{n^\alpha}\right) + \sigma \cdot A_n \left(1 - \frac{1}{n^\beta}\right), \quad (3.5)$$

der zwei neue Parameter α, β zum Anpassen an experimentell bekannte Energiewerte für Dimere und Trimere enthält.

Monomere an der Oberfläche und im Volumen

Einfache Überlegungen zeigen, daß für einen Cluster das Verhältnis der Monomeranzahl an der Oberfläche zu der im Volumen sehr groß ist. Wird die Anzahl der Monomere in einem Cluster mit n bezeichnet, so sind bis $n = 12$ für die Edelgase und Cluster mit einfachen Bindungsverhältnissen alle Monomere an der Oberfläche angeordnet. Wird der Radius eines kugelförmigen Clusters mit R_n angegeben, so läßt sich sein Volumen mit

$V_n = (4\pi/3)R_n^3$ beschreiben. Somit gelten folgende Zusammenhänge

$$n = c_\alpha(4\pi/3)R^3 = c_\alpha V_n \quad (3.6)$$

$$R_n = (c_\alpha(4\pi/3))^{-1/3} n^{1/3} \quad (3.7)$$

$$A_1 = 4\pi R_1^2 = 4\pi (c_\alpha 4\pi/3)^{-2/3} \quad (3.8)$$

$$A_n = 4\pi (c_\alpha 4\pi/3)^{-2/3} n^{2/3} \quad (3.9)$$

$$k_n = 1/R_n = (c_\alpha 4\pi/3)^{1/3} n^{-1/3} \quad (3.10)$$

(wobei: c_α –Flüssigkeitsdichte; A_1 –die Oberfläche eines Monomers; R_1 –Radius eines Monomers; A_n –die Oberfläche eines Clusters aus n Monomeren; R_n –Radius eines Clusters der aus n Monomeren; k_n –Krümmung eines Clusters aus n Monomeren).

Damit ergibt sich für die Bindungsenergie eines neutralen Clusters aus n Monomeren mit einer Oberflächenspannung σ und einer Flüssigkeitsdichte c_α der Ausdruck

$$f_n^{BW}(T) = \mu_\infty n + \sigma 4\pi (c_\alpha 4\pi/3)^{-2/3} n^{2/3}. \quad (3.11)$$

3.1.3 Tröpfchenmodell geladener Cluster

Ein geladener Cluster der Größe n besteht aus n Monomeren, die mit einer Teilchendichte c_α in einem Tropfen konzentriert sind, und einer Ladungsmenge Q , die homogen innerhalb dieses Volumens verschmiert sei. Bei Kugelsymmetrie gilt für das Clustervolumen (3.6) und für die Clusteroberfläche die Gleichung (3.9). Die Ladungsdichte ist eine Funktion der Clustergröße und fällt entsprechend der Formel

$$\varrho_n = \frac{Q}{V_n} = c_\alpha Q n^{-1} \quad (3.12)$$

mit wachsender Monomerzahl im Cluster.

Verwenden wir die klassische Elektrostatik im Vakuum, so ist das elektrische Feld einer homogen geladenen Kugel bekannt. Für die Coulombenergie erhält man folgenden Ausdruck:

$$U_{Coulomb} = \frac{3}{5} \frac{Q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R_n}. \quad (3.13)$$

Benutzt man nun den Ausdruck für den Radius eines Clusters, so erhält man

$$U_{Coulomb} = \frac{3}{5} \frac{Q^2}{4\pi\epsilon_0} (c_\alpha 4\pi/3)^{1/3} n^{-1/3} = \frac{3}{5} \frac{Q^2}{4\pi\epsilon_0} k_n. \quad (3.14)$$

Ein analoges Resultat läßt sich auch auf anderem Wege erhalten. Sind die elektrischen Ladungen im Raum (Vakuum) vorhanden, so bewirkt die Einführung eines dielektrischen Objekts mit einer makroskopischen Dielektrizitätskonstanten ϵ_r (polarisationsfähiger Cluster aus n Monomeren) eine Energieänderung. Unter Berücksichtigung dielektrischen Eigenschaften isotroper Medien gilt

$$U_{Coulomb} = \frac{1}{2} \frac{Q^2}{4\pi\epsilon_0} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right) \frac{1}{R_n}. \quad (3.15)$$

Diese beiden Ergebnisse stimmen für genügend große Werte der relativen Dielektrizitätskonstanten (beispielsweise für Wasser $\varepsilon_r \approx 80$) bis auf den Vorfaktor (1/2 anstelle 3/5) überein.

3.1.4 Bindungsenergie geladener Cluster

Der Bethe–Weizsäcker–Ansatz für geladene Cluster lautet somit

$$f_n(T) = \mu_\infty(T)n + \sigma A(n) + \frac{3}{5} \frac{Q^2}{4\pi\varepsilon_0} (c_\alpha 4\pi/3)^{1/3} n^{-1/3}. \quad (3.16)$$

Die gesamte potentielle Energie eines Clusters setzt sich somit aus den folgenden drei Termen zusammen

1. Volumenbeitrag $\sim n$
 μ_∞ = chemisches Potential
2. Oberflächenbeitrag $\sim n^{2/3}$
 σ = Oberflächenspannung
3. Ladungsbeitrag $\sim n^{-1/3}$
 Q = Ladungsmenge (bei $Z = 1$ genau eine Elementarladung e)
 ε_0 = Dielektrizitätskonstante des Vakuums.

Dieses Ergebnis korrespondiert mit dem ersten, zweiten und vierten Summanden der Bethe–Weizsäcker–Formel der Kernphysik (3.2).

Für die Analyse der Formel (3.16) betrachten wir die Clusterbindungsenergiedifferenzen $\Delta f_n = f_n - f_{n-1}$. Für neutrale Cluster ($Q = 0$) liefert die Bethe–Weizsäcker–Formel ein monotonen Verhalten, beginnend beim Monomer (kein Bindungszustand, deshalb wird $f_1 = 0$ gesetzt) über das Dimer $\Delta f_2 = f_2 - f_1 = f_2$ und so weiter bis zu großen Clustern (Abb. 3.2). Im Grenzfall makroskopischer Tropfen gilt

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \Delta f_n = \lim_{n \rightarrow \infty} f_n - f_{n-1} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{f_n}{n} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{df_n}{dn} = \mu_\infty. \quad (3.17)$$

Die Bethe–Weizsäcker–Formel für geladene Aggregate besitzt zwei nichtlineare Terme mit unterschiedlichen Potenzen. Je größer der Cluster wird, desto weniger spielt die elektrische Ladung eine Rolle, so daß die Kurve gegen die für ungeladene Aggregate konvergiert. Die Energiedifferenzen $f_n - f_{n-1}$ haben wegen $A_n - A_{n-1} > 0$ und $k_n - k_{n-1} < 0$ bei der Clustergröße

$$n_{max} = \frac{4}{5} \frac{Q^2}{4\pi\varepsilon_0 k_B T} \left(\frac{2\sigma}{c_\alpha k_B T} \right)^{-1} = \frac{2}{5} \frac{Q^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{c_\alpha}{\sigma} \quad (3.18)$$

ein Extremum. Dieses Maximum in den Energiedifferenzen folgt aus der Bedingung $d^2 f_n / dn^2 = 0$. Dazu sind sowohl die Clusteroberfläche als auch die Clusterkrümmung

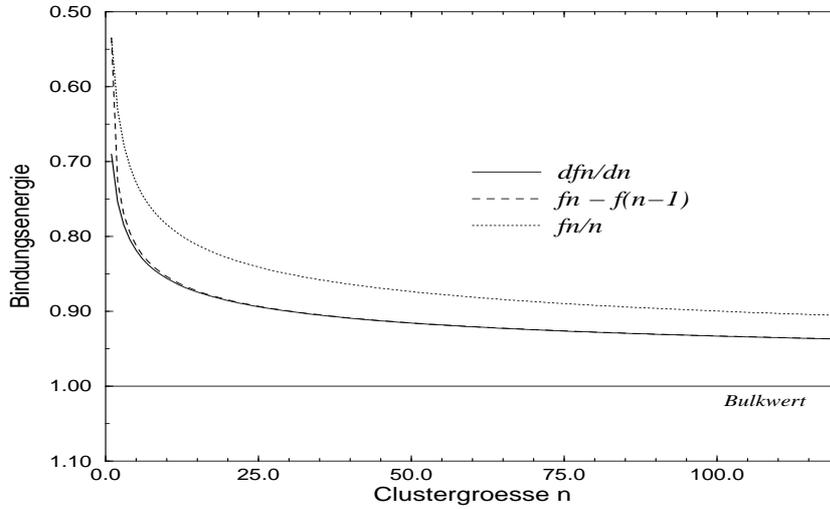


Abbildung 3.2: Darstellung der Clusterbindungsenergie neutraler Cluster in Abhängigkeit von der Clustergröße n . Aufgetragen sind sowohl der Differenzenquotient $\Delta f_n/\Delta n$ als auch der Differenzenquotient df_n/dn und der Quotient f_n/n . Alle Kurven konvergieren für große Cluster gegen den Wert $\mu = -c_1$

abzuleiten. Mit der Krümmung eines Clusters aus n Monomeren gilt

$$\frac{dA_n}{dn} = \frac{2}{c_\alpha} k_n > 0 \quad (3.19)$$

$$\frac{dk_n}{dn} = -\frac{1}{4\pi c_\alpha} k_n^4 = -\frac{1}{3} \frac{k_n}{n} < 0 \quad (3.20)$$

und somit

$$\frac{df_n}{dn} = \mu_\infty + \frac{2\sigma}{c_\alpha} k_n - \frac{3}{5} \frac{Q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{3} \frac{k_n}{n}. \quad (3.21)$$

Im Falle von Atomkernen liegt dieses Maximum bei einer Nukleonenzahl von etwa 60; für molekulare Cluster kann dieses Extremum bei weitaus kleineren Clustergrößen liegen, wie beispielsweise bei $n \approx 8$ für einfach geladene Wassercluster.

Die grafische Auswertung der Formel (3.16), geschrieben unter Verwendung von drei nicht-negativen Kontrollparametern als

$$f_n = -c_1 n + c_2 n^{2/3} + c_3 n^{-1/3} \quad (3.22)$$

zeigt Abbildung 3.3. Dargestellt ist wiederum die Energiedifferenz $\Delta f_n = f_n - f_{n-1}$ als Funktion der Clustergröße n im allgemeinen Fall mit elektrischer Ladung ($c_1 > 0, c_2 > 0, c_3 > 0$) und im neutralen Grenzfall ($c_1 > 0, c_2 > 0, c_3 = 0$). Es ist deutlich zu erkennen, daß die Bethe-Weizsäcker-Energieformel für Atom- bzw. Molekülcluster kleiner Teilchenzahl (Mikrocluster) korrigiert werden muß. Nach Beseitigung dieser Divergenz bei

sehr kleinen Clustergrößen (ein Vorschlag wurde durch den Ansatz (3.5) bereits gemacht) kommt der Einfluß der elektrischen Ladung durch den Vergleich der Abbildungen 3.2 und 3.3 deutlich zum Ausdruck.

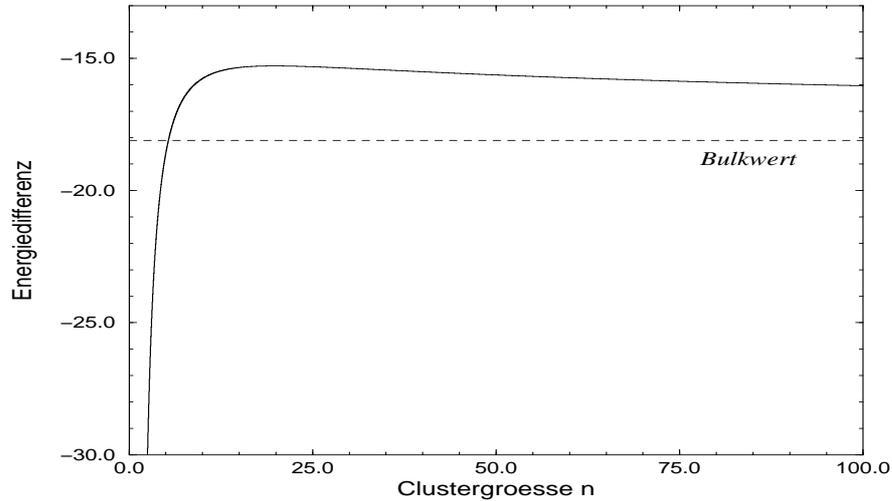
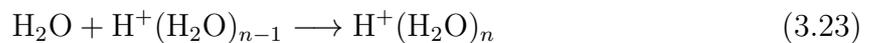


Abbildung 3.3: Darstellung der Clusterbindungsenergiedifferenzen Δf_n in Abhängigkeit von der Clustergröße n . Die Bindungsenergie pro Teilchen konvergiert für große Cluster gegen den Wert $-c_1$. Der Bulkwert entspricht in diesem Fall der Konstanten $-c_1$.

3.2 Wassercluster

Betrachten wir jetzt die experimentelle Situation bei Wasserclustern. Es existiert eine Reihe von experimentellen Arbeiten zu diesem Thema, so u.a. [31], [69], [66], [58]. Die Energiedifferenzen für die Reaktion



liegen als experimentelle Werte vor:

n	ΔH in kJ/mol	ΔH in kJ/mol
1	- 150.84	
2	- 93.44	
3	- 71.23	
4	- 64.11	
5	- 54.47	
6	- 49.02	- 51.49
7	- 43.16	- 42.03
8		- 37.88
9		- 38.30
10		- 40.06
11		- 42.28
12		- 44.25
...
∞	- 44.02	- 44.02

Legen wir die Daten von Wasser bei Zimmertemperatur ($T = 20^\circ\text{C} = 293\text{ K}$) zugrunde, so ist es möglich, Bindungsenergien für geladene Wassercluster zuzuberechnen. Die verwendeten Daten sind im Anhang zu ersehen. Wir haben nun unsere Ergebnisse mit diesen Daten

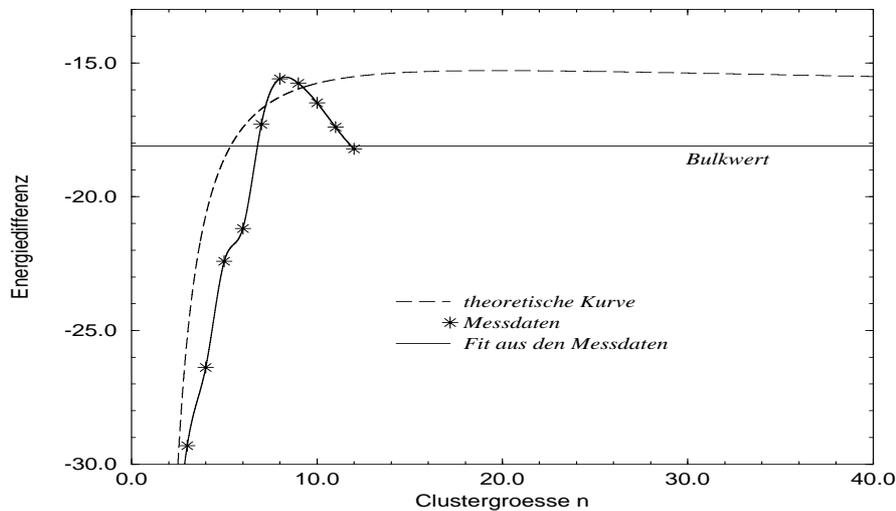


Abbildung 3.4: Darstellung der Gleichung (3.22), Bindungsenergieformel für geladene Wassercluster. Die Meßdaten stammen von der Arbeitsgruppe um G.Niedner-Schatteburg.

verglichen und sind zu folgenden Resultaten gekommen. Die Gleichung (3.22) gibt im wesentlichen den physikalischen Sachverhalt der Bindungsenergie geladener Cluster wieder. Jedoch sind große Differenzen bei der Lage des Maximums festzustellen. Abbildung 3.4 gibt diese Feststellung wieder. Das Maximum in den Meßdaten [58] liegt bei $n = 8$, bei unseren Rechnungen erhalten wir eine Maximumlage bei $n \approx 20$.

Um die Lage des Extremums besser reproduzieren zu können, macht es sich erforderlich den Ladungsterm zu modifizieren. Wir haben für den 3. Term aus Gleichung (3.22) ein abgeschirmtes Coulombpotential wie folgt eingeführt

$$U_{coulomb} = \frac{Q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^{-\kappa R_n}}{R_n}. \quad (3.24)$$

Diese Überlegungen resultieren aus den folgenden stoffspezifischen Eigenschaften des

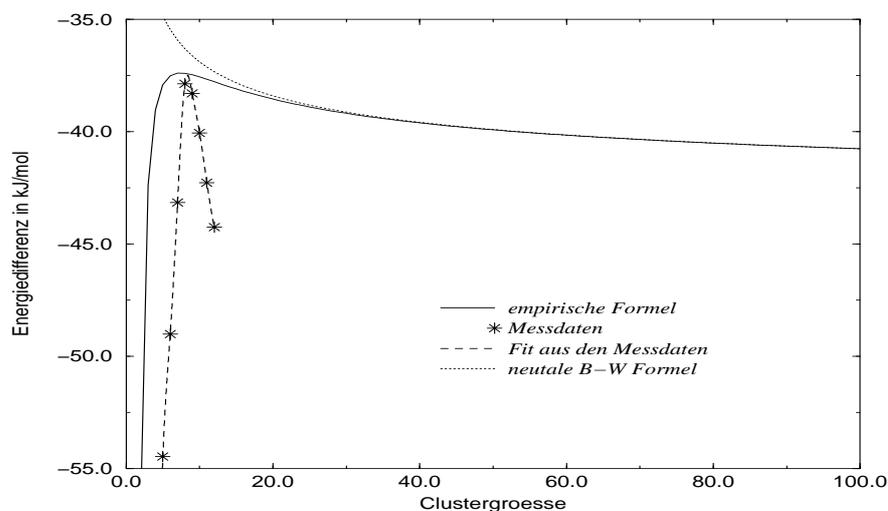


Abbildung 3.5: Vergleich der Meßdaten mit der Bindungsenergieformel für geladenen Cluster (3.22) mit einem abgeschirmten Coulombpotential. Die unterbrochene Kurve entspricht der Bindungsenergieformel für neutrale Cluster.

Wassermoleküls.

Das H_2O -Molekül

Das Sauerstoffatom hat die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^4$. Obwohl die Elektronen möglichst verschiedene p-Zustände einnehmen, müssen doch zwei der p-Elektronen in den gleichen Zustand, und zwar mit antiparallelen Spins. Zu einer Bindung trägt ein solches antiplares Paar nicht bei, weil es mit einem fremden Elektron zu einem bindenden und einem lockernden Paar führen würde. O ist daher zweiwertig und bindet speziell H-Atome mit aufeinander senkrecht stehenden σ -Bindungen. Die Verzerrung besonders der $1s$ -Wolke des H-Atoms führt nun zu einer teilweisen Entblößung des Protons. Man erklärt dies manchmal auch so, daß man der Bindung zwischen dem elektronegativen O und dem elektropositiven H einen heteropolaren Anteil zuschreibt. Jedenfalls tragen effektiv die beiden H positive Partialladungen von einem gewissen Bruchteil einer Elementarladung. Die Abstoßung zwischen diesen Partialladungen spreizt den Winkel zwischen den beiden OH-Bindungen von 90° auf die beobachteten 105° . Die kompensierende negative Partialladung ist am O zu lokalisieren. So entsteht das Dipolmoment des H_2O -Moleküls.

Analog zur Beschreibung der Abschirmung durch Leitungselektronen, die die Wechselwirkung zwischen freien Leitungselektronen in einem Festkörper und einer in diesen hineingebrachten Ladung beschreibt, ist dies auch in unserem Modell durch den Dipolcharakter des Wassermoleküls möglich.

Diese Ladung baut zusammen mit den sie abschirmenden Leitungselektronen ein (effektives) abgeschirmtes Potential um sich auf. Eine positive Ladung baut also um sich eine Ladungswolke aus Elektronen auf, so daß außerhalb des Radius $1/\kappa$ die elektrostatische Anziehung (bzw. Abstoßung) der so abgeschirmten Punktladung keine wesentliche Rolle mehr spielt. Durch die Anordnung der Dipole der H_2O -Moleküle wird die zusätzliche Ladung im Inneren des Clusters abgeschirmt. In Abb 3.6 ist schematisch gezeigt, wie sich die Dipole anordnen, um die Ladung im Inneren abzuschirmen. Mit der so modifizierten

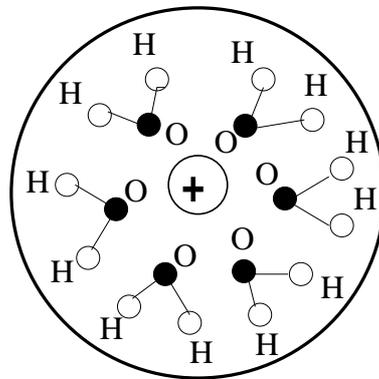


Abbildung 3.6: Anordnung von Wasserdipolen, um eine Ladung im Cluster abzuschirmen

Gleichung ist die Abbildung 3.5 gerechnet. Die Lage des Maximums konnte so zwingend reproduziert werden. Das Verhalten für große Cluster kann jedoch nur näherungsweise mit unseren Gleichungen beschrieben werden. Auf den Einfluß von Ladungen im Prozeß der Clusterbildung in finiten Systemen wird zu einem späteren Zeitpunkt noch analysiert. Mit anderen Worten sind wir in der Lage die Clusterbildung unter rein homogenen und unter Berücksichtigung der Coulombenergie (Ladungsterm in der Bindungsenergie) auch die Clusterbildung unter heterogenen Bedingungen zu untersuchen.

4. Thermodynamik der Clusterbildung

4.1 Das Modell der Keimbildung in finiten Systemen

Nachdem im vorherigen Kapitel ein Ausdruck für die Bindungsenergie geladener und neutraler Cluster gewonnen wurde, werden wir jetzt die Grundlagen der Thermodynamik bei einem Phasenübergang darlegen. An dieser Stelle sei auf das von uns verwendete Modell zur Beschreibung eines Phasenüberganges in einem finiten System genauer eingegangen. Zuerst betrachten wir die mikroskopische Ebene der Beschreibung. Auf diesem Niveau untersuchen wir prinzipiell das volle Vielteilchensystem, bestehend aus mehreren Sorten. Eine fixierte Anzahl von nichtreaktiven Hintergrundteilchen bildet das Hintergrundgas. Jedes dieser Teilchen $i = 1, 2, \dots, N_0$ besitze einen Ort $x_i = (x_{1i}, x_{2i}, x_{3i})$ und einen Impuls $q_i = (q_{1i}, q_{2i}, q_{3i})$. Die erste Sorte von reaktionsfähigen Teilchen in unserem Modell sind die sogenannten Monomere. Sie können mit Grundbausteinen, mit Atomen oder auch mit Molekülen identifiziert werden. Aus diesen können sich dann unseren Teilchen 2. Ordnung bilden. Diese wiederum können sich mit den Teilchen 1. Ordnung zu Teilchen 3. Ordnung zusammenschließen. Diese im Gegensatz zu den Monomeren gebundenen Teilchen werden auch als n -Cluster bezeichnet. Dabei gibt n die Zahl der Teilchen an, die im Cluster gebunden sind. Die n -te Sorte enthält also Aggregate der Größe n (Masse $m_n = n \cdot m$). Jeder Cluster i kann nun ebenfalls durch einen Sortenindex beschrieben werden, er besitzt nun zusätzlich zum Ort und Impuls noch eine weitere Koordinate, die Keim- oder Clustergröße n_i . Diese Größe wird oftmals auch als kontinuierliche Variable verstanden. Somit ist der Zustandsraum 7-dimensional, gebildet aus Bad- und Clustervariablen.

Auf dieser mikroskopischen Ebene wird nun die zeitliche Entwicklung der Cluster und Badteilchen durch die Bestimmung ihrer aktuellen Koordinaten durchgeführt. Dieses Problem ist praktisch aber nicht lösbar, da in den Bewegungsgleichungen alle Wechselwirkungen, insbesondere die reaktiven Stöße, enthalten sein müßten. Um diesem Problem Abhilfe zu schaffen, führen wir die volle mikroskopische Dichte in der Form

$$\begin{aligned}
 \phi(r, p, n, s, q, t) &= \phi(x, y, t) = \sum_i \delta(x - x_i(t)) \delta(y - y_i(t)) \\
 &= \sum_i \delta(r - r_i(t)) \delta(p - p_i(t)) \delta(n - n_i(t)) \delta(s - s_i(t)) \delta(q - q_i(t))
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$

ein. Die Größe $\phi(r, p, n, s, q, t) dr dp dn ds dq$ stellt die Anzahl von Hintergrundteilchen am Orte s mit dem Impuls q und die Anzahl von Clustern der Größe n am Orte r mit dem

Impuls p zum Zeitpunkt t dar. Integrieren wir die mikroskopische Dichte (4.1) über den gesamten Zustandsraum

$$\int dx \int dy \phi(x, y, t) = N^0 + N(t), \quad (4.2)$$

so wird deutlich, daß die Gesamtteilchenzahl des Systems, bestehend aus einer konstanten Anzahl von Badteilchen ($N^0 = \text{const}$) und einer zeitlich veränderlichen Anzahl aller reagierenden Teilchen $N(t)$, nicht erhalten bleibt. Durch reaktive Stöße, gerade zwischen den Clustern und den Monomeren, verändert sich die Teilchenzahl ständig.

Bezeichnen wir mit M_0 die Gesamtzahl aller Monomere unseres Dampfes, die sich in einem endlichen Volumen befinden, so können diese Teilchen entweder frei (ungebunden) oder in Clustern der Größe $n > 2$ gebunden sein. Folglich muß die Summe aller Badteilchen N^0 und der Gesamtmonomerzahl M_0 eine Erhaltungsgröße sein. Dadurch läßt sich der Begriff des finiten Systems eindeutig bestimmen. Wir verstehen darunter ein endliches Volumen, gefüllt mit endlich vielen Teilchen.

Zur mikroskopischen Beschreibung werden wir anstelle der mikroskopischen Keimdichte ϕ (4.1) die mikroskopische Monomerdichte Ω verwenden. Diese kann wie folgt definiert werden:

$$\begin{aligned} \Omega(x, y, t) &= \sum_i \delta(r - r_i) \delta(p - p_i) n_i \delta(n - n_i) \delta(s - s_i) \delta(p - p_i) \\ &= n \Phi(x, y, t). \end{aligned} \quad (4.3)$$

Für diese Größe (4.3) muß die Teilchenzahlerhaltung gelten:

$$\int dx \int dy \Omega(x, y, t) = N^0 + M_0 = \text{const}. \quad (4.4)$$

Die Gesamtenergie und der Gesamtimpuls bleibt im System erhalten, da kein weiteres äußeres Feld existiert. Der nächste Schritt zur Behandlung der Cluster- oder Keimbildung in finiten Systemen ist die Langevin-Näherung. Dabei wird folgende Annahme getätigt: Die Masse M eines inerten Gasteilchens ist deutlich kleiner, als die Masse eines reaktionsfähigen Teilchens bzw. eines schon gebildeten Clusters der Größe n . Somit kann eine adiabatische Abkopplung des clusterfähigen Gases vom Hintergrundgas erfolgen [42]. Dazu integrieren wir über die Badteilchen. Das inerte Gas fungiert jetzt als fluktuierender Untergrund und muß bei der Evolution der Clustervariablen nicht mehr explizit berücksichtigt werden [49].

Nach der mikroskopischen Beschreibung schlagen wir eine statische Behandlung des Problems vor. Es existiert bereits eine umfassende Literatur zur Physik der Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtssysteme. Beispielhaft seien hier einige Arbeiten erwähnt, die sich mit dieser Frage beschäftigen, so u.a. [38, 36]. Die nun einzuführenden Verteilungsfunktionen entsprechen den Mittelwerten über der mikroskopischen Dichte. Hierbei setzen wir voraus, daß für die Badteilchen spezifische Eigenschaften definiert werden können, wie Temperatur und Beweglichkeit. Die Badteilchen sollen sich also im Gleichgewicht befinden. Es werden Einteilchenverteilungen definiert in der Form

$$f_1(r, p, n, t) = \langle \Phi \rangle \quad (4.5)$$

Die Größe $f_1(r, p, n, t) dr dp dn$ gibt die Zahl der Teilchen der Größe $n, \dots, n + dn$ am Ort $r, \dots, r + dr$ mit dem Impuls $p, \dots, p + dp$ zur Zeit t an, wobei sich die übrigen Teilchen dieser oder einer anderen Größe irgendwo mit beliebigem Impuls aufhalten können. Die Integration über den Ort und den Impuls liefert für diskrete Clustergrößen

$$\int f_1(r, p, n, t) dr dp = N_n(t). \quad (4.6)$$

Dies entspricht gerade der Zahl aller Teilchen der Sorte (Größe) n , die sich mit beliebiger Geschwindigkeit (bzw. Impuls) an beliebigen Orten im System aufhalten können. Die Größen (4.6) können sich im Laufe der Zeit ändern, jedoch nur durch chemische Reaktionen. Transportprozesse und Impulsänderungen durch nichtreaktive Stöße haben keinen Einfluß auf die Teilchenzahl.

Der Zustand des Clustergemisches ist durch die Anzahl der Monomere N_1 und der sich gebildeten Aggregate zu jedem Zeitpunkt eindeutig charakterisiert. Es läßt sich ein Verteilungsvektor $\mathbf{N}(t)$ angeben:

$$\mathbf{N}(t) = (N_1(t), N_2(t), N_3(t), \dots, N_n(t), \dots, N_N(t)). \quad (4.7)$$

Diese Verteilungsfunktion enthält nun keine Aussagen mehr über Ort und Impuls der Teilchen. Die Massenerhaltung in finiten Systemen wird durch die Monomerzahlerhaltung gewährleistet:

$$M_0 = N_1 + \sum_n^n n \cdot N_n(t) = \text{const.} \quad (4.8)$$

4.2 Thermodynamische Betrachtungen

Das thermodynamische Potential ist eine Funktion thermodynamischer Variablen, aus der unter Benutzung von Differentiationen alle anderen thermodynamischen Größen ermittelt werden können. Das ist der Grund für die Bezeichnung "Potential". Damit eine Größe ein thermodynamisches Potential ist, muß sie als Funktion ihrer natürlichen Variablen gegeben sein. Die Existenz der thermodynamischen Potentiale ist eine Folge der Hauptsätze. Thermodynamische Potentiale einfacher Systeme (ohne Teilchenaustausch) sind die innere Energie $U = U(S, V, N)$, die freie Energie $F = F(T, V, N)$, die Enthalpie $H = H(S, p, N)$ und die freie Enthalpie $G = G(T, p, N)$ sowie die Entropie $S = S(U, V, N)$.

Aus der statistischen Mechanik ist die Relation [27]

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z(T, V, N) \quad (4.9)$$

bekannt. Es ist also notwendig, einen Ausdruck für die kanonische Zustandssumme $Z = Z(T, V, M_0)$ herzuleiten.

Man betrachte ein Gas aus M_0 Teilchen in einem endlichen Volumen V . Diese freien Teilchen der Masse m sind die Grundbausteine in den von uns betrachteten Modelle und werden im weiteren als Monomere bezeichnet. Wenn man nun die Wechselwirkung zwischen den Monomeren berücksichtigt (reales Gas) kommt es zu Stößen, in deren Folge

sich Dimere, dann Trimere usw. bilden.

Diese Gebilde werden unter dem Begriff Cluster verallgemeinert. Ein Cluster der Größe n bedeutet, daß n Monomere in diesem Cluster gebunden sind. Somit kann der Zustand eines Systems zu jeder Zeit t durch die Anzahl der Monomere und der Cluster beschrieben werden.

Es läßt sich also eine Clusterverteilung im Volumen V zu jedem Zeitpunkt angeben (siehe dazu Gl.(4.7)). Die Zustandssumme bzw. jetzt das Zustandsintegral ergibt sich als Integration über alle Orts- und Impulskoordinaten bezüglich aller Clusterverteilungen $C(\mathbf{N})$, die möglich sind:

$$Z(T, V, \mathbf{N}) = \frac{1}{Nn! h^{3Nn}} \int_{C(\mathbf{N})} d^{3Nn}p d^{3Nn}q \exp(-\beta H_n) \quad (4.10)$$

(H_n : Hamilton Funktion).

Es ist nun möglich, sich einen Ausdruck für H_n plausibel zu machen [45]

$$H_n = \sum_i (p_i^{(n)})^2 / 2m_i^{(n)} + \sum_i f_i^{(n)}. \quad (4.11)$$

Die Auswertung der Zustandssumme erfolgt mit den üblichen Methoden der statistischen Mechanik. Das Integral wird in einen idealen Anteil $Q_{N_n}^{ideal}$ und einen Bindungsenergieanteil $Q_{N_n}^{bin}$ aufgespalten. Es gilt:

$$Z(T, V, \mathbf{N}) = \prod_{n=1}^N Q_{N_n}^{ideal} \cdot Q_{N_n}^{bin}. \quad (4.12)$$

Für diesen Ausdruck können wir erhalten

$$Q_{N_n}^{ideal} \cdot Q_{N_n}^{bin} = \frac{V^{N_n}}{N_n! h^{3N_n}} \int d^{3N_n}p \exp(-\beta(\sum_i (p_i^{(n)})^2 / 2m_i^{(n)} + \sum_i f_i^{(n)})). \quad (4.13)$$

Unter der Voraussetzung, daß alle Monomere dieselbe Masse besitzen,

$$m_i^{(n)} = m_n = n \cdot m \quad (4.14)$$

und daß die potentielle Energie ausschließlich von der Clustergröße n sowie von der Temperatur T abhängen soll,

$$f_i^{(n)} = f_n(T) \quad (4.15)$$

erhalten wir

$$Q_{N_n}^{ideal+bin} = \frac{V^{N_n}}{N_n!} \{(2\pi m_n k_B T)^{1/2} / h \exp(-\beta f_n)\}^{N_n}. \quad (4.16)$$

Mit der Definition der de-Broglie-Wellenlänge λ_n eines Cluster der Größe n

$$\lambda_n(T) = h / (2\pi m_n k_B T)^{1/2} = n^{-1/2} \lambda_1(T) \quad (4.17)$$

wird $Z(T, V, \mathbf{N})$ zu

$$Z(T, V, \mathbf{N}) = \prod_{n=1}^N \frac{1}{N_n!} \{(V/\lambda_n^3) e^{-\beta f_n}\}^{N_n}. \quad (4.18)$$

Unter Berücksichtigung der Sterling – Formel $x! = x^x e^{-x}$ beim idealen Term erhält man folgendes Resultat für die freie Energie einer Mischung idealer Clustersorten:

$$F(T, V, \mathbf{N}) = k_B T \sum_n N_n \left(\ln \left(\frac{\lambda_n^3 N_n}{V} \right) - 1 \right) + \sum_n N_n f_n(T). \quad (4.19)$$

Die Interpretation der Terme kann wie folgt durchgeführt werden:

- 1. Term: Idealer Anteil, der aus der kinetischen Energie resultiert und die Mischung der unterschiedlichen Cluster beschreibt.
- 2. Term: Bindungsbeitrag, der aus der potentiellen Energie der Cluster kommt und die Cluster als gebundene Zustände beschreibt.

4.3 Ein Satz von Thermodynamischen Potentialen

Mit Hilfe der Legendre–Transformationen fällt es nicht schwer, auch andere Variablenpaare zu betrachten, um so für verschiedene Systeme eindeutige Aussagen zu treffen. Die Darstellung 4.1 zeigt schematisch die berechneten Potentiale und ihre Randbedingungen. Für diesen Satz von Potentialen wurden Rechnungen durchgeführt, um das Verhalten der thermodynamischen Funktionen in bezug auf ihre Extrema zu studieren. Diese Analysen wurden sowohl für Wasser, als auch für Methanol gemacht. Die Analyse der thermodynamischen Potentiale auf ihre Extrema wurden für die Situation des Einkeimfalls durchgeführt. Die Bestimmung der Werte für ein Potential erfolgte für einen Cluster der von freien Teilchen umgeben ist. Der Grund ist in sofern klar, da wir mit Hilfe der thermodynamischen Potentiale den Gleichgewichtszustand zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen Phase bestimmen wollen. Welchen Einfluß die veränderten Randbedingungen auf diesen Gleichgewichtszustand haben ist in den Abbildungen 4.2–4.4 deutlich zu erkennen. Die verwendeten physikalischen Größen für beide Substanzen sind im Anhang tabellarisch dargestellt. Die Gleichungen für die einzelnen Potentiale haben die folgende Gestalt:

Isotherm-Isobare Situation:

Zustandsfunktion freie Enthalpie $G(T, p, \mathbf{N})$

$$G(T, p, \mathbf{N}) = k_B T \sum_{n=1}^N N_n \ln \left(\frac{\lambda_n(T)^3 N_n p}{k_B T N_0} \right) + \sum_{n=1}^N N_n f_n(T) \quad (4.20)$$

mit der Gesamtzahl aus Monomeren und Clustern

$$N_0 = N_1 + \sum_{n=2}^N N_n$$

Isoenergetisch-Isochore Situation:Zustandsfunktion Entropie $S(U, V, \mathbf{N})$

$$\begin{aligned}
S(U, V, \mathbf{N})/k_B &= \left[\frac{3}{2}N_0 + \frac{5}{2}M_{bin} \right] \ln \left(\frac{U - \sigma A_{bin} + \Delta Q M_{bin}}{k_B T_0 (3N_0/2 + 5M_{bin}/2)} \right) \\
&+ \frac{5}{2}N_0 + \left[\frac{5}{2} - \ln(\lambda_1(T_0)^3 c_0) - \frac{\Delta Q}{k_B T_0} \right] M_{bin} \\
&- \sum_{n=1}^N N_n \ln(\lambda_n(T_0)^3 N_n/V)
\end{aligned} \tag{4.21}$$

mit der Referenztemperatur

$$T_0 = \frac{2U_0}{3k_B M_0}$$

der gesamten Clusteroberfläche,

$$A_{bin} = \sum_{n=2}^N A_n N_n$$

und der Gesamtzahl der gebundenen Monomere in Clustern,

$$M_{bin} = \sum_{n=2}^N n N_n .$$

Isoentropisch-Isochore Situation:Zustandsfunktion innere Energie $U(S, V, \mathbf{N})$

$$\begin{aligned}
U(S, V, \mathbf{N}) &= k_B T_0 \left(\frac{3}{2}N_0 + \frac{5}{2}M_{bin} \right) \\
&\exp \left\{ \frac{S/k_B - \frac{5}{2}N_0 - \left[\frac{5}{2} - \ln(\lambda_1^3(T_0)c_0) - \Delta Q/k_B T_0 \right] M_{bin}}{\frac{3}{2}N_0 + \frac{5}{2}M_{bin}} \right. \\
&\left. + \frac{\sum_{n=1}^N N_n \ln(\lambda_n^3(T_0)N_n/V)}{\frac{3}{2}N_0 + \frac{5}{2}M_{bin}} \right\} + \sigma A_{bin} - \Delta Q M_{bin}
\end{aligned} \tag{4.22}$$

Isoentropisch-Isobare Situation:Zustandsfunktion Enthalpie $H(S, p, \mathbf{N})$

$$\begin{aligned}
H(S, p, \mathbf{N}) &= k_B T_0 \left(\frac{5}{2}N_0 + \frac{5}{2}M_{bin} \right) \\
&\exp \left\{ \frac{S/k_B - \frac{5}{2}N_0 - \left[\frac{5}{2} - \ln(\lambda_1^3(T_0)c_0) - \Delta Q/k_B T_0 \right] M_{bin}}{\frac{3}{2}N_0 + \frac{5}{2}M_{bin}} \right. \\
&\left. + \frac{\sum_{n=1}^N N_n \ln(\lambda_n^3(T_0)N_n p/k_B T_0 N_0)}{\frac{3}{2}N_0 + \frac{5}{2}M_{bin}} \right\} + \sigma A_{bin} - \Delta Q M_{bin}
\end{aligned} \tag{4.23}$$

Isoenthalpisch-Isobare Situation:

Zustandsfunktion Entropie $S(H, p, \mathbf{N})$

$$\begin{aligned} S(H, p, \mathbf{N})/k_B &= \frac{5}{2}(N_0 + M_{bin}) \ln \left[\frac{H - \sigma A_{bin} + \Delta Q M_{bin}}{k_B T_0^{\frac{5}{2}} (N_0 + M_{bin})} \right] \\ &+ \frac{5}{2} N_0 + \left[\frac{5}{2} - \ln(\lambda_1^3 c_0) - \frac{\Delta Q}{k_B T_0} \right] M_{bin} - \sum_{n=1}^N \ln \left(\frac{\lambda_n^3 N_n p}{k_B T_0 N_0} \right) \end{aligned} \quad (4.24)$$

Durch konsequente Anwendung der Ableitungen eines dieser Potentiale ist es nun möglich, alle thermodynamischen Größen zu erhalten. Dieser Sachverhalt soll hier nur kurz demonstriert werden und kann in [48] genauer betrachtet werden. Es wurde die freie Enthalpie nach den möglichen thermodynamischen Parametern exemplarisch abgeleitet. Wir erhalten somit den folgenden Satz von verwendbaren Größen:

für das Volumen

$$V(T, p, \mathbf{N}) = -(\partial G / \partial p) |_{T, \mathbf{N}} \quad (4.25)$$

$$= k_B T N_0 / V \quad (4.26)$$

für die Entropie

$$S(T, p, \mathbf{N}) = -(\partial G / \partial T) |_{p, \mathbf{N}} \quad (4.27)$$

$$= k_B \sum_{n=1}^N N_n \left[\frac{5}{2} - \ln \left(\frac{\lambda_n(T)^3 N_n p}{k_B T N_0} \right) \right] - \sum_{n=1}^N N_n \frac{\partial f_n(T)}{\partial T} \quad (4.28)$$

für das chemische Potential

$$\mu_n(T, p, \mathbf{N}) = (\partial G / \partial N_n) |_{T, p, \mathbf{N} \neq N_n} \quad (4.29)$$

$$= k_B T \left[\ln \left(\frac{\lambda_n(T)^3 N_n p}{k_B T N_0} \right) + 1 - \frac{N_n}{N_0} \right] + f_n(T) \quad (4.30)$$

für die innere Energie

$$U(T, p, \mathbf{N}) = G(T, p, \mathbf{N}) + T S(T, p, \mathbf{N}) - p V(T, p, \mathbf{N}) \quad (4.31)$$

$$= \frac{3}{2} k_B T N_0 + \sum_{n=1}^N N_n \left[f_n(T) - T \frac{\partial f_n(T)}{\partial T} \right] \quad (4.32)$$

sowie für die freie Energie

$$F(T, p, \mathbf{N}) = G(T, p, \mathbf{N}) - p V(T, p, \mathbf{N}) \quad (4.33)$$

$$= k_B T \sum_{n=1}^N N_n \left[\ln \left(\frac{\lambda_n(T)^3 N_n p}{k_B T N_0} \right) - 1 \right] + \sum_{n=1}^N N_n f_n(T) \quad (4.34)$$

für die Enthalpie

$$H(T, p, \mathbf{N}) = U(T, V, \mathbf{N}) + pV(T, p, \mathbf{N}) \quad (4.35)$$

$$= \frac{5}{2}k_B T N_0 + \sum_{n=1}^N N_n \left[f_n(T) - T \frac{\partial f_n(T)}{\partial T} \right] \quad (4.36)$$

Ebenfalls für die spezifische Wärme

$$C_p(T, p, \mathbf{N}) = (\partial H / \partial T) |_{p, \mathbf{N}} \quad (4.37)$$

$$= -T \left(\partial^2 G / \partial T^2 \right) |_{p, \mathbf{N}} \quad (4.38)$$

$$= T \left(\partial S / \partial T \right) |_{p, \mathbf{N}} \quad (4.39)$$

$$= \frac{5}{2}k_B N_0 - T \sum_{n=1}^N N_n \frac{\partial^2 f_n(T)}{\partial T^2} \quad (4.40)$$

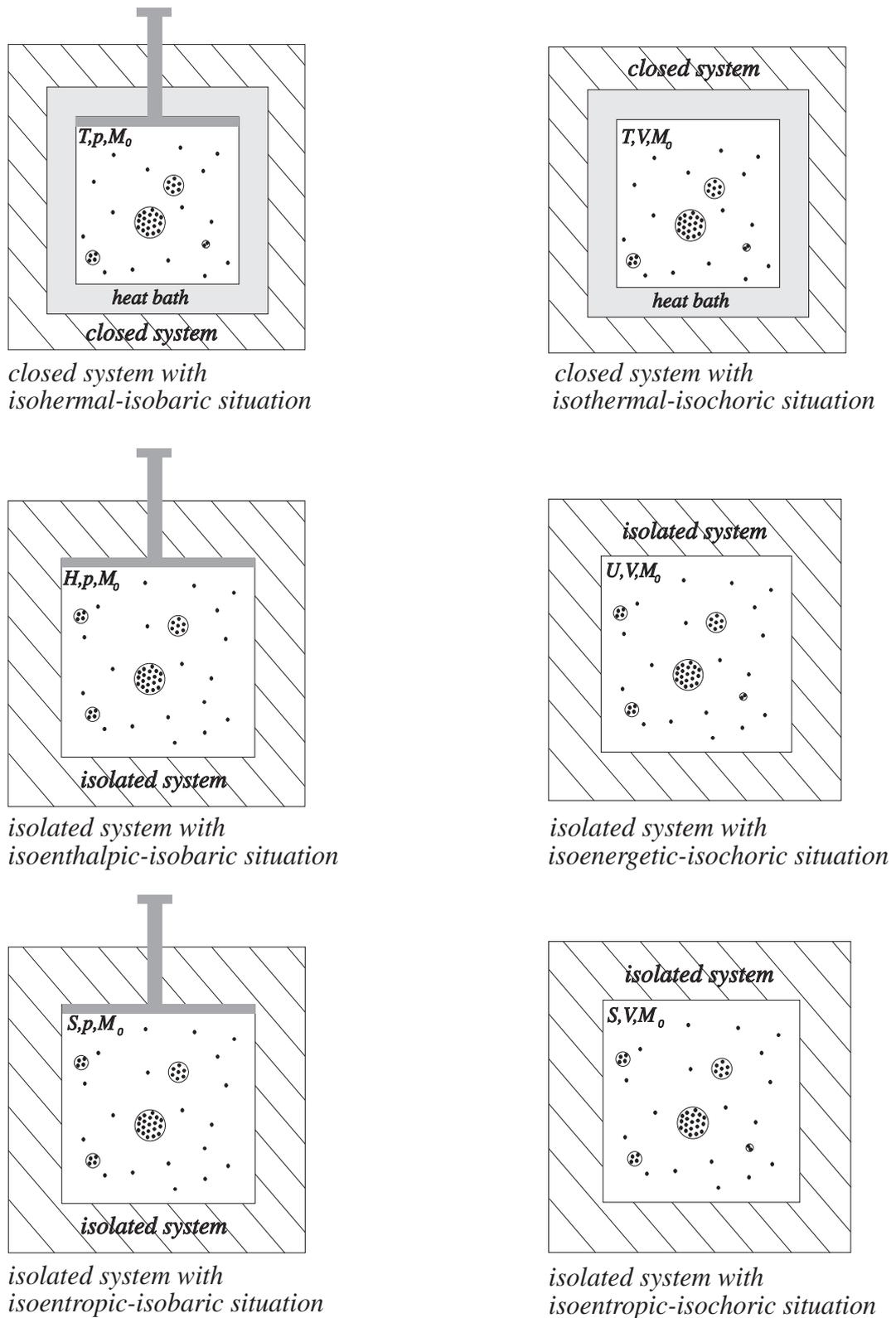


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung von thermodynamischen Potentialen mit ihren verschiedenen Randbedingungen

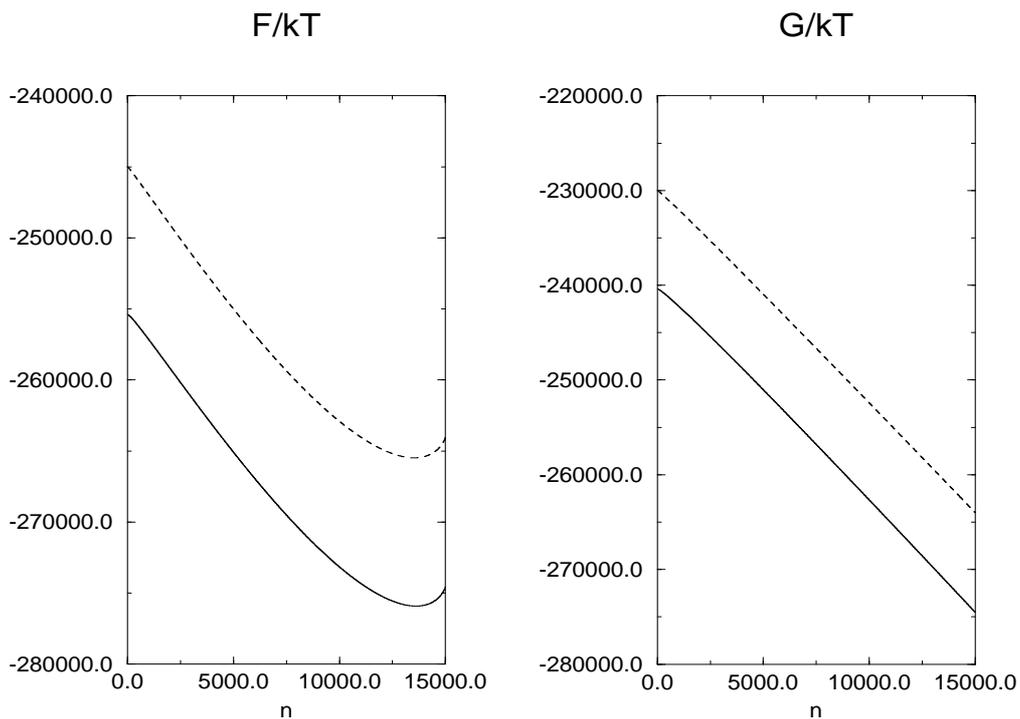


Abbildung 4.2: Darstellung des Verhaltens der thermodynamischen Potentiale. Es wurde das Potential gegen die Clustergröße n aufgetragen. Links die freie Energie (4.19) in ihren natürlichen Variablen. Es ist deutlich das Minimum der Funktion sichtbar. Rechts ist die freie Enthalpie (4.20) dargestellt, für die verwendeten Parameter ist kein Extrema ablesbar (Methanol: gestrichelte Linie, Wasser: durchgezogene Linie).

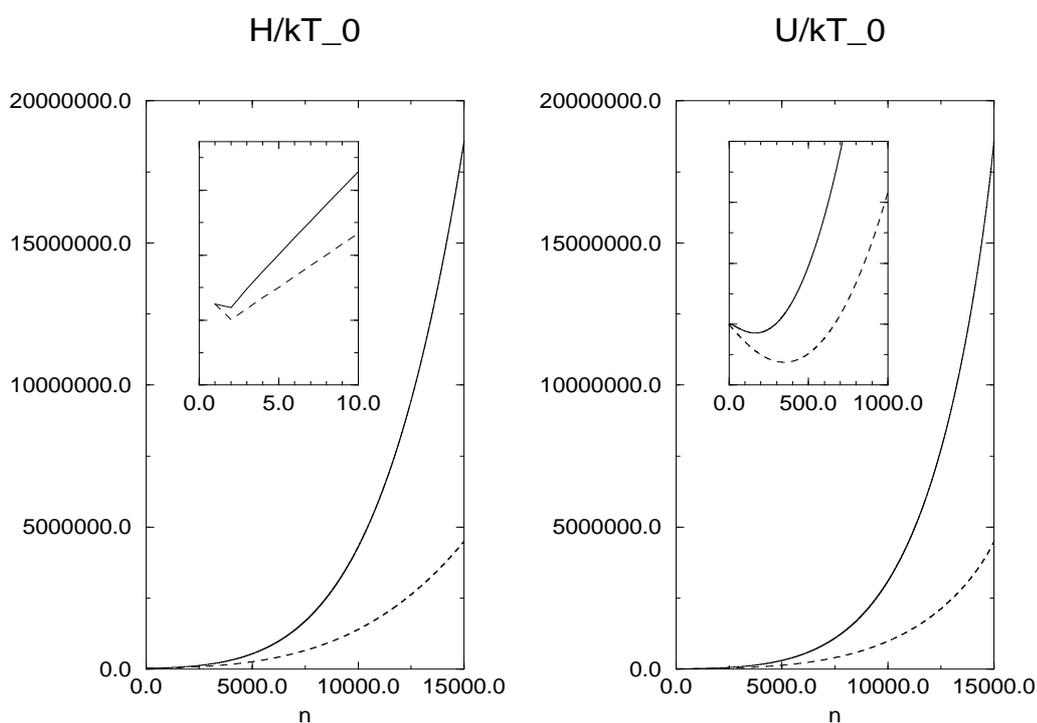


Abbildung 4.3: Darstellung des Verhaltens der thermodynamischen Potentiale. Es wurde das Potential gegen die Clustergröße n aufgetragen. Links wurde die Enthalpie (4.23) und rechts die innere Energie (4.22) in ihren natürlichen Variablen aufgetragen. Beide Darstellungen weisen ein Minimum auf (Methanol: gestrichelte, Wasser: durchgezogene Linie).

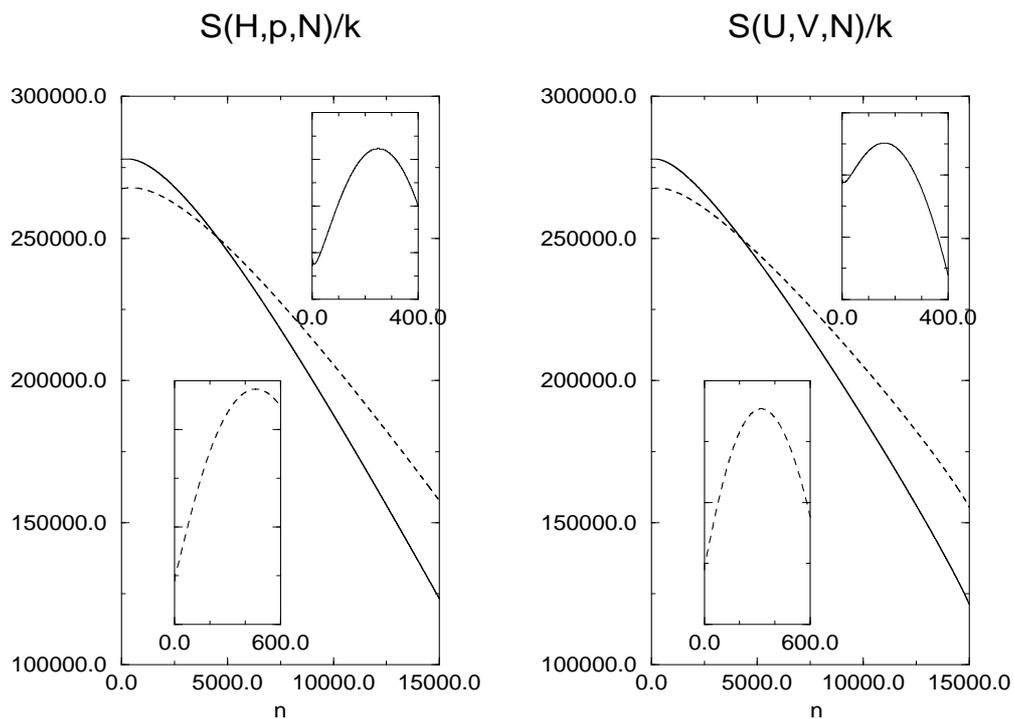


Abbildung 4.4: Darstellung des Verhaltens der thermodynamischen Potentiale. Es wurde das Potential gegen die Clustergröße n aufgetragen. Der Charakter eines thermodynamischen Potential wird deutlich, da beide dargestellten Potentiale ein Maximum besitzen. Es handelt sich in beiden Darstellungen um die Entropie, jedoch in anderen natürlichen Variablen. Links ist Gleichung (4.21) und rechts Gleichung (4.24) dargestellt (Methanol: gestrichelte, Wasser: durchgezogene Linie).

5. Kinetik der Clusterbildung

5.1 Mastergleichungsformalismus

Im Kapitel 4 berechneten wir aus der kanonischen Zustandssumme für ein Ensemble die freie Energie für den Verteilungsvektor (4.7)

$$\mathbf{N} = (N_1, N_2, \dots, N_n, \dots, N_N)$$

aus N_1 Monomeren, N_2 Dimeren u.s.w..

Dieser Teil der Arbeit soll die chemischen Reaktionen zwischen den Teilchen berücksichtigen. Während bei elastischen Streuprozessen (nichtreaktive Stöße) die Verteilung der Cluster unverändert bleibt, verändern reaktive Ereignisse die Clusterverteilung.

Damit benötigen wir eine neue statistische Größe $P(\mathbf{N}, r, p, t)$, die die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, daß zum Zeitpunkt t das System aus N_1 Monomeren, die sich an den Orten r_{1i} mit den Impulsen p_{1i} befinden, aus N_2 Dimeren an den Orten r_{2i} mit den Impulsen p_{2i} , u.s.w. besteht.

Diese vieldimensionale Wahrscheinlichkeit muß einerseits die diskrete Veränderung in den Teilchenzahlen N_n durch chemische Reaktionen und andererseits die Diffusion im Orts- und Impulsraum als kontinuierliche Prozesse widerspiegeln.

Einige Grenzfälle sind von Interesse. Betrachten wir das Teilchensystem näherungsweise als homogen im Ortsraum (Systemvolumen) verteilt, so integrieren wir $P(\mathbf{N}, r, p, t)$ über alle Ortskoordinaten. Für die verbleibende Größe $P(\mathbf{N}, p, t)$ müssen wir eine Bewegungsgleichung (verallgemeinerte Mastergleichung) konstruieren, die dann Stoßraten (Übergangswahrscheinlichkeiten) enthält, die auch von den Impulsen der Teilchen abhängen. Die Wahrscheinlichkeit einer chemischen Reaktion sollte von der Dichte der reagierenden Teilchen und von deren Impulsen abhängen.

Ein anderer Grenzfall ist die Abintegration über die schnellen thermischen Teilchen unter der Annahme, daß lokal die Impulse Maxwell verteilt sind. In dieser Reaktions-Diffusions-Näherung werden wir die chemischen Prozesse als diskrete Ereignisse im Teilchenzahlraum \mathbf{N} mittels einer Mastergleichung und die Diffusion im Ortsraum als einen kontinuierlichen Prozeß durch eine Gleichung vom Fokker-Planck-Typ beschreiben. Unter der üblichen Markov-Annahme, die in der Literatur ausführlich diskutiert ist (z. B. [34]), ist es möglich, für diese Grundgröße eine kinetische Gleichung aufstellen.

Ausgehend von der Formulierung von Feistel [19], [20] und durch die Verallgemeinerung von Mahnke [49] für den Mehrsortenfall erhält man die folgende funktionale Mastergleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{N}, r, t) = P(\mathbf{N}, t) \frac{\partial}{\partial t} D_{\mathbf{N}}(r, t)$$

$$+ \sum_{\mathbf{N}} \int dr' W(\mathbf{N}, r | \mathbf{N}', r') P(\mathbf{N}', r', t). \quad (5.1)$$

Auf die ortsabhängigen Übergangswahrscheinlichkeiten wird noch getrennt eingegangen. Integrieren wir die fundamentale Mastergleichung (5.1) über die Ortskoordinaten aller Teilchen, so erhalten wir folgenden Ausdruck

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{N}, t) = \sum_{\mathbf{N}} \{W(\mathbf{N} | \mathbf{N}') P(\mathbf{N}', t) - W(\mathbf{N}' | \mathbf{N}) P(\mathbf{N}, t)\}. \quad (5.2)$$

Die Größen $W(\mathbf{N}' | \mathbf{N})$ sind die Übergangsraten für eine chemische Reaktion, die die Clusterverteilung verändert. Wir können somit die Bildung und das Wachstum der Cluster durch die Veränderung von $P(\mathbf{N}, t)$ beschreiben. Welche Nachbarverteilung durch eine mögliche chemische Reaktion erreichbar ist, wird durch das Modell bestimmt.

Eine Klassifizierung der chemischen Reaktionen nimmt Hagena vor [32].

Reaktionen der Clusterbildung:

- unipolare Prozesse:
 - Abdampfen von Monomeren führt zur Kühlung und damit zur Stabilisierung der Cluster. Dieser Prozeß bewirkt, daß aus großen, warmen und damit instabilen Clustern etwas kleinere, stabile Cluster werden.
- bipolare Prozesse:
 - Die Anlagerung von Monomeren führt zum Wachstum der Cluster.
 - Der Stoß mit Monomeren führt die Kondensationswärme ab und stabilisiert so die entstehenden Monomere.
 - Sputtering ist das Abplatzen von Teilstücken eines großen Clusters durch Stoß mit einem Monomer.
 - Die Bildung von stabilen Dimern geschieht durch einen Zweistufenprozeß. Der erste Schritt ist die Bildung eines langlebigen Zwischenkomplexes. Dieser Komplex wird dann durch einen oder mehrere Stöße mit Monomeren stabilisiert.
- höhermolekulare Prozesse
 - Auch durch einen Dreierstoß von Monomeren können sich Dimere bilden. Allerdings ist dieser Prozeß genauso wie Stöße zwischen größeren Clustern sehr unwahrscheinlich (zumindestens in der Anfangsphase der Kondensation).

Aus Gründen der Berechenbarkeit wählen wir in unserem Modell folgende chemische Reaktion von Typ Monomer–Cluster–Reaktion aus



Die Gleichung beschreibt die Bildung bzw. den Zerfall von Dimeren und die Vergrößerung bzw. Verkleinern eines Clusters der Größe n . Wir unterstreichen nochmal, daß das Wachstum und der Zerfall eines Clusters allein durch die Anlagerung oder die Abgabe eines Monomers erfolgen soll. Reaktive Stöße zwischen zwei oder mehr Clustern, die zur Koagulation der Teilchen führen, sind ebenso ausgeschlossen wie das Zerplatzen eines Clusters in mehrere Teile. Die Wahrscheinlichkeiten für diese Prozesse sind in unserem Modell Null.

Die Dynamik der chemischen Reaktionsprozesse, die durch die Mastergleichung (5.2) beschreiben ist, verläuft nun über eine Folge von Clusterverteilungen. Das Gleichgewicht bezüglich der Clusteranzahlen, die Gleichgewichtsklusterverteilung \mathbf{N}° , die zu den Extrema der thermodynamischen Potentials korespondieren, folgt aus der stationären Lösung der Mastergleichung. Bezeichnen wir die stationäre Lösung ($\partial P(\mathbf{N}, t)/\partial t = 0$) mit $P_{st}^\circ(\mathbf{N})$, so gilt für ein beliebiges thermodynamisches Potential

$$P_{st}^\circ(\mathbf{N}) = P_{Norm}^{-1} \exp(-\Phi/k_B T). \quad (5.4)$$

Die Zustände \mathbf{N}_{st}° haben somit eine große Gleichgewichtswahrscheinlichkeit, d.h. $P_{st}^\circ(\mathbf{N}^\circ) \rightarrow \text{Max}$. Die stationären Gleichgewichtsverteilungen (5.4) beinhalten noch eine Normierungskonstante P_{Norm} , die von Ebeling aus mikroskopischen Betrachtungen ermittelt wurde [14].

Wir benötigen nun Ausdrücke für die Übergangswahrscheinlichkeiten. Wir werden die Anlagerungsrate $w_n^+(N_n)$ phänomenologisch in die Theorie einfügen. Die Rücksprungwahrscheinlichkeit werden wir mit Hilfe der stationären Lösungen (5.4) ermitteln.

Die Bedingung der detaillierten Bilanz lautet für die Mastergleichung (5.2)

$$0 = W(\mathbf{N}|\mathbf{N}')P_{eq}^\circ(\mathbf{N}') - W(\mathbf{N}'|\mathbf{N})P_{eq}^\circ(\mathbf{N}), \quad (5.5)$$

so daß bei Kenntnis einer Übergangswahrscheinlichkeit die andere ermittelt werden kann. Mit den Bezeichnungen

$$W(\mathbf{N}'|\mathbf{N}) = w_n^-(N_n), \quad (5.6)$$

$$W(\mathbf{N}|\mathbf{N}') = w_{n-1}^+(N_{n-1} + 1) \quad (5.7)$$

folgt das Resultat

$$w_n^-(N_n) = w_{n-1}^+(N_{n-1} + 1) \exp(-\Phi/k_B T). \quad (5.8)$$

Bei Kenntnis der im Kapitel 4.2 "Thermodynamische Betrachtungen" abgeleiteten thermodynamischen Potentiale kann durch (5.8) die Übergangswahrscheinlichkeit für die Abgabe eines Monomers von einem der N_n Cluster der Größe n berechnet werden. Um die Mastergleichungen für einen solchen Prozeß zu lösen, ist die Kenntnis der Anlagerungsrate $w_n^+(N_n)$ notwendig.

Als plausiblen Ansatz für die Kondensation eines Monomers an einen Cluster der Größe n ($n \geq 2$) verwenden wir den üblichen Stoßzahlansatz, d.h. Proportionalität zur Anzahl N_n von Clustern dieser Größe, zur Monomerdichte N_1/V und zur Clusteroberfläche A_n (3.9):

$$w_n^+(N_n) = \alpha(T)A_n N_n N_1/V. \quad (5.9)$$

Für die Bildung eines Dimers aus zwei Monomeren gilt analog

$$w_1^+(N_1) = \alpha(T)A_1(N_1 - 1)N_1/V. \quad (5.10)$$

Ohne an dieser Stelle auf die genaue Herleitung einzugehen (siehe dazu [46]), erhalten wir für den unbekanntenen Koeffizienten α den Ausdruck

$$\alpha(T) = Dl_0^{-1} = \frac{1}{2}Dc_\alpha k_B T \sigma^{-1}. \quad (5.11)$$

Der Koeffizient α kann als Einlagerungsgeschwindigkeit eines zuvor freien Monomers durch die Oberfläche der Dicke l_0 in das Clusterinnere verstanden werden. Bei Verringerung der Oberflächenspannung σ erhöht sich nach (5.11) diese Einbaugeschwindigkeit ebenso bei Temperaturerhöhung.

5.2 Abgeschlossene und offene Systeme

Für die unterschiedlichen Randbedingungen der Systeme, die im Kapitel "Thermodynamische Potentiale" dargestellt werden, lassen sich die zeitlichen Entwicklungen durch die Lösungen der Mastergleichungen in das Gleichgewicht darstellen. Aus unserer Sicht ist eine Einteilung in abgeschlossene und offene Systeme sinnvoll.

Unter einem abgeschlossenen System verstehen wir die Entwicklung eines Systems ohne Austausch von Arbeit und/oder Molekülen mit der Umgebung. Ein offenes System ist somit durch einen Austausch von Arbeit und/oder Molekülen gekennzeichnet. Auf abgeschlossenen Systeme soll hier nur informativ eingegangen werden, da sie ausführlich in der Literatur diskutiert wurden [45], [48]. Da kein Stoffaustausch und keine Arbeit mit der Umgebung zugelassen werden, entsprechen die isochoren Bedingungen solchen Situationen.

5.2.1 Isochor-isotherme Situation

Die Übergangswahrscheinlichkeiten für diese Situation enthalten die freie Energie in Exponenten. Die allgemeine Gleichung sieht nun wie folgt aus

$$w_n^-(N_n) = w_{n-1}^+(N_{n-1} + 1) \exp[(F(T, V, \mathbf{N}') - F(T, V, \mathbf{N}))/k_B T]. \quad (5.12)$$

$$w_n^+(N_n) = \alpha(T)A_n N_n \frac{N_1}{V} \quad n \geq 2 \quad (5.13)$$

$$w_1^+(N_1) = \alpha(T)A_1 N_1 \frac{N_1 - 1}{V} \quad n = 1 \quad (5.14)$$

Im folgenden diskutieren wir die Resultate von stochastischen Simulationen bei isotherm-isochoren Randbedingungen. Wie präsentieren hier Systeme aus 15000 Teilchen, Wassermoleküle und Methanalmoleküle als Grundbausteine. Diese Monte-Carlo-Simulationstechnik auf der Basis der Mastergleichung wird auf viele physikalische Fragestellungen angewandt. Die Daten für die verwendeten physikalischen Größen sind in

tabellarischer Form im Anhang dargestellt. Wir starten mit unterkühlten Wasserdampf, einem übersättigten Zustand, der sich durch Clusterbildung und Wachstum in einen stabilen Zweiphasenzustand relaxiert. Da bei diesen Randbedingungen die Temperatur konstant gehalten wird (durch die Ankopplung an ein Wärmebad konstanter Temperatur) wird die freiwerdende Latentwärme aus dem System abgeführt. Somit kommt es nicht zu einer Aufheizung der entstehenden Cluster. Der so entstandene Cluster kann somit eine beträchtliche Größe erreichen.

Wir fixieren die Randbedingungen und erhalten so eine wohldefinierte Startsituation.

Gesamtteilchenzahl M_0	15000 Teilchen
Volumen V	$1.9 \cdot 10^{-21} \text{ m}^3$
Temperatur T_0	293 K
Druck p_0	31.92 kPa

Die folgenden Abbildungen 5.1 und 5.2 zeigen die Evolution der thermodynamischen Größen als Funktion der Zeit für die Substanz Wasser.

Die letzte Abbildung (Abb. 5.2) zur isotherm-isochoeren Clusterbildung zeigt die Entwicklung der Clusterverteilung $\mathbf{N}(\mathbf{t})$. Man erkennt, wie die großen Cluster zunächst noch wachsen, dann aber durch die Begrenztheit des Monomervorrates auch unterkritisch werden und schrumpfen. Um die Allgemeingültigkeit der Theorie und der Simulationen darzu-

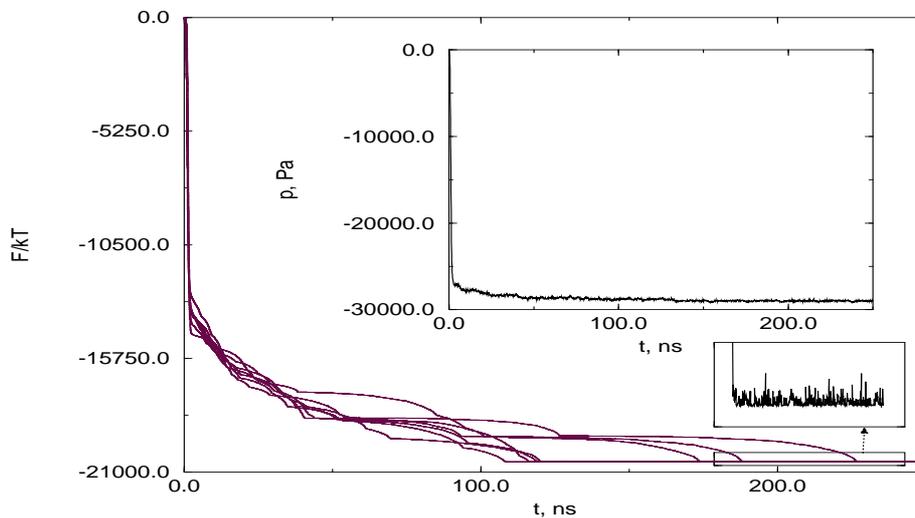


Abbildung 5.1: Dargestellt ist die zeitliche Entwicklung der freien Energie für 7 unabhängige Simulationen für Wasser. Deutlich ist die Evolution der freien Energie in das Minimum sichtbar. Im dieser Abbildung ist ebenfalls der Druck als Funktion der Zeit dargestellt. Aufgrund der Bildung von Clustern nimmt der Druck mit der Zeit ab. Deutlich gemacht wurden ebenfalls die Fluktuationen im Gleichgewichtszustand (siehe kleiner Ausschnitt).

stellen haben wir ebenfalls diese Simulationen für die Substanz Methanol durchgeführt.

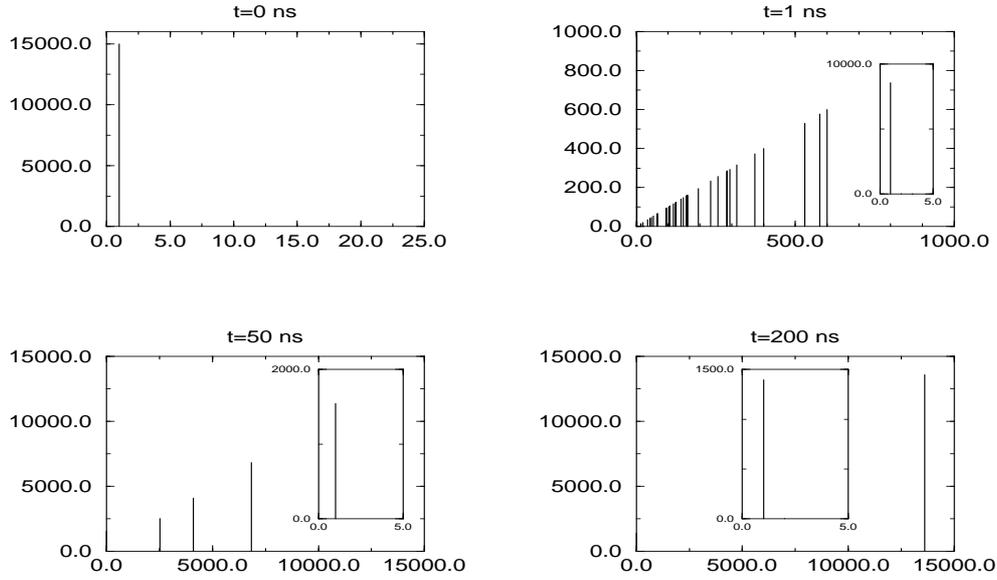


Abbildung 5.2: In dieser Abbildung sind Verteilungen zu verschiedenen Zeitpunkten dargestellt. Zum Zeitpunkt $t = 0$ sind nur Monomere im System vorhanden. Der Endzustand verdeutlicht den Zwei-Phasen-Zustand. Ein Cluster der Größe $n = 13612$, die flüssige Phase, ist von Monomeren, der Gasphase, umgeben.

Die Abbildungen 5.3 und 5.4 zeigen die Ergebnisse der Simulationen für Methanol. Der physikalische Gehalt der Ergebnisse ist identisch. Lediglich läßt sich ein Unterschied in der Zeitskala feststellen. Die Relaxation ins Gleichgewicht verläuft für Methanol schneller. Die Endverteilung der Cluster stimmen überein. Es bildet sich ein großer Cluster, der von einer Anzahl von Monomeren umgeben ist, heraus.

5.2.2 Isoenergetisch-isochores Situation

Nach der Analyse der isotherm-isochores Clusterbildung, sollen die Nukleationsprozesse für isoenergetisch-isochores Randbedingungen modelliert und diskutiert werden. Die Übergangswahrscheinlichkeiten für diese Situation enthalten die Entropie in Exponenten. Die allgemeinen Gleichungen sehen wie folgt aus

$$w_n^-(N_n) = w_{n-1}^+(N_{n-1+1}) \exp[(S(U, V, \mathbf{N}') - S(U, V, \mathbf{N}))/k_B] \quad (5.15)$$

$$w_n^+(N_n) = \alpha(T) A_n N_n \frac{N_1}{V} \quad n \geq 2 \quad (5.16)$$

$$w_1^+(N_1) = \alpha(T) A_1 N_1 \frac{N_1 - 1}{V} \quad n = 1 \quad (5.17)$$

Wenn wir uns den isoenergetischen Fall ansehen, so fällt sofort die veränderte bistabile Endclusterverteilung auf. Sie liegt jetzt bei einer Größe von $N_1 = 14870$ und $N_{130} = 1$. Es hat sich ein deutlich kleinerer Cluster gebildet. Die Ursache ist die freiwerdende Kondensationswärme, die ein Aufheizen der gebildeten Cluster bewirkt und so ein Weiterwachsen

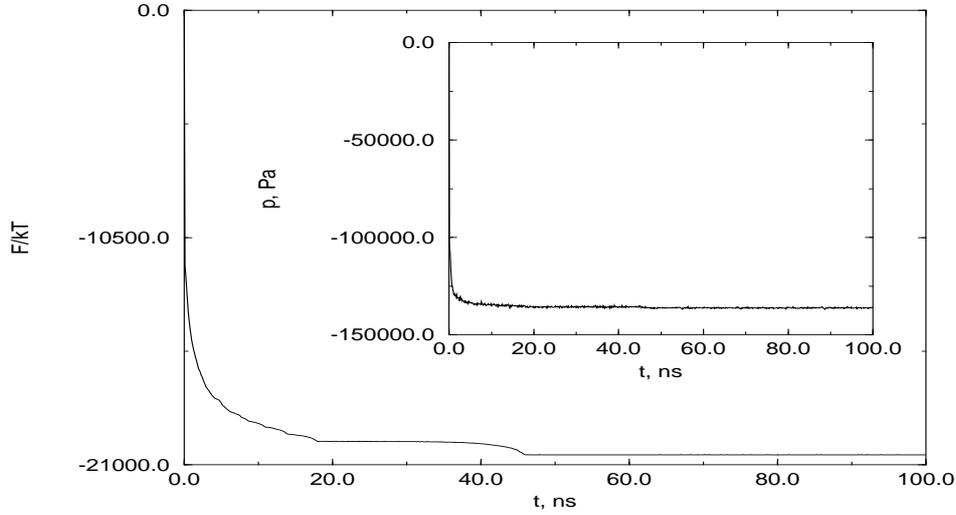


Abbildung 5.3: Dargestellt ist die zeitliche Entwicklung der freien Energie für 7 unabhängige Simulationen für Methanol. Deutlich ist die Evolution der freien Energie in das Minimum sichtbar. In dieser Abbildung ist ebenfalls der Druck als Funktion der Zeit dargestellt. Aufgrund der Bildung von Clustern nimmt der Druck mit der Zeit ab.

verhindert (Abb. 5.6). In der Abbildung 5.5 wurde verdeutlicht, daß die Entropie als thermodynamisches Potential für den isoenergetisch-isochoren Fall im Gleichgewicht ein Maximum annimmt. Allgemein kann man sagen, daß die Clusterbildung und das Clusterwachstum analog zu den Prozessen unter isotherm-isochoren Verhältnissen verlaufen. Lediglich die zeitlichen Maßstäbe sind etwas anders.

Alle diskutierten Gleichgewichtszustände korrespondieren mit den ermittelten Verteilungen und Werten der thermodynamischen Potentiale aus dem Kapitel “Thermodynamische Betrachtungen”.

5.2.3 Iso-bar-isotherme Situation

Nachdem abgeschlossene Systeme betrachtet wurden, wollen wir uns nun der Untersuchung von offenen Systemen zuwenden. Im ersten Teil dieser Analysen werden wir offene Systeme betrachten, wo Arbeit mit der Umgebung ausgetauscht wird. Der Volumenarbeitsterm wird sofort sichtbar, wenn wir uns folgende Relation ansehen [15]

$$G(T, p, \mathbf{N}) = pV(\mathbf{N}) + F(T, V, \mathbf{N}). \quad (5.18)$$

Die freie Enthalpie des Systems setzt sich aus der freien Energie und einem Volumenarbeitsterm zusammen. Die Übergangswahrscheinlichkeiten für diesen Fall sind analog zu erhalten.

$$w_n^-(N_n) = w_{n-1}^+(N_{n-1+1}) \exp[(G(T, p, \mathbf{N}') - G(T, p, \mathbf{N}))/k_B T]. \quad (5.19)$$

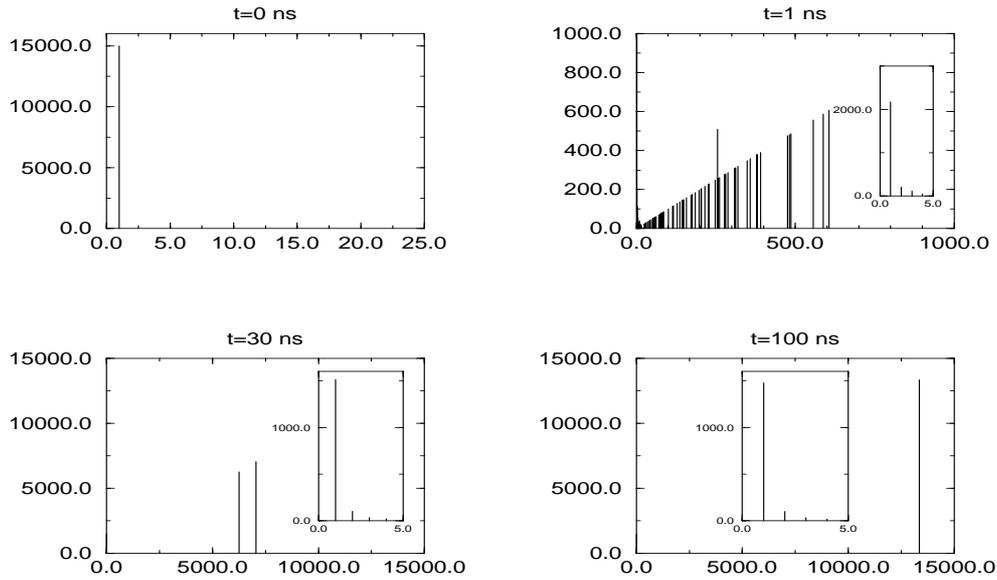


Abbildung 5.4: In dieser Abbildung sind Verteilungen von Methanol-Clustern zu verschiedenen Zeitpunkten dargestellt. Zum Zeitpunkt $t = 0$ sind nur Monomere im System vorhanden. Der Endzustand verdeutlicht den Zwei-Phasen-Zustand. Ein Cluster der Größe $n = 13611$, die flüssige Phase, ist von Monomeren, der Gasphase, umgeben.

$$w_n^+(N_n) = \alpha(T) A_n N_n \frac{N_1}{V} \quad n \geq 2 \quad (5.20)$$

Die folgenden Darstellungen demonstrieren die zeitliche Entwicklung der thermodynamischen Größen. Siehe dazu die Abbildungen 5.7 und 5.8. Auch in diesem Fall zeigen die Substanzen Wasser und Methanol das gleiche Verhalten. Wir beschränken uns hier nur auf die Angabe der Ergebnisse für Methanol. Die Abbildung 5.7 zeigt die freie Enthalpie als thermodynamisches Potential für ein System unter den beschriebenen Randbedingungen. Auch hier wird wieder deutlich, daß das Potential einem Minimum im Gleichgewicht zustrebt. Da sich im Prozeß der Evolution des Systems Cluster bilden nimmt das Systemvolumen ab. Die Startwerte für die durchgeführte Simulation entsprechen denen von den Rechnungen mit der freien Energie $F(T, V, \mathbf{N})$. Die Zeitskala auf der die Relaxation ins Gleichgewicht erfolgt ist in beiden Fällen zu vergleichen. Was auch für Wasser bestätigt werden konnte. Durch die zusätzlich am System geleistete Volumenarbeit verschiebt sich die entstandene Clusterverteilung zu größeren Clustern. In diesem Fall sogar zu einem stabilen Ein-Phasen-Zustand, der flüssigen Phase. Es sind alle Monomere in einem Cluster gebunden, vergleiche dazu Abbildung 5.8. Für Wasser haben wir einen identischen Endzustand erhalten.

5.2.4 Isoenthalpisch-isobare Situation

Ein System mit isoenthalpisch-isobare Randbedingungen ist aus unserer Sicht ebenfalls ein offenes System, da es mit der Umgebung Arbeit austauscht. Das thermodynamische

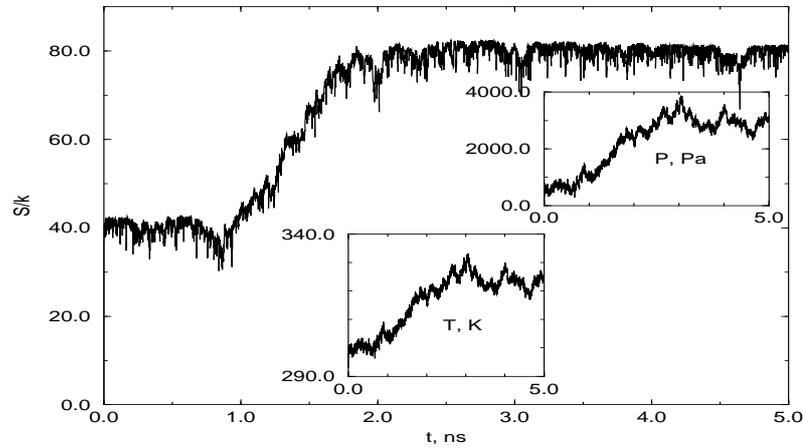


Abbildung 5.5: Zeitliche Entwicklung der Entropie für ein System aus Wasser Molekülen, unter isoenergetisch-isochoren Randbedingungen. Weiterhin sind die Veränderungen der Temperatur und des Druckes in diesem System dargestellt.

Potential in diesem Fall ist die Entropie $S(H, p, N)$ mit den natürlichen Variablen der Enthalpie und dem Druck. Somit ist auch für diesen Fall die Lösung der Mastergleichung möglich und die Simulation eines solchen Systems kann durchgeführt werden. Die Abbildungen 5.9 und 5.10 demonstrieren die Ergebnisse für diesen Fall. Die Rechnungen führten wir mit den Parametern der Substanz Wasser durch. Die Abbildung 5.9 verdeutlicht wieder die zeitliche Entwicklung des thermodynamischen Potentials, in diesem Beispiel die Entropie. Die Volumenabnahme und die Temperaturerhöhung sind ebenfalls in dieser Abbildung deutlich zu erkennen. Solche Volumenabnahme bei konstantem Druck kann wieder als Volumenarbeit interpretiert werden. Durch die Bildung von Clustern in unserem System wird Latentwärme frei, was sich deutlich in der Erhöhung der Temperatur zeigt. In der Abbildung 5.10 wird dagegen die Clusterverteilung zu verschiedenen Zeitpunkten dargestellt. Der Anfang der Simulation ist von der Bildung kleiner Cluster geprägt. Ein Cluster setzt sich durch und bestimmt die Größe der flüssigen Phase im Gleichgewicht. Die Ursache für den relativ kleinen Endcluster ist das Aufheizen des Cluster, durch die freiwerdende Latentwärme. Das System strebt einem Endzustand, der durch die folgende Clusterverteilung $N_1 = 14770$ und $N_{230} = 1$ beschreiben werden kann, zu. Beim Vergleich mit dem isoenergetisch-isochoren Fall gelangt man zu dem Resultat, daß der stabile Endcluster (flüssige Phase) im isoenthalpisch-isobaren Fall größer ist. Eine mögliche Ursache ist die am System geleistete Volumenarbeit.

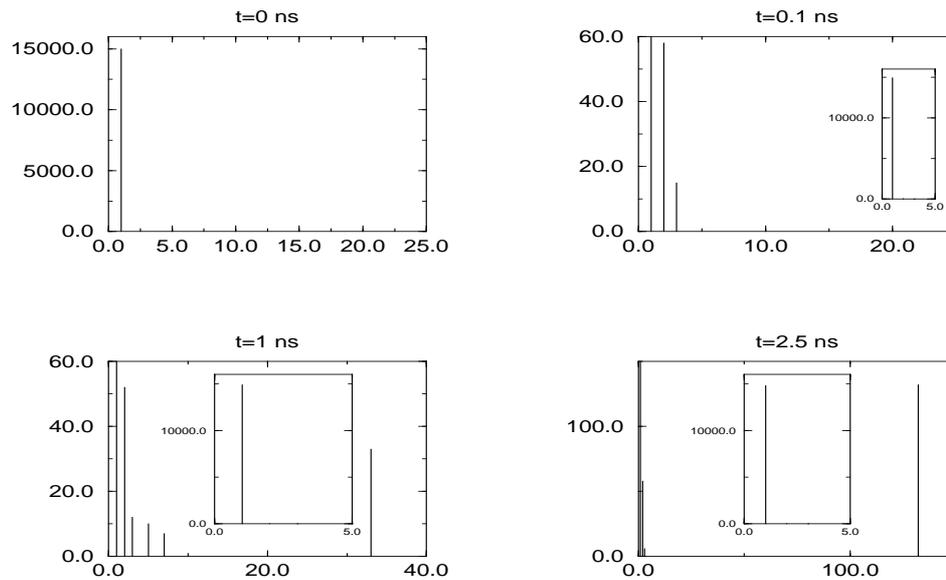


Abbildung 5.6: In dieser Abbildung sind Verteilungen von Wasser-Clustern zu verschiedenen Zeitpunkten dargestellt. Zum Zeitpunkt $t = 0$ sind nur Monomere im System vorhanden. Der Endzustand verdeutlicht den Zwei-Phasen-Zustand. Ein Cluster der Größe $n = 140$, die fluüssige Phase, ist von Monomeren, der Gasphase, umgeben.

5.2.5 Heterogene Clusterbildung unter isotherm-isochoren Bedingungen

In den vorhergehenden Abschnitten behandelten wir eine rein homogene Clusterbildung. Wir werden nun in unserer System Fremdkeime einbauen, um so eine heterogene Situation zu erzeugen. Formal ändert sich an unseren Übergangswahrscheinlichkeiten 5.12 und 5.13 nichts. Für die Bindungsenergie wurde der Ausdruck 3.16 verwandt. Somit kann die Bildung von geladenen Clustern eindeutig beschrieben werden. Die Abbildung 5.12 zeigt die zeitliche Entwicklung der maximalen Clustergröße auf ihrem Weg in den stabilen Zwei-Phasen-Endzustand. Für diese Rechnungen wurde ebenfalls der Einkeimfall verwandt. Es ist also nur möglich, daß sich ein Cluster umgeben von Monomeren bildet. Deutlich ist zu erkennen, daß das System in dem sich geladenen, also Fremdkeime, befinden schneller in den Gleichgewichtszustand relaxiert. Das Vorhandensein von Fremdkeimen beschleunigt das Wachsen der überkritischen Cluster. Mit anderen Worten die Größe des kritischen Clusters wird deutlich herabgesetzt, Abb.5.14. Das System mit geladenen Monomeren beginnt sofort mit dem Prozeß des Clusterwachstums. Wenn der Gleichgewichtszustand erreicht ist, sind beide Systeme nicht mehr zu unterscheiden. Dies läßt den Schluß zu, daß für große Cluster die Ladung im Inneren keine Rolle mehr spielt. Zum Beweis der Richtigkeit dieser Aussage sind die Bilder Abb. 5.13 und 5.14 der Arbeit beigefügt. Die hier gewonnenen Aussagen decken sich mit den Ausführungen zur Bindungsenergie geladener Cluster aus dem Kapitel "Aufbau und Struktur von Clustern", inbezug auf das Verhalten der Bindungsenergie als Funktion der Clustergröße. Vergleiche dazu auch die Abbildung

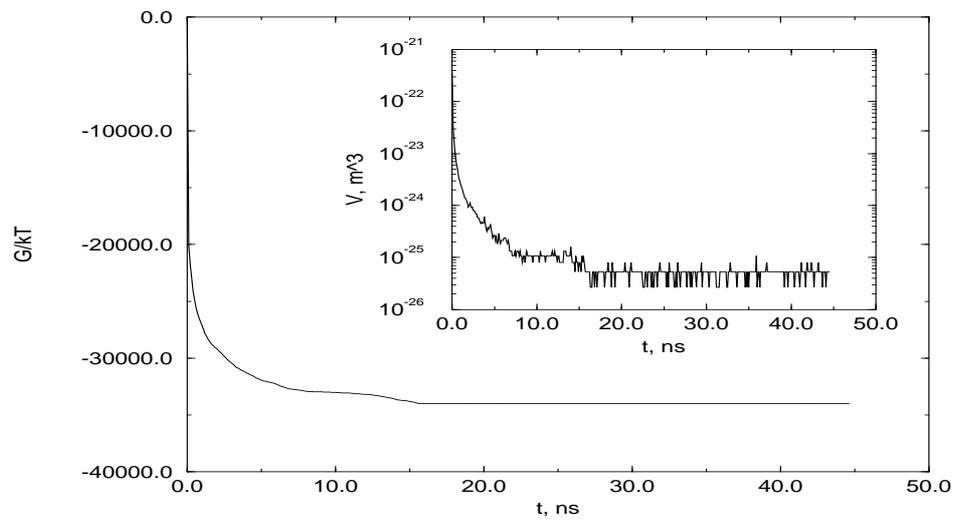


Abbildung 5.7: Darstellung der freien Energie und des Druckes als Funktion der Zeit im einem System mit isobar-isothermen Randbedingungen.

3.3. In der deutlich gemacht wurde, daß auch geladene Cluster gegen einen bestimmten Bulkwert konvergieren.

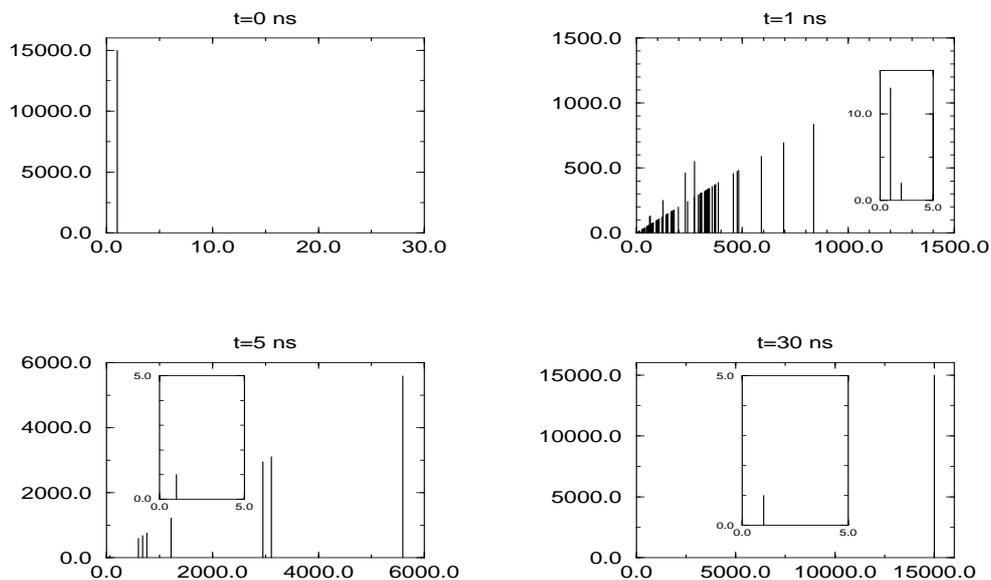


Abbildung 5.8: Clusterverteilungen zu verschiedenen Zeitpunkten für Methanol. Der Anfangszustand wird durch eine homogene Situation beschrieben, wo nur Monomere im System vorhanden sind. Als Endzustand erhält man einen großen Cluster, der die flüssige Phase widerspiegelt.

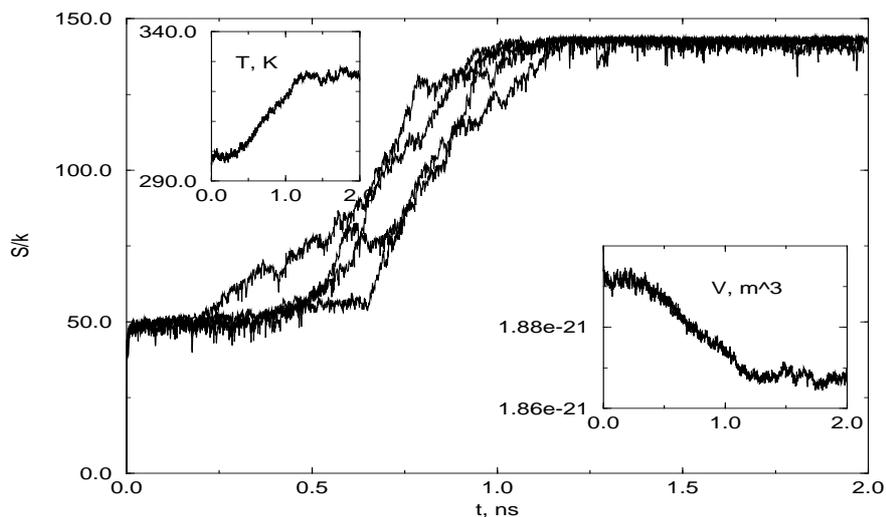


Abbildung 5.9: Darstellung der zeitlichen Entwicklung der Entropie, des Volumens und der Temperatur für ein isoenthalpisch-isobares System. Für die Entropie sind vier unabhängige Simulationen dargestellt.

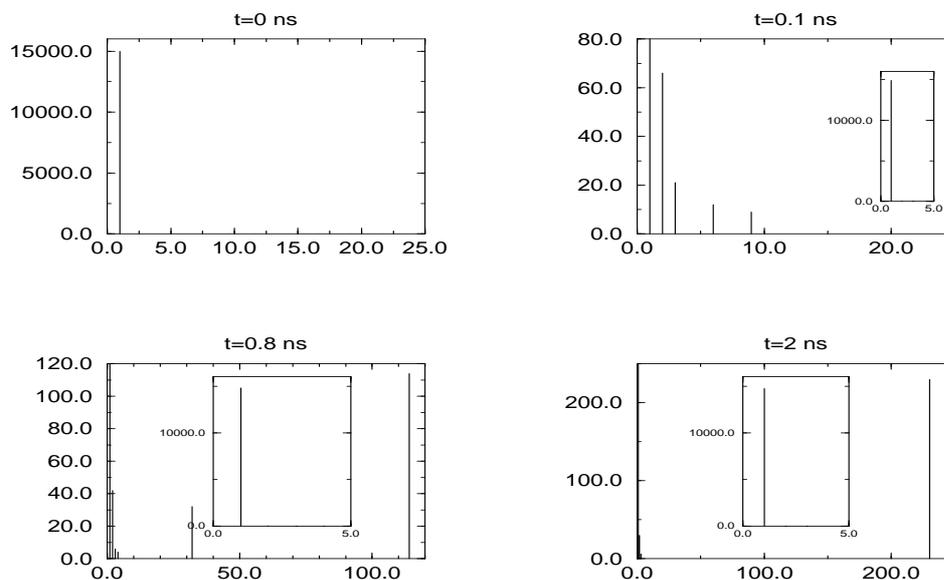


Abbildung 5.10: Clusterverteilungen zu verschiedenen Zeitpunkten für den isoenthalpisch-iso-baren Fall.

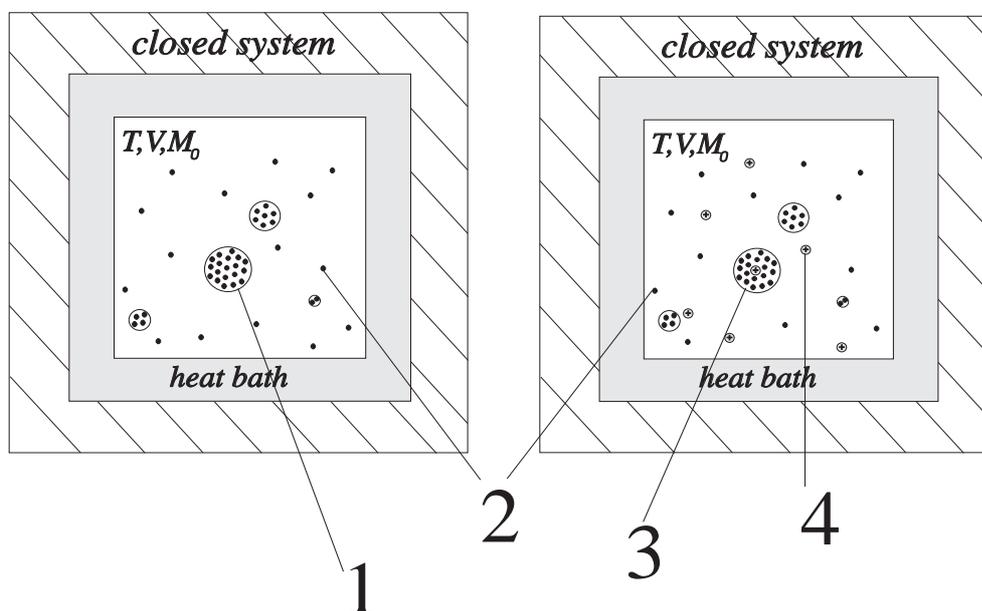


Abbildung 5.11: Darstellung der homogenen Clusterung im Vergleich zur heterogenen Clusterung in einem System mit isotherm-isochoeren Randbedingungen. Im heterogenen System ist es bei diesen Voraussetzungen möglich, daß sich geladene Cluster bilden. (1–neutrale Cluster, 2–neutrale Monomere, 3–geladener Cluster, 4–geladenes Monomer)

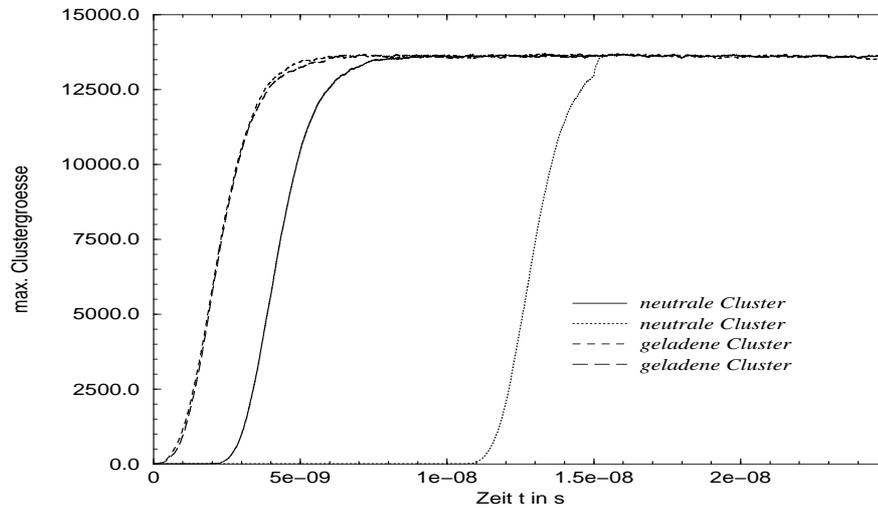


Abbildung 5.12: Dargestellt ist der zeitliche Verlauf der Entwicklung der maximalen Clustergröße für den homogenen und den heterogenen Fall der Clusterbildung.

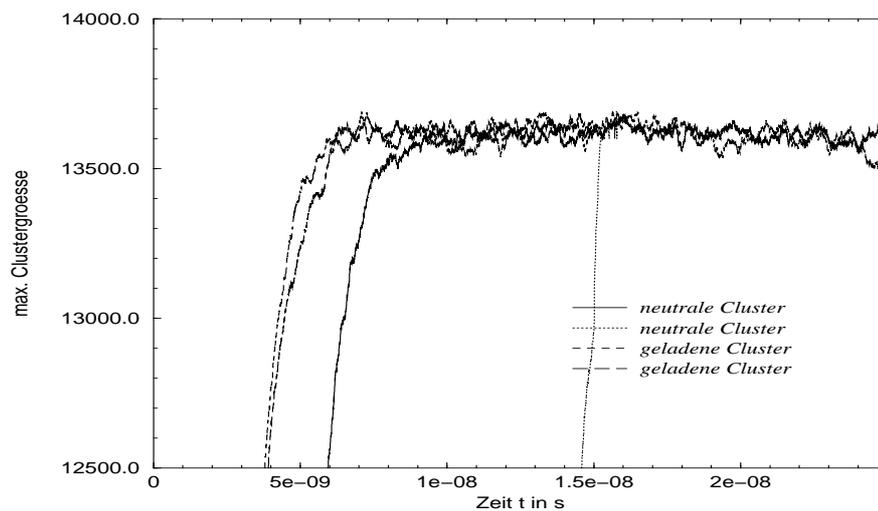


Abbildung 5.13: Dargestellt ist der zeitliche Verlauf der Entwicklung der maximalen Clustergröße für den homogenen und den heterogenen Fall der Clusterbildung. Der Endbereich der Relaxation in das Gleichgewicht wurde deutlicher gemacht.

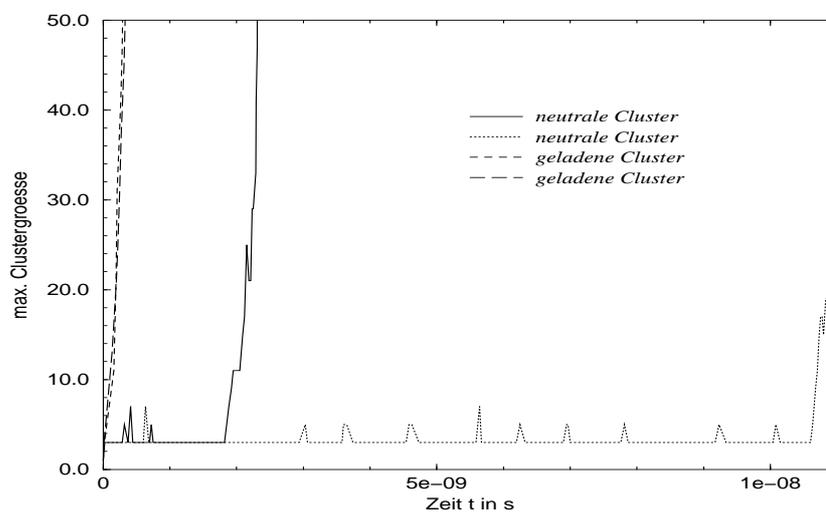


Abbildung 5.14: Dargestellt ist der zeitliche Verlauf der Entwicklung der maximalen Clustergröße für den homogenen und den heterogenen Fall der Clusterbildung. Der Beginn der Evolution wurde deutlicher herausgestellt.

6. Spezielle Systeme

Im Abschnitt 5.2 haben wir abgeschlossene Systeme untersucht und den Mastergleichungsformalismus auf offene Systeme erweitert. Die Offenheit des Systems wurde über die Volumenarbeit beschrieben. Der Teilchenaustausch, der auch als Kriterium für ein offenes System genutzt werden kann, wurde in diesen Rechnungen und Analysen nicht berücksichtigt. In diesem Teil der Arbeit wollen wir ein System untersuchen, was über einen Teilchenaustausch mit der Umgebung verbunden ist. Der Austausch von Teilchen wird über die Diffusion aus einem anderen System (Umgebung) realisiert. Aus Gründen der Verständlichkeit werden wir diesen Abschnitt mit einigen Erläuterungen zum Prozeß der Diffusion beginnen. Es wird eine Anwendung aus dem Gebiet der Medizin vorgestellt, die auf der Lösung von Diffusionsgleichungen beruht. Der Abschnitt endet mit der Analyse eines Modells aus Diffusion und Nukleation, dem Zwei-Boxen-Modell.

6.1 Brownsche Diffusionsbewegung

Die zufällige Bewegung in einer Flüssigkeit wird als Brownsche Bewegung bezeichnet. Die Bewegung ist das Ergebnis von zufälligen Stößen mit anderen Teilchen. Somit entsteht eine ungerichtete Bewegung, die Diffusion genannt wird.

Ein einfaches Modell der Brownschen Bewegung verwendet nur eine Raumkoordinate x . Entlang dieser eindimensionalen Kette kann sich das Teilchen mit der Wahrscheinlichkeit $p = 1/2$ entweder nach links oder rechts bewegen (springen). Bezeichnen wir die Sprungweite entlang der x -Achse mit a , die Hüpfzeit für eine Elementarbewegung nach links oder rechts (Sprung) mit τ , so ist das Ergebnis eine symmetrische Binominalverteilung der Form

$$P(x, t) = \binom{t/\tau}{t/(2\tau) + x/(2a)} \left(\frac{1}{2}\right)^{t/\tau}. \quad (6.1)$$

$P(x, t)$ ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zur Zeit t (nach $N = t/\tau$ Sprüngen bzw. Versuchen) am Ort x (gemessen vom Ausgangspunkt x_0) anzutreffen. Der Ort $x = a(n - (N - n))$ ist nach n Erfolgen und somit $N - n$ Mißerfolgen erreicht. Wir können nun folgende bekannte Form der Wahrscheinlichkeit

$$P(n; N) = \binom{N}{n} \left(\frac{1}{2}\right)^N, \quad (6.2)$$

bei N Versuchen n Erfolge zu haben, aufschreiben.

Die Diffusion als makroskopischer Massetransport in Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern erfolgt auf mikroskopischer Ebene durch die ungerichtete Zufallsbewegung der Teilchen, so daß sich jede konzentrierte Anfangsverteilung, beispielsweise mit dem

Wert c_0 am Ort x_0 zum Zeitpunkt $t = 0$, im Laufe der Zeit über das gesamte Volumen ausbreitet. Bezeichnen wir mit $c(x, t)$ die Konzentration am Orte x zur Zeit t , so ist die räumlich-zeitliche Entwicklung des Konzentrationsprofils, ausgehend vom Anfangswert c_0 , durch eine Gaußverteilung der Form

$$c(x, t) = \frac{c_0}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (6.3)$$

gegeben. Die Diffusionskonstante D hängt mit der Sprungweite a und der dazugehörigen Hüpfzeit τ über die Beziehung $D = a^2/(2\tau)$ zusammen. Im Grenzübergang $a \rightarrow 0$ und $r \rightarrow 0$, wobei D aber endlich bleibt, entsteht aus der diskreten Binomial-Verteilung die kontinuierliche Gauß-Wahrscheinlichkeitsdichte $p(x, t) = c(x, t)/c_0$ mit den bekannten Eigenschaften über die ersten drei Momente der Gauß-Verteilung

$$\begin{aligned} \langle x^0 \rangle (t) &= \int p(x, t) dx = 1 \text{ Teilchenzahlerhaltung} \\ \langle x^1 \rangle (t) &= \int p(x, t) x dx = 0 \text{ Mittelwert ortsfest} \\ \langle x^2 \rangle (t) &= \int p(x, t) x^2 dx = 2Dt \text{ Streuung } \sim t \end{aligned}$$

Für den beschriebene Diffusionsfluß gilt die Einstein-Relation

$$\langle x^2 \rangle = 2 \langle D \rangle t \text{ mit } \langle D \rangle = D, \quad (6.4)$$

die die Fluktuationen (mittlere quadratische Abweichung) mit der Dissipation (mittlere stochastische Kraft) verknüpft.

Existiert zusätzlich zur ungerichteten Diffusionsbewegung eine Drift (gerichtete Bewegung mit der Geschwindigkeit $v_D \geq 0$), hervorgerufen durch ein äußeres Feld, so lautet der Gesamtstrom

$$j(x, t) = j_{Diff} + j_{Drift} = -D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} + v c(x, t). \quad (6.5)$$

Eingesetzt in den lokalen Erhaltungssatz (Ficksches Gesetz)

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial j(x, t)}{\partial x} = 0 \quad (6.6)$$

folgt somit eine Drift-Diffusions-Gleichung

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} + v \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \quad (6.7)$$

als Erweiterung des reinen Diffusionsprozesses ($v = 0$, symmetrische Übergangswahrscheinlichkeit $p = 1/2$) mit der bereits diskutierten Lösung. Im allgemeinen Fall ($p \neq 1/2$) driftet der Schwerpunkt (Mittelwert) geradlinig gleichförmig mit konstanter Geschwindigkeit

$$\langle x \rangle (t) = vt, \quad (6.8)$$

während die Varianz linear mit der Zeit anwächst

$$\sigma^2 \equiv \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = 2Dt \sim t. \quad (6.9)$$

Sowohl in der räumlich-diskreten als auch in der kontinuierlichen Beschreibungsweise beobachten wir das Auseinanderfließen einer scharfen Anfangsverteilung.

Wir wollen nun eine Anwendung der Lösung der Diffusionsgleichung aus dem Gebiet der Medizin vorstellen. Um es dem Leser zu erleichtern, sind einige allgemeine Sachverhalte die das Problem des Transportes von Gasen im Blut beinhalten, kurz erläutert.

6.2 Ist Lachgas bei Narkosen für laparoskopische Operationen tatsächlich kontraindiziert?

6.2.1 Einführung

Die laparoskopische Operationstechnik ist seit etwa dreißig Jahren in der Gynäkologie etabliert und hat für die Patienten wesentliche Vorteile. Deshalb ist diese Technik in den letzten Jahren auch auf allgemeinchirurgisches Patientengut übertragen worden. Im Vergleich zu konventionellen Operationen ist eine deutliche postoperative Schmerzreduktion zu verzeichnen, da vor allem die Muskulatur nicht durchtrennt, sondern nur gedehnt wird. Die Patienten erholen sich postoperativ rasch. Die Liegezeiten und die Sterblichkeit sind niedrig.

In der Regel müssen dafür aber längere Operations- und Anästhesiezeiten in Kauf genommen, eine veränderte Atemmechanik und Hämodynamik in Betracht gezogen und eine mögliche Hypothermie und Hyperkapnie beachtet werden. Durch die intraperitoneale Gasinsufflation wird der intraabdominelle Druck nicht unwesentlich erhöht.

Patienten der Risikogruppen ASA I - II tolerieren die Erhöhung des intraabdominellen Druckes in der Regel gut. Schwieriger wird es für Patienten der Risikogruppen ASA III - IV, besonders für jene mit Herz-Kreislauf-Erkrankungen. Schon der Übergang von der Spontanatmung zur maschinellen Beatmung stellt eine Belastung für das Herz-Kreislauf-System dar. Ausschlaggebend ist dafür die Druckumkehr von negativen intrathorakalen Drücken, die den venösen Rückstrom zum Herzen fördern und damit Füllungsvolumen und Auswurfleistung steigern, zu positiven intrathorakalen Drücken, die den venösen Rückstrom zum Herzen hemmen. Durch das artifiziell erzeugte Kapnoperitoneum, drei bis fünf Liter Kohlendioxid, und mit dem daraus resultierenden erhöhten intraabdominellen Druck, etwa 20 cm H_2O , wird die depressive Wirkung auf das Herz-Kreislauf-System weiter gesteigert und durch die Patientenlagerung meist zusätzlich erhöht.

Andere, wenngleich auch seltene Komplikationen entstehen, da das unter Druck stehende Gas durchaus in der Lage ist, physiologische Barrieren zu durchbrechen. Häufigster klinischer Ausdruck dessen sind Hautemphyseme. In einer Studie (1518 Patienten) des

Southern Surgeons Club aus dem Jahre 1991 noch mit 0,26 % quantifiziert, verzeichnete Wurst [80] 1994 in einer eigenen Studie (97 Patienten) schon 7,22 % derartiger Fälle.

Das CO_2 dringt aber nicht nur in das subkutane Gewebe, sondern kann auch die Loci minoris resistentiae durchdringen. Für das Zwerchfell sind das die von Bochdalek und Morgagni beschriebenen Lücken. CO_2 kann auch in den thorakalen Raum, besonders in die Pleura, in das Mediastinum und das Pericard penetrieren.

Die guten Diffusionseigenschaften von N_2O sind allgemein bekannt. In der klinischen Routine kann man jeden Tag erleben, daß N_2O in den luftgefüllten Hohlraum der Blockungsmanschette des endotrachealen Tubus diffundiert und durch die entstehende Druckzunahme zu Durchblutungsstörungen der Trachealschleimhaut führt. Folgeschäden unterschiedlichen Schweregrades können entstehen. Sie reichen von der einfachen Störung der mukoziliären Clearance bis zu den Trachealstenosen. Deshalb sorgt man in der klinischen Praxis für einen entsprechenden Druckausgleich durch die Verwendung spezieller Tuben oder für eine sorgfältige Druckkontrolle. Abstrahiert man dieses Geschehen zu einem Modell für das Kapnoperitoneum, so kann man verstehen, warum in der Fachliteratur und den Lehrbüchern seit Jahren immer wieder geraten wird, bei laparoskopischen Operationen auf N_2O zu verzichten.

Zwei Gründe scheinen hauptsächlich dafür zu sprechen:

Die Diffusion von N_2O in das Kapnoperitoneum würde den intraabdominellen Druck weiter erhöhen. Darüber hinaus wird angenommen, daß sich die Emboliegefahr wesentlich erhöht. Würde sich zu dem aus dem Peritoneum in die Blutbahn gelangenden CO_2 auch noch N_2O gesellen, wären kritische Volumina für letale Ausgänge der Embolie schnell erreicht. Damit ergeben sich unter anderem folgende Fragen:

- Welche Gefahr stellt die N_2O -Diffusion tatsächlich dar?
- Wie groß ist die Emboliegefahr beim Kapnoperitoneum, und wieviel größer wird sie beim N_2O -Einsatz während der Narkose?
- Verstärkt die N_2O -Diffusion ein durch abströmendes CO_2 entstandenes Hautemphysem? Wenn ja, kommt es durch einen eventuell höheren Gasdruck im Emphysem zu noch schnellerer CO_2 -Resorption, und zieht das klinisch-therapeutische Konsequenzen nach sich?
- Werden durch CO_2 ein Pneumothorax, ein Pneumomediastinum bzw. ein Pneumopericard verursacht? Kann man, solange keine wesentlichen Organbeeinträchtigungen eintreten, zunächst abwarten und auf die schnelle CO_2 -Resorption hoffen? Verschlechtert die N_2O -Diffusion den klinischen Zustand? Muß man eher invasiv reagieren?
- Gibt es wichtige Gründe, die den im Einzelfall relativ leichten Austausch von Lachgas gegen ein alternatives Anästhetikum in einer Kombinationsnarkose rechtfertigen, dessen Risiken und Nebenwirkungen in der Regel schwerwiegender sind?

Zahlreiche Wirkungen des Kapnoperitoneums auf den Organismus sind bekannt. Ebenso weiß man, daß N_2O inert ist.

Folgende praktische Erfahrung läßt diese Fragen erneut Bedeutung gewinnen: Ein intubiertes, maschinell beatmetes Schwein mit einem Körpergewicht von 23kg übersteht eine intravasale Applikation von 50ml (!!!) CO_2 ohne irgendeine relevante Kreislaufreaktion. Das CO_2 wird resorbiert. Es kommt deshalb nicht zum Verstopfen der Lungenkapillaren und somit auch nicht zu einer nachfolgenden Totraumventilation. Andererseits führt die Applikation von 10ml Luft bei dem gleichen Schwein zu einer deutlichen Kreislaufreaktion, die mit einer Tachykardie beginnt und sich später als Bradykardie durch die Hypoxie und als Abfall der endexpiratorischen CO_2 -Konzentration aufgrund des Verstopfens der Lungenkapillaren und der nachfolgenden Totraumventilation äußert.

6.2.2 Theoretische Überlegungen zur Kinetik des Blasenwachstums

Wie oben bereits ausgeführt ist es denkbar, daß sich ein kritisches Blasenvolumen für einen letalen Ausgang einer Embolie heranbilden kann, wenn sich zum CO_2 zusätzlich N_2O gesellt. Diese Problematik soll nachfolgend modelliert und analysiert werden.

Gelangt CO_2 aus dem Peritoneum in die Blutbahn, so bildet es dort eine Blase, die aufgrund des Konzentrationsgefälles zur Umgebung nachweisbar ist. Zur Veränderung der räumlichen Ausdehnung der Blase tragen die folgenden Prozesse bei.

1. CO_2 diffundiert aus der Blase ins Blut. Für den CO_2 -Abtransport spielt das Hämoglobin im Blut die entscheidende Rolle. CO_2 reagiert mit dem wäßrigen Anteil des Blutes:



Diese Reaktion verläuft im Blutplasma sehr langsam, im Hämoglobin der Erythrozyten jedoch aufgrund der Einwirkung des reaktionsbeschleunigenden Enzyms Carboanhydrase etwa 1000-mal schneller. Somit erfolgt praktisch der gesamte CO_2 -Abtransport unter Beteiligung des Hämoglobins.

2. Gleichzeitig diffundiert N_2O aus dem Blut in die Blase. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Löslichkeit von N_2O im Blut relativ gering ist.

Diese beiden Prozesse verlaufen parallel und überlagern sich daher. Unser Ziel ist es, ihr Zusammenspiel zu modellieren und zu untersuchen.

Diffusion von N_2O in die Blase

Der Einfachheit halber betrachten die mit CO_2 gefüllte Blase als Kugel vom Radius R . Beobachtungen zufolge kann R dabei Werte der Größenordnung $100\mu\text{m}$ annehmen [25]. Aus Symmetriegründen hängt die örtlich und zeitlich variable N_2O -Konzentration von der Zeit t und der Ortskoordinate $r \geq 0$ ab.

Die Anfangskonzentration des N_2O im Inneren der Blase ist zum Zeitpunkt $t = 0$ konstant $u(r, 0) = f(r) = 0$, außerhalb der Blase beträgt sie konstant $u(r, 0) = f(r) = u_0 > 0$. Der Konzentrationsausgleich zwischen Blaseninnerem und -äußeren erfolgt durch freie Diffusion des N_2O in das Innere der Blase. Die Konzentration $u(r, t)$ unterliegt als Funktion von Zeit t und Ort r dem 2. FICKSchen Gesetz

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial u}{\partial r} \right), \quad (6.10)$$

wobei D den Diffusionskoeffizienten von N_2O angibt.

Hinzu kommt die Anfangsbedingung

$$u(r, 0) = f(r) = \begin{cases} 0 & : r < R, \\ u_0 & : r > R \end{cases} \quad (6.11)$$

zum Zeitpunkt $t = 0$.

Wir setzen nun $v(r, t) = r u(r, t)$, wobei der Quotient $\frac{v(r, t)}{r}$ für $r \rightarrow 0$ konvergieren möge. Dann ergibt sich aus (6.10), (6.11) die partielle Differentialgleichung

$$\frac{\partial v}{\partial t} = D \frac{\partial^2 v}{\partial r^2} \quad (6.12)$$

mit den Anfangsbedingungen

$$v(r, 0) = r f(r) = \begin{cases} 0 & : r < R, \\ r u_0 & : r > R \end{cases} \quad (6.13)$$

sowie

$$v(0, t) = 0 \quad (6.14)$$

für alle Zeiten $t \geq 0$.

Standardmethoden liefern

$$v(r, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{r^2}{4Dt}}$$

als partikuläre Lösung von Gleichung (6.12) und unter Berücksichtigung der Anfangsbedingungen die Lösung

$$v(r, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{r/2\sqrt{Dt}} (r - 2z\sqrt{Dt}) f(r - 2z\sqrt{Dt}) e^{-z^2} dz + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{r/2\sqrt{Dt}}^{\infty} (r - 2z\sqrt{Dt}) f(2z\sqrt{Dt} - r) e^{-z^2} dz,$$

also in unserem Fall

$$v(r, t) =$$

$$u_0 \left(r + \frac{r}{2} \left(\Phi\left(\frac{r-R}{2\sqrt{Dt}}\right) - \Phi\left(\frac{r+R}{2\sqrt{Dt}}\right) \right) + \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \left(e^{-\frac{(r-R)^2}{4Dt}} - e^{-\frac{(r+R)^2}{4Dt}} \right) \right), \quad (6.15)$$

wobei $\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-z^2} dz$ das GAUSSsche Fehlerintegral darstellt.

Für die N_2O -Konzentration ergibt damit

$$u(r, t) =$$

$$u_0 \left(1 + \frac{1}{2} \left(\Phi\left(\frac{r-R}{\sqrt{Dt}}\right) - \Phi\left(\frac{r+R}{\sqrt{Dt}}\right) \right) + \sqrt{\frac{Dt}{\pi r}} \left(e^{-\frac{(r-R)^2}{4Dt}} - e^{-\frac{(r+R)^2}{4Dt}} \right) \right). \quad (6.16)$$

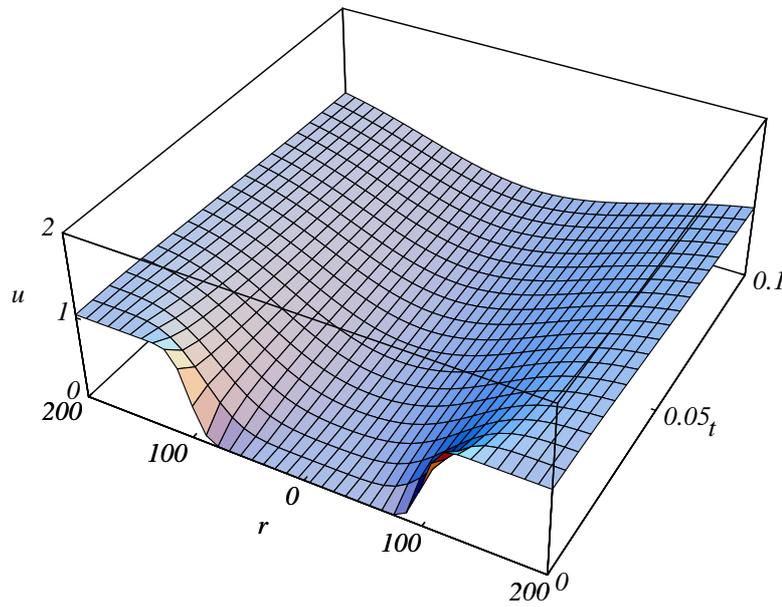


Abbildung 6.1: Örtliche und zeitliche Veränderung der N_2O -Konzentration (Schnitt durch die Blase mit r in μm , t in s und u in g/l).

Die zeitliche und örtliche Entwicklung der N_2O -Konzentration im Blaseninneren und in der Umgebung der Blase zeigt die Abbildung 6.1. Für die konkreten Rechnungen wurden die folgenden Werte zu Grunde gelegt. Der Diffusionskoeffizient von N_2O beträgt $D = 4.46 \cdot 10^{-8} m^2 s^{-1}$ (vgl. [26]). Die Anfangskonzentration u_0 von N_2O im Blut ergibt sich durch die Narkosebedingungen. Der Gasflow während einer Narkose für einen erwachsenen Patienten (ca. $70 kg$) beträgt in der Einleitungsphase 70% N_2O und 30% O_2 . Damit ergibt sich in der quasistationären Phase eine N_2O -Konzentration von $u_0 = 1.038 g/l$.

Zum Zeitpunkt $t = 0$ ist die N_2O -Konzentration im Inneren der Blase identisch gleich 0, außerhalb der Blase beträgt sie $1.038 g/l$. Aus Abbildung 6.1 läßt sich der im Anschluß stattfindende allmähliche Konzentrationsausgleich ersehen. Nach etwa $0.4 s$ hat die N_2O -Konzentration im gesamten Gebiet den Wert von $1.038 g/l$ erreicht.

Der Prozeß der CO_2 -Resorption

Die Modellierung der Diffusion des CO_2 aus der Blase und des anschließenden Abtransports gelingt ebenfalls mit Hilfe des 2. FICKSchen Gesetzes. Die dabei zu berücksichtigenden Anfangs- und Randbedingungen wurden bereits in [41] betrachtet. Als Lösung der Diffusionsgleichung ergab sich für die zeitlich und örtlich variable CO_2 -Konzentration

$$u(r, t) = \frac{2}{R} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{r} \sin\left(\frac{k\pi r}{R}\right) e^{-\frac{k^2 \pi^2 D t}{R^2}} \int_0^R r f(r) \sin\left(\frac{k\pi r}{R}\right) dr, \quad (6.17)$$

wobei D den Diffusionskoeffizienten von CO_2 und $u(r, 0) = f(r)$ die Anfangskonzentration von CO_2 zum Zeitpunkt $t = 0$ angibt.

Für unser Problem erhalten wir mit

$$u(r, 0) = f(r) = \begin{cases} u_0 & : r < R, \\ 0 & : r > R \end{cases} \quad (6.18)$$

aus Gleichung (6.17) die Lösung

$$u(r, t) = 2u_0 \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k-1} \frac{R}{k\pi r} \sin\left(\frac{k\pi r}{R}\right) e^{-\frac{k^2 \pi^2 D t}{R^2}}. \quad (6.19)$$

Die zeitliche und örtliche Evolution der CO_2 -Konzentration unter den Bedingungen von Vollblut veranschaulicht die Abbildung 6.2. In den Rechnungen wurde wie schon in [41] als effektiver Diffusionskoeffizient $D = 1.03 \cdot 10^{-7} m^2 s^{-1}$ verwandt. Die Anfangskonzentration von CO_2 im Inneren der Blase wurde unter Voraussetzung normaler Werte für Bluttemperatur und -druck mit $u_0 = 1.977 g/l$ gewählt.

6.2.3 Diskussion

Die oben beschriebenen Diffusionsprozesse laufen nun gleichzeitig ab. Im Mittelpunkt der Überlegungen steht nun die Frage, welcher der beiden Prozesse das Gesamtgeschehen dominiert. Nachfolgend wollen wir davon ausgehen, daß sich die Blase als erhöhte Konzentration von CO_2 - und N_2O -Molekülen im Blut nachweisen läßt. Die Abbildung 6.3 zeigt die additive Konzentration beider Gase in ihrer zeitlichen und örtlichen Entwicklung.

Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird die additive Konzentration im Inneren der Blase ausschließlich durch das CO_2 bedingt, außerhalb der Blase ausschließlich durch das N_2O . Im weiteren Verlauf diffundiert N_2O in die Blase hinein. Gleichzeitig verläßt CO_2 die Blase. Die additive Konzentration beider Gase innerhalb und außerhalb der Blase gleicht sich dabei an und erreicht letztendlich den Wert von $1.038 g/l$. Dieser Wert stellt sich ein, wenn das gesamte CO_2 resorbiert wurde und der N_2O -Konzentrationsausgleich abgeschlossen ist. Der N_2O -Konzentrationsausgleich dauert dabei etwa 10-mal so lange wie die Resorption des gesamten CO_2 durch das Blut.

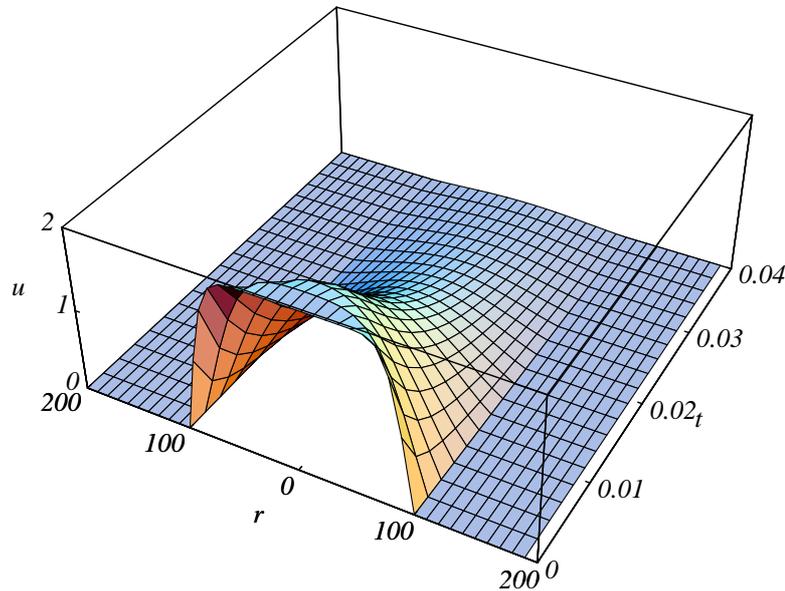


Abbildung 6.2: Örtliche und zeitliche Veränderung der CO_2 -Konzentration (Schnitt durch die Blase mit r in μm , t in s und u in g/l).

Die Konzentrationserhöhung im Zentrum der Abbildung 6.3 stellt die Blase dar. Der Abbildung 6.4 können wir die räumliche Ausdehnung der Blase in unserem Modell entnehmen. Zu keinem Zeitpunkt läßt sich dabei die Tendenz zur Blasenexpansion durch das Hineindiffundieren des N_2O erkennen. Eine numerische Abschätzung der Lebensdauer der CO_2 -Blase unter Einfluß der N_2O -Diffusion kann mit etwa $23ms$ gegeben werden.

Unter Annahme unseres Modells läßt sich eine erhöhte Gefahr durch die Lachgasdiffusion nicht nachvollziehen. Zur Überprüfung der hier hergeleiteten theoretischen Resultate sind natürlich experimentelle Untersuchungen wünschenswert und notwendig.

6.3 Das Diffusionsmodell nach Ehrenfest

Wenden wir uns nun dem Boxen-Modell der Diffusion zu. In dieser Art der Beschreibung wird das (eindimensionale) Volumen in k nebeneinander liegenden Kompartments (lineare Kette von Boxen) unterteilt, die durchnummeriert werden. Zwischen zwei benachbarten Boxen existieren teilchendurchlässige Wände, so daß sich die Teilchenanzahl $N_i(t)$ der Box i sowohl durch Zustrom aus den Nachbarkompartments $i+1$ und $i-1$ als auch durch Abstrom nach $i+1$ und $i-1$ verändern kann. In diesem nach Ehrenfest benannten Diffusi-

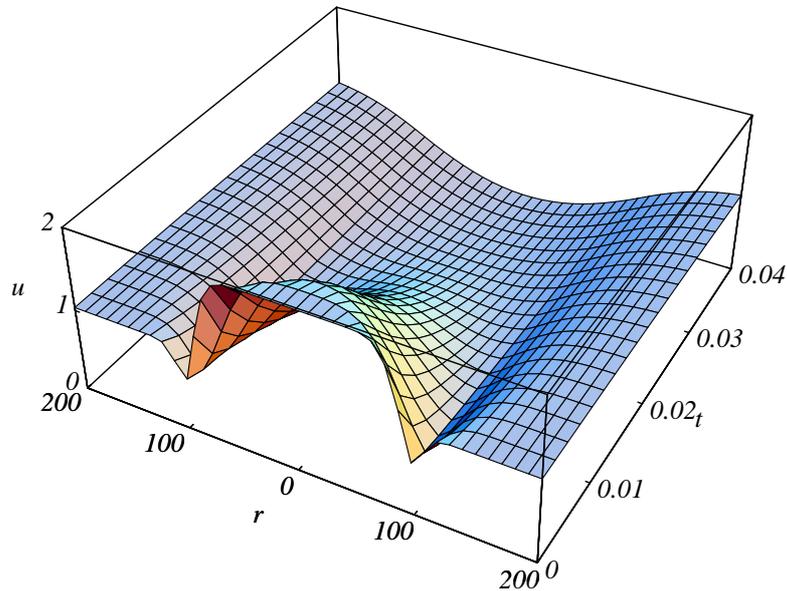


Abbildung 6.3: Örtliche und zeitliche Veränderung der additiven Konzentration (Schnitt durch die Blase mit r in μm , t in s und u in g/l).

onsmodell herrscht ebenso wie bei den zuvor diskutierten Ansätzen Teilchenzahlerhaltung, in diesem Fall in der Form

$$\sum_{i=1}^k N_i(t) = M_0 = \text{const} . \quad (6.20)$$

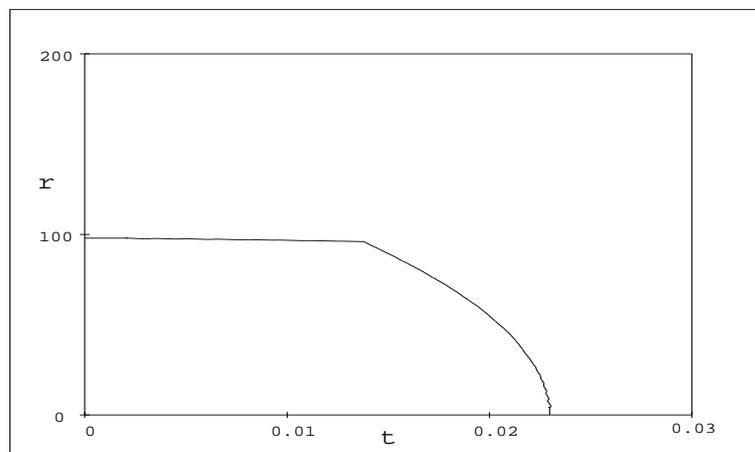


Abbildung 6.4: Ausdehnung der CO_2 -Blase (r in μm , t in s).

Führen wir weiterhin die Diffusionskonstanten aus Box i als Teilchenübergangsraten $d_{i,i+1}$ bzw. $d_{i,i-1}$ nach $i+1$ bzw. $i-1$ sowie die Konstanten $d_{i+1,i}$ und $d_{i-1,i}$ als Übergangsraten von den Nachbarboxen nach Kompartiment i ein, so wird der Diffusionsprozeß durch einen Satz von gewöhnlichen Differentialgleichungen 1. Ordnung beschrieben. Diese deterministischen Bewegungsgleichungen für die Teilchenanzahl $N_i(t)$ ($i = 1, \dots, k$) lauten im Sinne von Bilanzgleichungen (Zustrom – Abstrom)

$$\frac{d}{dt}N_i = d_{i-1,i}N_{i-1} + d_{i+1,i}N_{i+1} - (d_{i,i-1} + d_{i,i+1})N_i. \quad (6.21)$$

Dieses gekoppelte Gleichungssystem beschreibt in Abhängigkeit der nichtnegativen Diffusionskonstanten $d_{i,j}$ Drift und Diffusion gleichermaßen. Das Ehrenfest-Modell der Diffusion zwischen zwei Boxen ist in der Abbildung 6.5 zu sehen. Das Ehrenfestsche Diffusionsmodell geht auf die Originalarbeit von Ehrenfest (1907) [17] zurück, in dem ein Zwei-Urnen-Modell mit N nummerierten Kugeln beschrieben wird. Der Algorithmus läuft wie folgt ab: "Jedesmal wenn eine Nummer gezogen wird, hüpft die Kugel mit dieser Nummer aus der Urne, in der sie gerade liegt, in die andere Urne und bleibt dort so lange liegen, bis gelegentlich wieder ihre Nummer gezogen wird." Dieser reine Diffusionsprozeß ($p = 1/2$) zeigt die Tendenz, daß jede beliebige Anfangsverteilung in Richtung auf die Gleichverteilung ($n_1 = n_2 = N/2$) konvergiert, aber Fluktuationen (Schwankungen um den Mittelwert) aufgrund der stochastischen Natur des Prozesses weiterhin zu beobachten sind.

Bezeichnen wir in einer deterministischen Beschreibung mit $N_i(t)$ die Zahl der Teilchen in der linken ($i = 1$) bzw. rechten ($i = 2$) Box zur Zeit t . Zwischen beiden Boxen erfolgt ein Teilchenaustausch, wobei die Diffusionskonstanten d_{12} bzw. d_{21} den Übergang von links nach rechts und umgekehrt beschreiben (Abb. 6.5). Diese nichtnegativen Kontrollparameter sind als Materialgrößen frei wählbar. Interessante Spezialfälle sind die symmetrische (reine) Diffusion ($d_{12} = d_{21} = d$) und die gerichtete Bewegung (Drift). So beschreibt die Situation $d_{21} = 0$ den Transport von links nach rechts, also das Entleeren von Box 1 in Analogie zu einem linearen Zerfallsprozeß (radioaktiver bzw. Clusterzerfall; [47]). Im

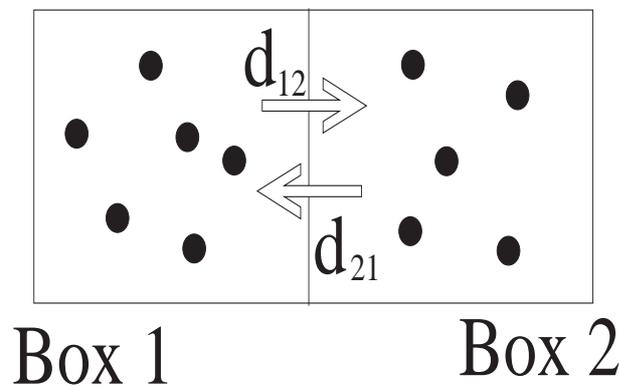


Abbildung 6.5: Darstellung zur deterministische Beschreibung in einem Modell aus zwei Boxen. Hier sind die Diffusionskoeffizienten mit d_{12} bzw. d_{21} angegeben.

beschriebenen System herrscht Teilchenzahlerhaltung. Die Gesamtzahl aller Teilchen in beiden Boxen ist unveränderlich

$$N_1(t) + N_2(t) = M_0 = \text{const} . \quad (6.22)$$

Aufgrund dieser Nebenbedingung sind die beiden Variablen N_1 und N_2 nicht mehr unabhängig voneinander, so daß nur eine Variable von Interesse ist. Setzen wir $N_1(t) \equiv N(t)$, so gilt für $N_2(t)$ die Aussage $N_2(t) = M_0 - N(t)$.

Die deterministische Bewegungsgleichung für die relevante Variable N ist eine lineare Differentialgleichung, bestehend aus einem Zuflußterm $d_{21}N_2$ und einem Abflußterm $d_{12}N$

$$\frac{d}{dt}N = d_{21}(M_0 - N) - d_{12}N . \quad (6.23)$$

Diese einfache Differentialgleichung folgt aus der Mehr-Boxen-Situation und hat unter Beachtung der Anfangsbedingung $N(t=0) = N_0$ die Lösung

$$N(t) = \frac{1}{d_{12} + d_{21}} \left[d_{21}M_0 + (d_{12}N_0 - d_{21}(M_0 - N_0)) e^{-(d_{12}+d_{21})t} \right] . \quad (6.24)$$

Als stationäre Lösung N_{eq} für lange Zeiten ($t \rightarrow \infty$) ergibt sich aus der zeitlichen Entwicklung der Ausdruck

$$N_{eq} = \frac{d_{21}}{d_{12} + d_{21}} M_0 . \quad (6.25)$$

Im symmetrischen Fall folgt die Gleichverteilung $N_{eq} = M_0/2$ als Gleichgewichtslösung. Damit ist das System im Sinne einer deterministischen Behandlung vollständig beschrieben.

Die Grundgröße einer stochastischen Beschreibung ist die Wahrscheinlichkeit $P(\mathbf{N}, t)$, das System im Zustand \mathbf{N} zur Zeit t anzutreffen. In unserem Fall ist diese Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\mathbf{N}, t) \equiv P(N_1, N_2, t)$ die Wahrscheinlichkeit, daß in der linken Box $N_1 \equiv N$ Teilchen zur Zeit t (und damit in der rechten Box $N_2 = M_0 - N$ Teilchen) sind. Zur Vereinfachung schreiben wir wegen der Teilchenzahlerhaltung nur $P(N, t)$ anstelle $P(\mathbf{N}, t) = P(N, M_0 - N, t)$. Die Anfangsverteilung $P(N_0, t=0)$ ist beliebig vorgebar.

Unter der Voraussetzung, daß nur jeweils ein Teilchen die Trennwand zwischen beiden Boxen passieren kann, liegt bei der stochastischen Analyse ein Einschnittprozeß zugrunde. Die benachbarten Zustände sind somit $N - 1$ und $N + 1$.

Die Grundgleichung der stochastischen Beschreibung ist die Mastergleichung als Bilanzgleichung für den Wahrscheinlichkeitsstrom. Sie lautet für Einschnittprozesse mit zwei Nachbarzuständen

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(N, t) &= W^+(N-1)P(N-1, t) + W^-(N+1)P(N+1, t) \\ &\quad - [W^+(N) + W^-(N)] P(N, t) . \end{aligned} \quad (6.26)$$

In unserem Modell sind die Übergangswahrscheinlichkeiten W^+ und W^- leicht anzugeben. Wir setzen sie proportional zu den Teilchenzahlen an

$$W^+(n) = d_{21}(M_0 - N) \quad (6.27)$$

$$W^-(n) = d_{12}N \quad (6.28)$$

und erhalten die folgende lineare Mastergleichung

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(N, t) = & d_{21}(M_0 - (N - 1))P(N - 1, t) + d_{12}(N + 1)P(N + 1, t) \\ & - [d_{21}(M_0 - N) + d_{12}N]P(N, t). \end{aligned} \quad (6.29)$$

Diese Gleichung enthält selbstverständlich alle interessanten Spezialfälle, wie z.B. den linearen Zerfall ($d_{21} = 0$).

6.4 Stochastische Beschreibung von Nukleation und Diffusion in einem Zwei – Boxen – Modell

Bisher haben wir uns mit der Diffusion, dem Teilchenaustausch zwischen zwei benachbarten Boxen, beschäftigt. Im nächsten Abschnitt soll es um die stochastische Beschreibung von Nukleation (Abschnitte 5.1 und 5.2) und der Diffusion in einem Modell gehen.

Wir betrachten ein System, das in zwei Kompartimente eingeteilt wird. Box (1) ist ein System wohldefinierter Volumens und einer konstanten Temperatur. Somit kann dieses Teilsystem mit der thermodynamischen Funktion der freien Energie $F = F(T, V, M_0)$ vollständig beschrieben werden. Die Box (2) dient dagegen als Teilchenreservoir. Es wird ein Teilchenaustausch zwischen diesen Boxen zugelassen, der über die Diffusion beschrieben werden soll.

Zusätzlich zu den Prozessen der Diffusion soll in der Box (1) Nukleation zugelassen werden. Wie bereits an anderer Stelle ausgeführt, kann die Nukleation durch einen stochastischen Prozeß beschrieben werden. Unter Verwendung des Mastergleichungsformalismus erhält man nach der Abintegration über die Ortskoordinaten aller Teilchen folgende Gleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(N, t) = \sum_{N'} \{w(N|N')P(N', t) - w(N'|N)P(N, t)\}. \quad (6.30)$$

Die Größen $w(N|N')$ und $w(N'|N)$ wurden bereits eingeführt (Gl.5.8, Gl.5.9 und Gl.5.10). Die Dynamik der Nukleationsprozesse, die durch die Mastergleichung beschrieben wird, verläuft nun über eine Folge von Teilchenanzahlverteilungen $N(t)$. Das Gleichgewicht bezüglich der Clusterzahl, die Gleichgewichtsklusterverteilung N_{st}^0 , folgt aus der stationären Lösung der Mastergleichung. (6.30) Bei Kenntnis des thermodynamischen Potentials kann die Wahrscheinlichkeit für die Abgabe eines Monomers von einem Cluster der Größe n bestimmt werden.

In unserem Modell wird folgender Teilchenerhaltungssatz voraus gesetzt:

$$N_1^1 + N_1^2 + n = const = M_0. \quad (6.31)$$

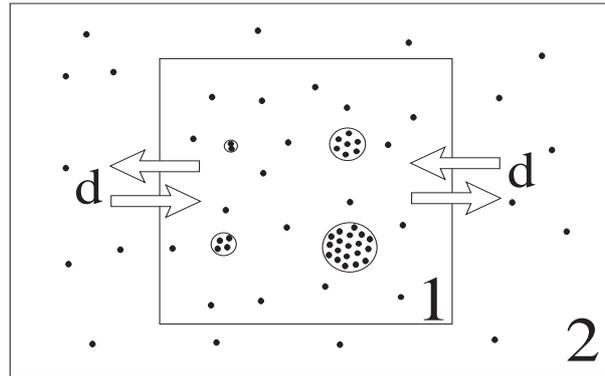


Abbildung 6.6: Darstellung des Zwei-Boxen-Modells. 1-Box in der Nukleation zugelassen wird; 2-Teilchenreservoir

Folgende Prozesse laufen nun im Gesamtsystem (Box (1) und Box (2)) ab:

- Nukleation $N_1^2 = const$

a. Clusterzerfall

$$N_1^1; n \rightarrow N_1^1 + 1; (n - 1) \quad (6.32)$$

b. Clusterwachstum

$$N_1^1; n \rightarrow N_1^1 - 1; (n + 1) \quad (6.33)$$

- Diffusion $n = const$

a. Diffusion in die Box (1)

$$N_1^1; N_1^2 \rightarrow N_1^1 + 1; N_1^2 - 1 \quad (6.34)$$

b. Diffusion aus der Box (1)

$$N_1^1; N_1^2 \rightarrow N_1^1 - 1; N_1^2 + 1 \quad (6.35)$$

Für beide Prozesse ist es möglich, eine Bilanzgleichung für den Wahrscheinlichkeitsstrom aufzuschreiben:

1. Mastergleichung für die Nukleation

$$\frac{\partial}{\partial t} P(N, t) = \sum_{N'} \{w(N|N')P(N', t) - w(N'|N)P(N, t)\} \quad (6.36)$$

2. Mastergleichung für die Diffusion

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(N_1^1, t) &= w^+(N_1^1 - 1)P(N_1^1 - 1, t) + w^-(N_1^1 + 1)P(N_1^1 + 1, t) \\ &- [w^+(N_1^1) + w^-(N_1^1)]P(N_1^1, t) \end{aligned} \quad (6.37)$$

Die Variable N in der Mastergleichung für die Nukleation hat folgende Bedeutung $N = N_1^1 + n$. Da die Teilchenzahlen in den Boxen N_1^1 und N_2^1 über den Teilchenzahlerhaltungssatz gekoppelt sind, ist eine solche Notation sinnvoll.

Somit ergibt sich eine "Gesamt"-Mastergleichung für die Prozesse der Diffusion und der Nukleation, einer Sorte und für den Einkeimfall:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P_{D+N}(N, t) &= \sum_n (w_{n-1}^+(N_{n-1} + 1)P(N_1 + 1, N_{n-1} + 1, N_n - 1, t) \\ &+ w_{n+1}^-(N_{n+1} + 1)P(N_1, N_n - 1, N_{n+1} - 1, t) \\ &+ w_D^+(N_1 - 1)P(N_1 - 1, N_n, t) \\ &+ w_D^-(N_1 + 1)P(N_1 + 1, N_n, t) \\ &- [w_n^+(N_n) + w_n^-(N_n) + w_D^+(N_1) + w_D^-(N_1)]P(N_1, N_n, t) \end{aligned} \quad (6.38)$$

Die Simulation dieser Mastergleichung führte zu folgenden Resultaten. Wasser war auch in diesem Fall eine Substanz die untersucht wurde. In der Box 1 haben wir die Temperatur und das Volumen fixiert. Somit ist für diesem Fall das thermodynamische Potential die freie Energie $F(T, V, \mathbf{N})$. Die Abbildung 6.7 stellt die freie Energie in der Box 1 dar. Es wurden die Differenzen der freien Energien zum Ausgangszustand aufgetragen. Das Anwachsen von $F(T, V, \mathbf{N})$ ist in diesem Fall durch die Rate an Diffusionsprozessen zu erklären. Der Prozeß des Hinausdiffundierens bestimmt die Anfangsphase der Simulation. Die Diffusionskoeffizienten d_{12} und d_{21} bleiben während der Simulation konstant. Da sich die Größe der Übergangswahrscheinlichkeiten im Prozeß der Nukleation ändern, beginnt das System nach einer bestimmten Zeit mit vermehrten Prozessen der Nukleation, dadurch verringert sich die Anzahl der Monomere im System (Box 1) und der Konzentrationgradient verschiebt sich. Dies resultiert in einer erhöhten Hineindiffusion in die Box 1. In Abbildung 6.8 ist dies deutlich zu erkennen. Hier ist die Gesamtzahl der Teilchen

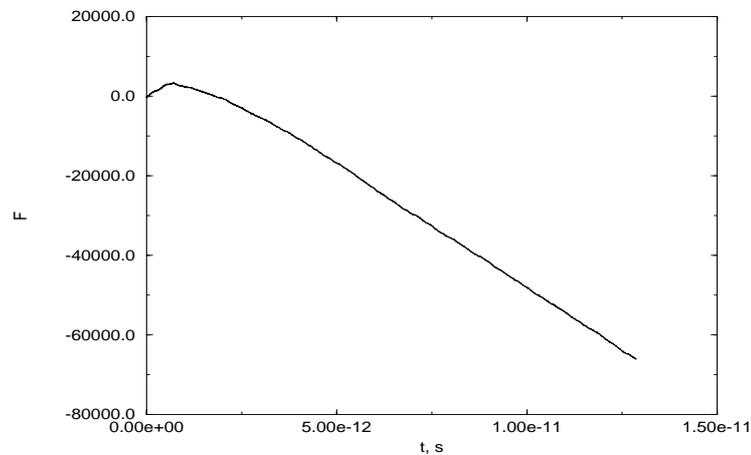


Abbildung 6.7: Darstellung der freien Energie in der Box 1.

in der Box 1 aufgetragen. Die Gesamtzahl der Teilchen in der Box 1 nimmt stetig zu.

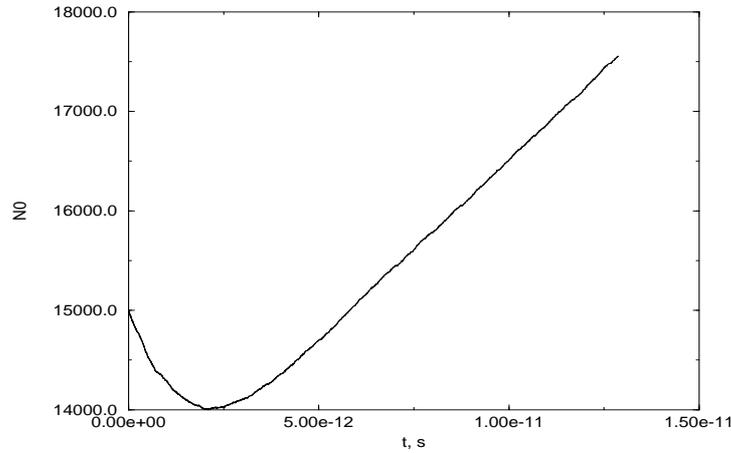


Abbildung 6.8: Darstellung der Gesamtzahl der Teilchen in der Box 1.

Im Verlaufe der Evolution führt das System Clusterbildung durch und man beobachtet analoge Phänomene wie bei der Nukleation in finiten Systemen. Jedoch bildet hier nicht ein Gleichgewichtszustand heraus, wie wir in in den Abschnitten (5.2.1 –5.2.5) beobachten konnten. Die Abbildung 6.9 zeigt einige Schnapschüsse der Entwicklung der Clusterverteilung. Durch Einstellung von verschiedenen Parametern für die Nukleation und die

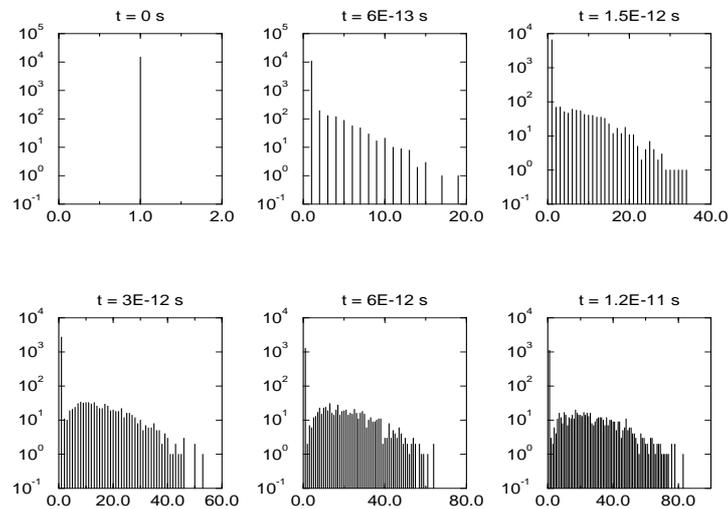


Abbildung 6.9: Clusterverteilungen zu verschiedenen Zeitpunkten in der Box 1.

Diffusion ist es möglich eine Reihe von unterschiedlichen Fällen zu diskutieren. Mit diesen Parametern lassen sich die Intensitäten beider Prozesse steuern. Es ist also denkbar mit diesem Modell Systeme mit verstärkter Diffusion oder mit erhöhter Nukleation zu diskutieren und mit einer M–C–Simulation zu analysieren.

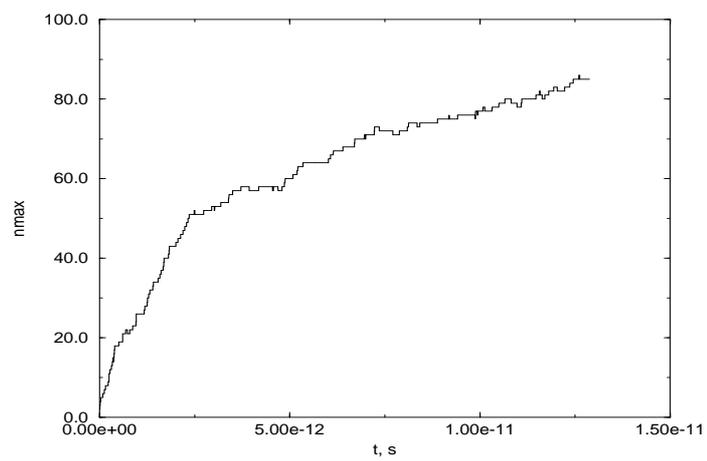


Abbildung 6.10: Darstellung der maximalen Clustergröße in der Box 1.

7. Nukleation und Wachstum in expandierenden Gasen

In diesem Kapitel wollen wir eine Anwendung der Nukleationstheorie auf die Beschreibung in expandierenden Gasen aufzeichnen. Im ersten Teil des Kapitels werden wir ein Modell beschreiben, das genutzt werden kann, um Prozesse in neutralen Clusterstrahlen zu analysieren.

Ausgehend von der Beschreibung der Clusterbildung in finiten Systemen haben wir durch Legendre-Transformationen einen Satz von thermodynamischen Potentialen erhalten. Das thermodynamische Potential der Entropie wird von uns verwendet, um die Nukleation einer von der Umgebung isolierten expandierenden Gaswolke zu beschreiben. Die Expansion wird von uns mit den üblichen Gleichungen der Hydrodynamik beschrieben.

Der zweite Teil dieses Kapitels wird eine Verallgemeinerung der Expansion eines Gases darstellen. Das Hauptaugenmerk werden wir auf die veränderte thermodynamische Beschreibung von idealen expandierenden Systemen und expandierenden Systemen in denen Clusterprozesse ablaufen können. Die Analyse werden wir nicht wie in vorangegangenen Kapiteln mit Monte-Carlo-Rechnungen durchführen, sondern mit Hilfe von Raten-Gleichungen.

7.1 Clusterbildung während der Düsenstrahlexpansion

Im Kapitel 2 wurde bereits die Düsenstrahlexpansion als eine Methode der Clustererzeugung vorgestellt.

Wir gehen jetzt von folgender Situation aus. Wird Wasserdampf durch eine Düse geleitet, so entsteht im Überschallgebiet eine Kondensationszone, die schon von Landau [43] eingeführt wurde. In dieser Zone kondensiert der Wasserdampf, und die Kondensationswärme wird freigesetzt und der Strömung als zusätzliche Energie zugeführt. Bis zum Beginn der Kondensationszone verläuft die Expansion isentrop. Mit dem Einsetzen der Kondensation nehmen dann Dichte, Druck und Temperatur zu.

Für langsame Strömungen setzt die Kondensation mit Erreichen der Sättigungstemperatur T_S ein. Diese Temperatur entspricht einem Punkt auf der Dampf-Druck-Kurve (Abb. 7.1). Diesen Fall bezeichnet man als Gleichgewichtskondensation [23]. Für schnelle Strömungen stellt man fest, daß die Kondensation nicht schon bei T_S einsetzt, sondern daß die Expansion auch für $T < T_S$ zunächst isentrop (ohne Kondensation) verläuft. Das Gas wird daher stark unterkühlt. Der Grund für diese Unterkühlung ist, daß hier ein Relaxationvorgang stattfindet, um die Kondensation in Gang zu setzen. Bei tiefen Tem-

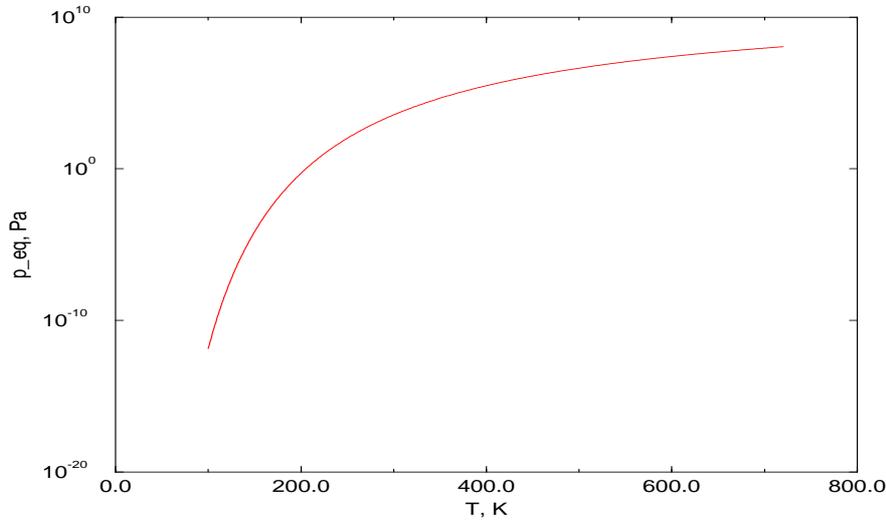


Abbildung 7.1: Dampf-Druck-Kurve für Wasser. Die Sättigungstemperatur T_S entspricht einem Punkt auf dieser Kurve.

peraturen setzt dann die spontane Kondensation ein. In diesem Fall bezeichnet Frank [23] den Vorgang als Nichtgleichgewichtskondensation. Die Temperaturdifferenz zwischen der Sättigungstemperatur und der Temperatur T_K beim Einsetzen der Kondensation bezeichnen wir mit $\Delta T_{ad} = T_S - T_K$ (adiabatische Unterkühlung). Wegener und Mack [78] haben für Lavalströmungen gefunden, daß diese adiabatische Unterkühlung in erster Linie von der Übersättigung und der sogenannten Kühlrate ($-dT/dt$) abhängt.

7.1.1 Beschreibung der Expansion eines Gases

Um die oben genannten Sachverhalte erläutern zu können, werden wir uns ein Expansionsmodell erarbeiten, mit dessen Hilfe wir die typischen Größen zur Beschreibung einer Strömung auswerten können.

Wir betrachten eine Kammer mit einer kleinen Düse. In der Kammer befindet sich ein Gasmisch aus clusterfähigen Material und einem sogenannten Hintergrundgas, das nicht in der Lage sein soll zu clustern. Der Druck in der Kammer soll in der Größenordnung vom atmosphärischen Druck liegen. Außerhalb der Kammer finden wir Vakuumbedingungen. Das Gasmisch expandiert durch eine Düse ins Vakuum unter einem Öffnungswinkel α . Die Geschwindigkeit der Teilchen im Strahl ist im allgemeinen abhängig von der Düsenform, dem Druck- und Temperaturgradienten (in der Kammer und im Außenraum) und von der molaren Masse W des Hintergrundgases. Die Abb. 7.2 zeigt einen schematischen Aufbau einer von uns zu modellierenden Düsenstrahlquelle. Unser Problem ist somit von zwei Parametern abhängig, vom Öffnungswinkel α und von der Geschwindigkeit der Teilchen im Strahl.

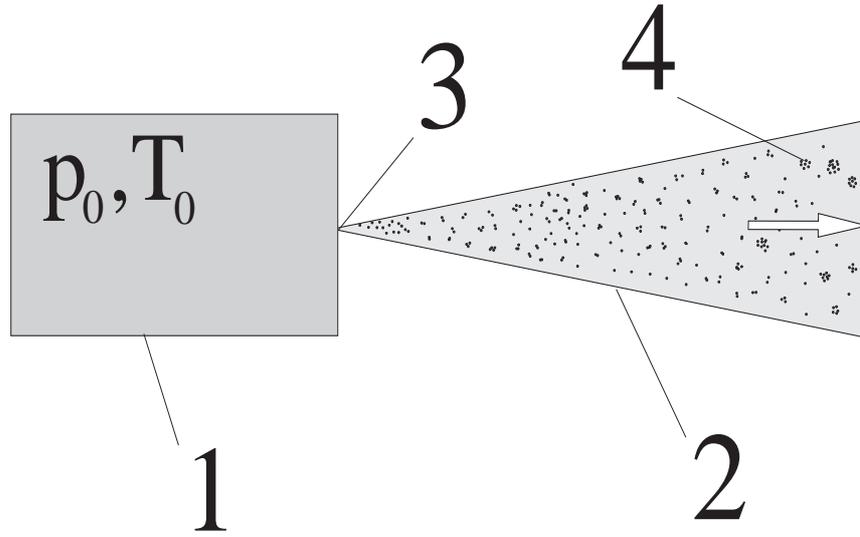


Abbildung 7.2: Modell eines Düsenstrahlquelle. (1–Kammer, 2–expandierender Strahl, 3–Düse, 4–gebildeten Cluster)

7.1.2 Thermodynamische Beschreibung des Modells

Im Kapitel “Experimentelle Grundlagen der Clustererzeugung” sind wir auf die Physik in Clusterstrahl bereits eingegangen. Wir haben gezeigt, daß die Temperatur, der Druck und die Dichte (bzw. das Volumen) Funktionen der Machzahl M (Gleichungen (2.11, 2.12, 2.16, 2.17)) sind. Hier seien sie der Vollständigkeit halber noch einmal genannt.

$$\frac{T}{T_0} = \left(1 + \frac{\kappa - 1}{2} M^2\right)^{-1} \quad (7.1)$$

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \left(1 + \frac{\kappa - 1}{2} M^2\right)^{-1/\kappa - 1} \quad (7.2)$$

$$\frac{p}{p_0} = \left(1 + \frac{\kappa - 1}{2} M^2\right)^{-\kappa/\kappa - 1} \quad (7.3)$$

$$v = M \sqrt{\frac{\kappa R T_0}{W}} \left(1 + \frac{\kappa - 1}{2} M^2\right)^{-1/2} \quad (7.4)$$

Der expandierende Strahl kann in kontinuierliche Volumenelemente aufgespalten werden. Ein Volumenelement hat dann ein von uns noch zu spezifizierendes Volumen V_s . Für ein vorgegebenes Volumenelement V_s sind wir in der Lage eine Clustergrößenverteilung anzugeben (siehe dazu (Gl.4.7)).

$$\mathbf{N}_s(t) = (N^0, N_1(t), N_2(t), N_3(t), \dots, N_n(t), \dots, N_N(t)). \quad (7.5)$$

In (7.5) bedeutet N^0 die Anzahl der Teilchen des Hintergrundgases und N_n die Cluster des kondensierbaren Dampfes. Wir nehmen an, daß das Gas strahlförmig ohne Änderung

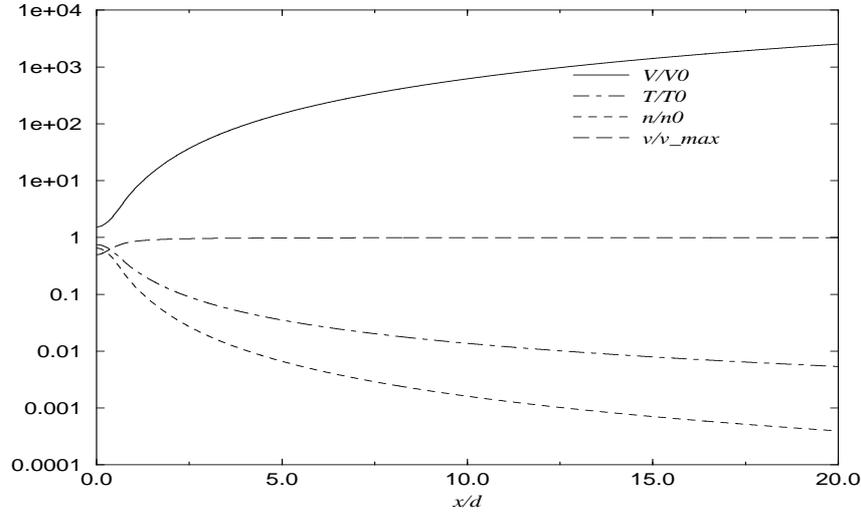


Abbildung 7.3: Abhängigkeit der Temperatur, des Druckes, der Dichte und der Geschwindigkeit von der Machzahl. Der adiabaten Exponent κ wurde in diesem Fall $\kappa = 5/3$ gesetzt.

der Gesamtzahl der Teilchen pro Volumenelement N_s expandiert

$$N_s = N_D + N^0 \quad (7.6)$$

mit $N^0 = \text{const}$ und $N_D = \sum_{n=1}^N nN_n = \text{const}$, die Anzahl der Teilchen des clusterfähigen Gases bzw. Dampfes.

Die Teilchenwolke expandiert isoliert von der Umgebung. Somit muß die gesamte innere Energie der Gases eines Volumenelementes konstant bleiben, $U = U(T_s, V_s, N_s)$. Die Temperatur T_s im Volumenelement s ist von der Menge des Hintergrundgases abhängig. Für die Relation $N^0/N_D \gg 1$ verringert sich die Temperatur nur sehr wenig während der Clusterbildung [13]. Das thermodynamische Potential das die innere Energie, das Volumen und die Clusterverteilung als natürliche Koordinaten besitzt, ist die Entropie $S = S(U, V, \mathbf{N})$.

Wir sind in der Lage eine Überlagerung von Expansion und Clusterbildung vorzunehmen. Dazu machen wir folgende stochastische Annahmen. Die Übergangswahrscheinlichkeiten haben nun die folgende Gestalt:

- Anlagerungswahrscheinlichkeit w_n^+

$$w_n^+ = D l_0 (T_0)^{-1} \frac{U}{U_0} A_n N_n \frac{N_1}{V} \quad (7.7)$$

- Abdampfwahrscheinlichkeit w_n^-

$$w_n^-(N_n) = w_{n-1}^+(N_{n-1} + 1) e^{\Delta S_{n,n-1}(U,T,N)/k_B}. \quad (7.8)$$

Der zu untersuchende Prozeß kann somit vollständig durch eine Mastergleichung beschrieben werden.

Aus der Literatur ist bekannt, daß man die Machzahl in Abhängigkeit vom Düsenabstand x/d für eine isentrope Strömung angeben kann. Mit Hilfe der Methode der Charakteristiken bestimmt man spezielle Kurven im Raum, die Charakteristiken genannt werden. Auf solchen Kurven werden die partiellen Differentialgleichungen zu gewöhnlichen Differentialgleichungen (DGI). Diese DGI können nun numerisch integriert werden. Dabei erfolgt die Definition der Koordinaten so, daß dies die natürlichen Koordinaten einer Strömung sind. Genaue Angaben zur Lösung der DGI mit der Methode der Charakteristiken können aus der Literatur [21, 75, 67] entnommen werden. Die Thermodynamischen Größen Temperatur, Druck, Volumen und die Geschwindigkeit als Funktionen der Machzahl sind in Abbildung 7.3 zu sehen. Die Relation zwischen der Machzahl und dem Relativabstand von der Düse hat die folgende Gestalt:

$$M = \left(\frac{x}{d}\right)^{\kappa-1} \left[C_1 + C_2/\left(\frac{x}{d}\right) + C_3/\left(\frac{x}{d}\right)^2 + C_3/\left(\frac{x}{d}\right)^3 \right] \text{ für } x/d \geq 1$$

$$M = 1.0 + A\left(\frac{x}{d}\right)^2 + B\left(\frac{x}{d}\right)^3 \text{ für } x/d < 1$$

Die verwendeten Parameter sind dem Anhang zu entnehmen. Mit diesen Voraussetzungen ist es möglich eine Simulation durchzuführen, die eine Überlagerung von Expansion und Nukleation, Clusterbildung, beinhaltet. Unseren Rechnungen wurden für drei Substanzen getestet (Argon, Methanol, Wasser).

Am Anfang der Kondensation kühlt das Gas zunächst sehr stark ab, so schnell, daß es zu einer starken Übersättigung kommt. Dann setzt die Kondensation ein und das System nähert sich dem Gleichgewichtszustand wieder an. Das System friert dann ein und die Clusterverteilung die entstanden ist ändert sich nicht mehr, kann also den Gleichgewichtszustand nicht erreichen (Punkt auf der Dampfdruckkurve). Die Abbildungen 7.4 – 7.6 zeigen dieses Verhalten in der Temperatur–Druck–Ebene bei der Expansion mit Clusterbildung.

Ein sehr wichtiger Punkt in diesen Darstellungen ist der Beginn der Kondensation (Clusterbildung), aus der Literatur auch als adiabatische Unterkühlung bekannt ($\Delta T_{ad} = T_S - T_K$). Für Wasser hat Frank [23] aus experimentellen Daten eine Gleichung für die Kühlrate bestimmt.

$$\Delta T_{ad} = 10.50 \left(-\frac{dT}{dt} \right)^{0.125} \quad (7.9)$$

Wir haben nun unsere Werte mit dieser Fitformel verglichen.

Druck Pa	Temperatur K	$\Delta T_{ad} - Simulation$	$\Delta T_{ad} = T_S - T_K$
720	$2 \cdot 10^3$	45.5	89.0
	100	64.5	83.8
	$5 \cdot 10^4$	47.6	91.7
816	$3.2 \cdot 10^4$	46.4	90.8

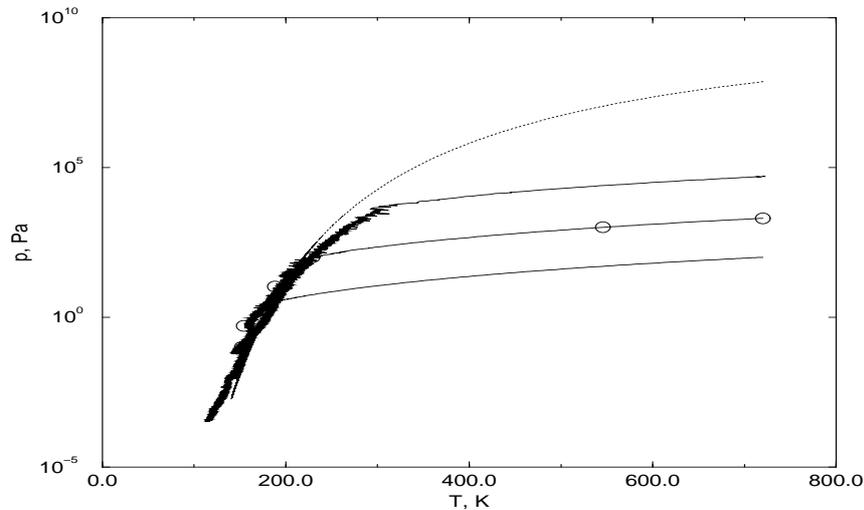


Abbildung 7.4: Temperatur-Druck-Ebene bei der Expansion von reinem Methanol

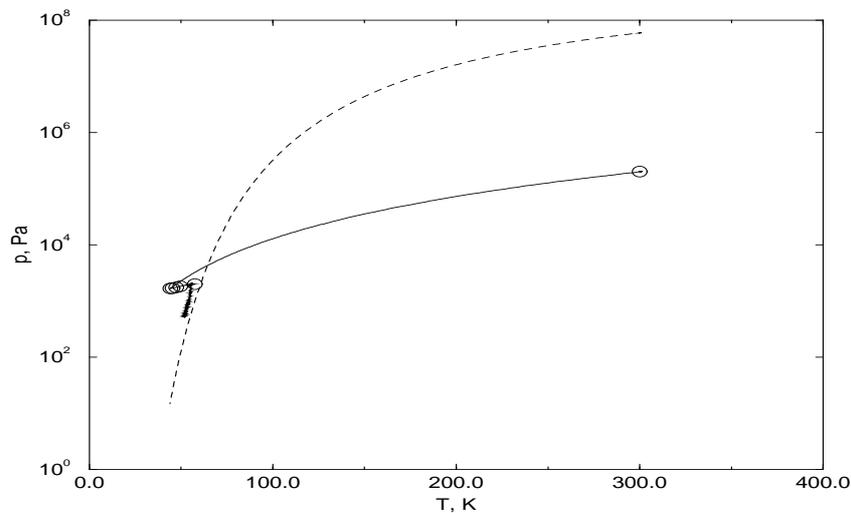


Abbildung 7.5: Temperatur-Druck-Ebene bei der Expansion von reinem Argon

Die von uns errechneten Werte sind um einen Faktor zwei kleiner. Eine Ausnahme bildet der Wert 2 in der Tabelle. Dies läßt den Schluß zu, das unser Modell die Werte von Frank für kleine Drücke besser reproduziert. Allgemein werden aber die Abhängigkeiten der adiabatischen Unterkühlung wiedergegeben. Bei konstant gehaltener Anfangstemperatur T_0 und vergrößerten Anfangsdruck p_0 muß die Unterkühlung zunehmen. Dies konnten die Ergebnisse der Simulation belegen.

Die experimentellen Erfahrungen zeigen in den Clustergrößenverteilungen bei ganz kleinen Clustern ($n \leq 10$) einen exponentiellen Abfall der Intesitäten zu größeren Clustern hin.

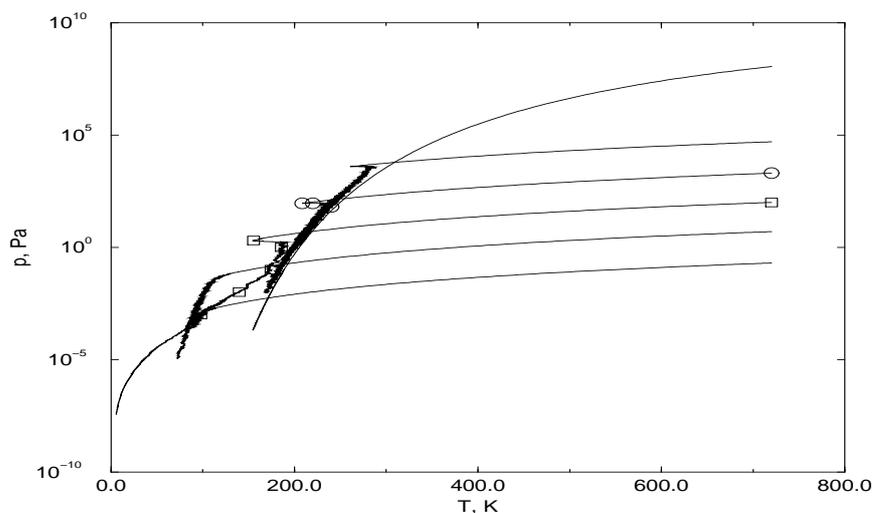


Abbildung 7.6: Temperatur-Druck-Ebene bei der Expansion von reinem Wasser

Dann gibt es einen mittleren Bereich mit Clustergrößen, die wenig Intensität besitzen und einen weiteren Bereich, der insgesamt die meiste Intensität ausmacht.

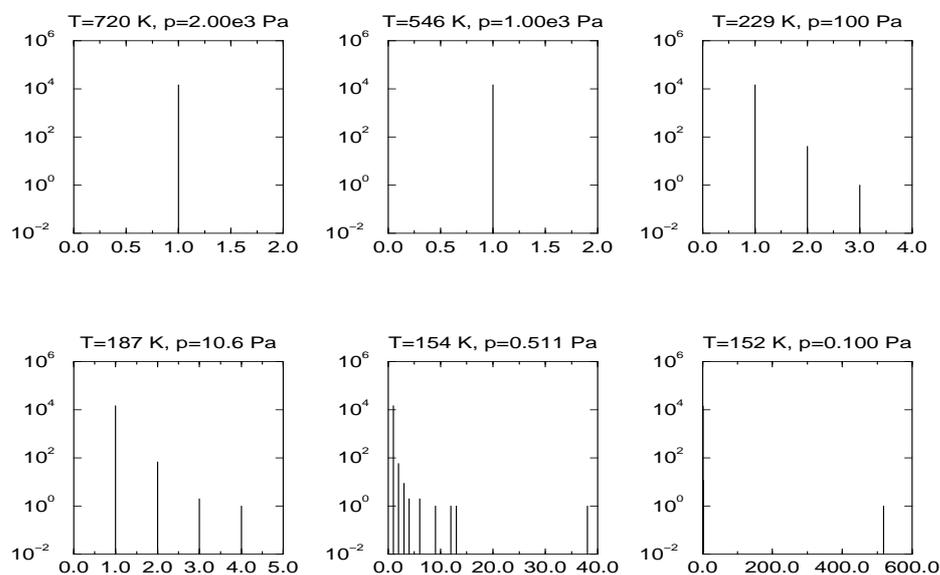
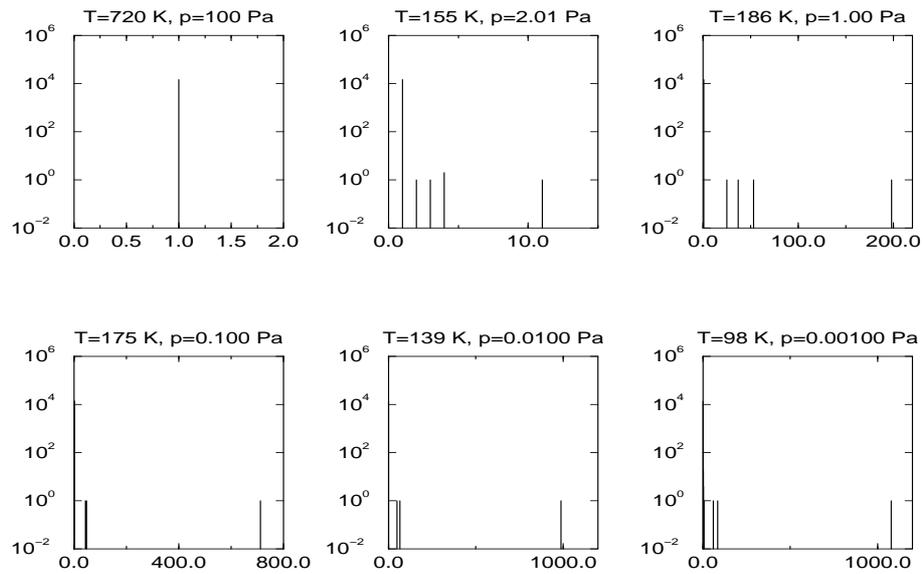


Abbildung 7.7: Methanol

Die Abbildungen 7.7 und 7.8 geben genau diese Erfahrungen wieder. Aus unserer Sicht zeigen die Simulationen mit Methanol dieses Verhalten am deutlichsten (Abb.7.7). Bei einer Temperatur von $T = 154\text{K}$ und einem Druck von $p = 0.511\text{ Pa}$ ist diese bimodale Verteilung zu erkennen.

Da wir mit den Gleichungen für die Abhängigkeit der Machzahl vom Düsenabstand in unserem Modell gestartet sind, ist es für uns möglich die Werte der Verteilungen und

Abbildung 7.8: Wasser₂

die thermodynamischen Parameter (Druck und Temperatur) an den Orten im Strahl anzugeben. Der Druck- und Temperaturabfall ist den Abbildungen 7.9, 7.10 und 7.11 zu entnehmen. Somit wäre es möglich die Temperatur der Cluster im Strahl an verschiedenen Orten vorauszusagen. Jedoch liegen uns für einen Vergleich mit Experimenten keine Daten vor.

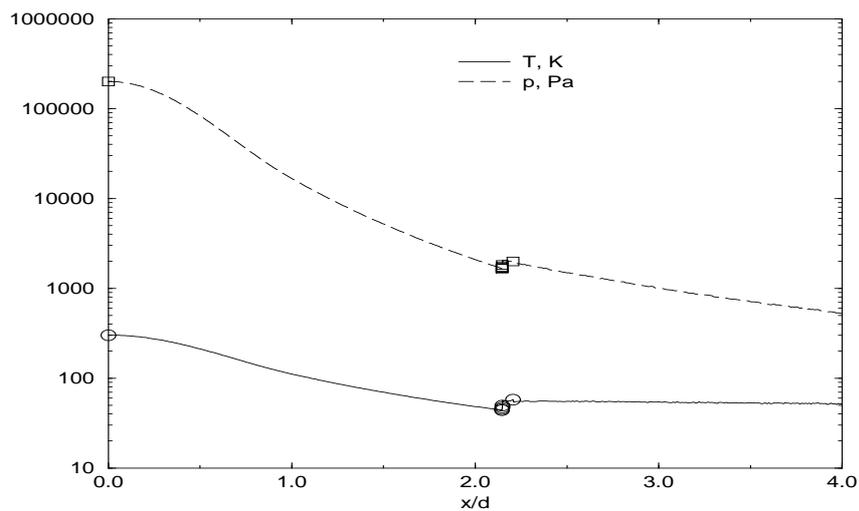


Abbildung 7.9: Darstellung der Temperatur und des Druckes an verschiedenen Orten im Clusterstrahl für Argon. Die Abstände sind in Relativkoordinaten (x/d) aufgetragen.

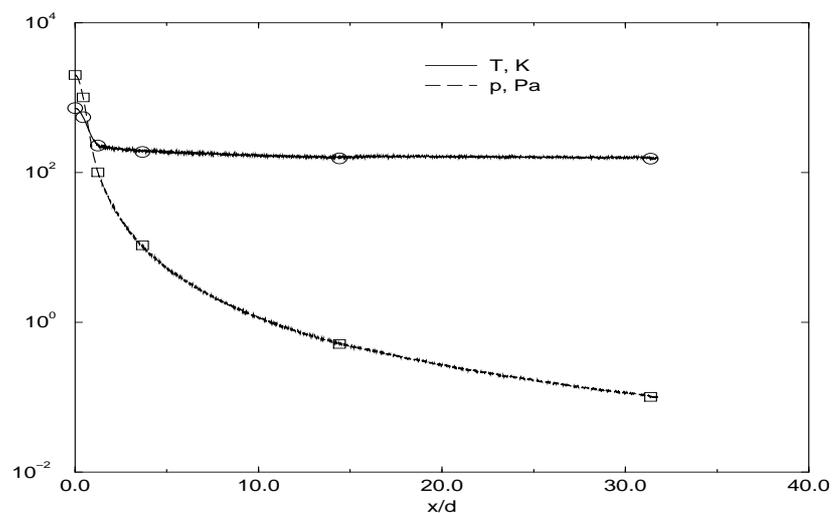


Abbildung 7.10: Darstellung der Temperatur und des Druckes an verschiedenen Orten im Clusterstrahl für Methanol. Die Abstände sind in Relativkoordinaten (x/d) aufgetragen.

Die Substanzen zeigen im wesentlichen das gleiche Verhalten. Bis zum Einsetzen der Kondensation verlaufen die Expansionen isentrop. Mit Beginn der Clusterbildung heizt sich der Strahl auf und es kommt durch die freiwerdende Kondensationswärme zu einer Erhöhung der Temperatur und des Druckes. In verwendetem Modell wurden nur Monomerübergänge zugelassen. Somit fehlt in diesen Rechnungen die Möglichkeit, daß sich eine gebildeter Cluster durch Fraktionierung abkühlen kann. Somit sind unseren Temperaturen für große Abstände von der Düse zu hoch.

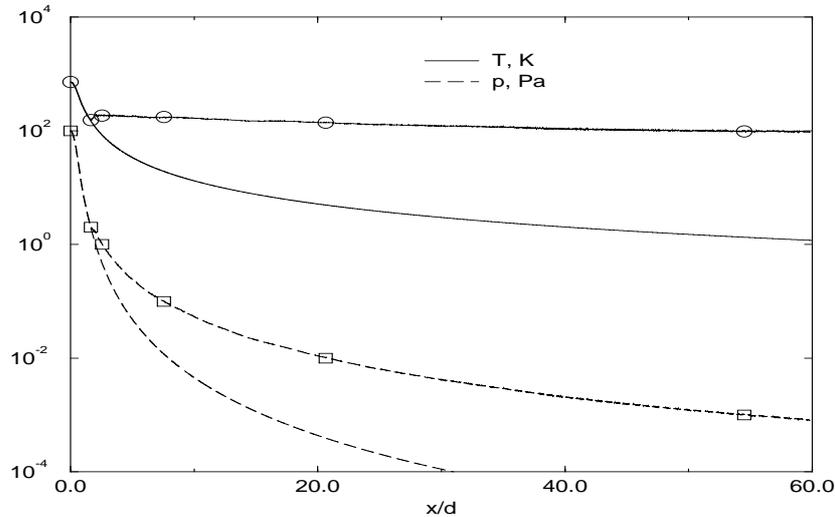


Abbildung 7.11: Darstellung der Temperatur und des Druckes an verschiedenen Orten im Clusterstrahl für Wasser. Die Abstände sind in Relativkoordinaten (x/d) aufgetragen.

7.2 Thermodynamische Aspekte der freien Expansion eines Gases

Das Modell

Aus der Sicht der klassischen Thermodynamik kann der Prozeß der freien Expansion analysiert werden, wenn der Anfangs- und Endzustand bekannt sind. Diese Zustände entsprechen thermodynamischen Gleichgewichtszuständen. Die innere Energie U eines Systems bleibt konstant, wenn keine Arbeit geleistet wird und keine Wärme von System freigesetzt wurde bzw. aufgenommen wird:

$$U_1(T_1, V_1) = U_2(T_2, V_2). \quad (7.10)$$

Hierbei bedeuten der Index 1 Anfangsgleichgewichtszustand und 2 Endgleichgewichtszustand [39]. Wenn wir vom "perfekten" Gas reden, dann meinen wir, daß die innere Energie nur eine Funktion der Temperatur und vom Volumen ist [44]. Im Prozeß der freien Expansion eines idealen Gases von einem Gleichgewichtszustand zu einem anderen ändert sich die Temperatur nicht. Jedoch ist zu bemerken, daß der Prozeß der Entwicklung eines Gases zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zuständen als komplex anzusehen ist.

Um einen Zusammenhang von den Gesetzen der Thermodynamik und den Gesetzen der Nukleation und des Clusterwachstums herzustellen, verwenden wir nun folgendes Modell: Die freie Expansion eines Gases wird begleitet durch eine Transformation von einem Teil der inneren Energie in mechanische Energie der direkten kollektiven Bewegung des Gases

$$U = U^{(therm)} + U^{(flow)}. \quad (7.11)$$

Diese Gleichung ist in Analogie zu den Bemerkungen über die Enthalpie eines Gases zu sehen (S.18). Der Term $U^{(therm)}$ beschreibt das thermodynamische Verhalten des Gases. Er charakterisiert die chaotische thermische Bewegung und die Wechselwirkungsenergie der Gasteilchen eines Systems. Der Teil der Anfangsgröße der inneren Energie, der in den makroskopischen Fluß umgewandelt wird, läßt sich mit dem Term $U^{(flow)}$ beschreiben. Aus der Abnahme der inneren thermischen Energie des Gases bei der Expansion resultiert die Verringerung der Temperatur des Systems. Für reale Gases sei folgendes noch zu bemerken. Ein zusätzlicher Faktor der sich auf die Größe der Temperatur in der freien Expansion auswirkt, besteht in der Abhängigkeit der inneren Energie vom Volumen des Gases. Dieser Sachverhalt tritt bereits auf, wenn verschiedene Gleichgewichtszustände des Gases verglichen werden. Er hängt zusammen mit der Umverteilung der Energieanteile zwischen der kinetischen und potentiellen Energie der thermischen Bewegung. Durch die Veränderung der Temperatur kann das Gas in einen thermodynamischen Nichtgleichgewichtszustand übergehen. In solchen Zuständen kann sich durch Clusterprozesse eine neue flüssige Phase herausbilden. Diese Clusterprozesse werden begleitet von einer Freisetzung von latenter Wärme, die zu einer Veränderung der aktuellen Temperatur führt. Mit diesen Bemerkungen ergibt sich das konkrete Modell mit folgenden Annahmen.

- Das Gas ist durch eine sphärische Membran eingeschlossen.
- Die Größe der Gaswolke (Radius der Membran in diesem Modell) bezeichnen wir mit dem Radius R .
- Zur Zeit t bewegt sich jeder Teil der Membran mit der Geschwindigkeit $v(t)$ in radialer Richtung vom Zentrum der Kugel weg.
- Innerhalb der Kugel möge sich das System in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts befinden. Somit wird es möglich die thermodynamischen Parameter, wie Temperatur, Teilchendichte, Massendichte, usw., des Systems festzulegen.
- Die letzte Annahme ist ebenfalls die Grundlage für die Bestimmung der Aggregationskoeffizienten im kinetischen Modell der Clusterung.
- Zur Beschreibung der Temperaturveränderung aus der Umwandlung von chaotisch-thermischer Bewegung in den gerichteten Massenfluß weisen wir der Membran eine Masse M^* zu. Diese Masse entspricht einem Modellparameter, der die Bedingung eines realen Systems widerspiegeln soll. Er wird später noch präzisiert.

Wir können nun folgende Beziehungen aus diesen Annahmen angeben. Die Arbeit A , die durch das Gas in der Zeit Δt während der Expansion auf die Membran geleistet wird, ist

$$dA = 4\pi R^2(t)p(t)dR, \quad (7.12)$$

wobei $R(t)$ der aktuelle Radius der Gaswolke und $p(t)$ der aktuelle Druck der Gasphase ist. Mit der Beziehung $v(t) = dR/dt$ folgt für die geleistete Arbeit der Ausdruck

$$dA = 4\pi R^2(t)p(t)v(t)dt. \quad (7.13)$$

Die Arbeit, die an der Membran durch das Gas geleistet wird, führt zu einer Veränderung der kinetischen Energie der Membran (im Modell), was aber gleichbedeutend mit einer Veränderung der Energie des kollektiven Flusses $U^{(flow)}$ ist:

$$dU^{(flow)} = 4\pi R^2(t)p(t)v(t)dt. \quad (7.14)$$

Diese Arbeit ist ebenfalls verantwortlich für die Veränderung der Geschwindigkeit der Membran.

$$U^{(flow)} = \frac{M^*}{2}u^2(t) \quad (7.15)$$

Wir erhalten für die Veränderung der Geschwindigkeit

$$dv(t) = \frac{4\pi R^2(t)p(t)}{M^*}dt. \quad (7.16)$$

Die Veränderung der kinetischen Energie der kollektiven Bewegung einer kugelförmigen Schicht des Gases an der Stelle $r, r + dr$ während eines Zeitintervalls Δt kann wie folgt beschrieben werden:

$$d\Delta U^{(flow)} = \Delta M v(r)\Delta v(r). \quad (7.17)$$

Mit r wird der Abstand von Zentrum des Systems bezeichnet. Der äußere Rand kann mit $r = R$ bezeichnet werden. Mit der Bedingung, daß das Gas eine konstante Dichte besitzt, können die Gleichungen umgeschrieben werden. Es folgt

$$\begin{aligned} v(r) &= \left(\frac{r}{R}\right)v(R) \rightarrow \Delta v(r) = \left(\frac{r}{R}\right)\Delta v(R) \\ d\Delta U^{(flow)} &= \Delta M \left(\frac{r^2}{R^2}\right)\Delta \left(\frac{v^2(R)}{2}\right) \\ \Delta M &= 4\pi r^2 \rho dr \\ \text{somit wird } d\Delta U^{(flow)} &\text{ zu} \\ d\Delta U^{(flow)} &= 4\pi \rho \Delta \left(\frac{v^2(R)}{2}\right) \frac{r^4}{R^2} dr. \end{aligned} \quad (7.18)$$

Dabei ist ΔM die Masse einer Schicht der Membran. Nach der Integration über das gesamte Volumen erhält man die folgende Beziehung

$$dU^{(flow)} = \frac{3}{5}d\left(\frac{M}{2}v^2(R)\right). \quad (7.19)$$

Aus dem Vergleich mit der Gleichung (7.15) folgt für die Masse der Membran die Relation

$$M^* = \frac{3}{5}M. \quad (7.20)$$

Wir werden diese Größe verwenden um, die Selbstkonsistenz der Modellannahmen zu garantieren. Die kinetische Energie der Membran (im Modell) ist die gleiche wie die kinetische Energie des kollektiven Massenflusses im realen System.

Durch die Annahme, das System verrichte nicht an anderen Körpern Arbeit und sei adiabatisch isoliert von der Umgebung, läßt sich schreiben

$$dU^{(therm)} = -dU^{(flow)}. \quad (7.21)$$

Da unser System aus zwei Phasen bestehen wird, einer flüssigen und einer gasförmigen, können wir folgendes ansetzen

$$U^{(therm)} = U_{gas}^{(therm)} + U_{fluessig}^{(therm)}. \quad (7.22)$$

Wir erhalten mit $dU^{(therm)} = C_V dT$ die folgende Beziehung

$$dT^{(flow)} = \left[\frac{1}{C_v^{(gas)} + C_V^{(fluessig)}} \right] dU^{(therm)} = - \frac{4\pi R^2(t)p(t)v(t)}{C_V^{(gas)} + C_V^{(fluessig)}} dt \quad (7.23)$$

Die Veränderung der Temperatur beim Wechsel von thermischer in die Energie des kollektiven Flusses wird durch den Ausdruck $dT^{(flow)}$ beschrieben. In dieser Gleichung entspricht C_V der spezifischen Wärme der Phase während der Temperaturveränderung. Im Prozeß des Temperaturwechsels wird das Volumen als konstant angesehen. Jedoch erfolgt durch die Veränderung der Temperatur auch eine Veränderung des Volumens. Für ein reales Gas folgt aus der Veränderung der Temperatur dT^{Vol} eine Variation des Volumens. Für eine konstante Größe der inneren Energie $U^{(therm)}$ folgt aus einer Temperaturveränderung eine Volumenveränderung.

$$U_{fluessig}^{(therm)}(T, V) + U_{gas}^{(therm)}(T, V) = U_{fluessig}^{(therm)}(T + dT, V + dV) + U_{gas}^{(therm)}(T + dT, V + dT) \quad (7.24)$$

Nach einer Taylorentwicklung für diesen Ausdruck bekommen wir folgende Relation

$$\left(\frac{\partial U_{fluessig}^{(therm)}}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U_{fluessig}^{(therm)}}{\partial V} \right)_T dV \quad (7.25)$$

$$= - \left[\left(\frac{\partial U_{gas}^{(therm)}}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U_{gas}^{(therm)}}{\partial V} \right)_T dV \right]. \quad (7.26)$$

Die Veränderung der inneren Energie der flüssigen Phase kann bei Änderung des Gesamtvolumens vernachlässigt werden und wir erhalten für die Veränderung der Temperatur $dT^{(Vol)}$ die folgende Beziehung

$$dT^{(Vol)} = - \frac{1}{C_V^{gas} + C_V^{fluessig}} \left(\frac{\partial U_{gas}^{(therm)}}{\partial V} \right)_T dV. \quad (7.27)$$

Durch Verwendung bekannter thermodynamischer Beziehungen [39, 44, 57] kann diese Temperaturveränderung wie folgt geschrieben werden

$$dT^{(Vol)} = - \frac{1}{C_V^{gas} + C_V^{fluessig}} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV. \quad (7.28)$$

Für ein ideales Gas muß dieser Ausdruck Null sein. Durch einfaches Nachrechnen kann man sich von der Richtigkeit dieser Aussage überzeugen. Es erfolgt eine Veränderung der Temperatur des Systems durch zwei Effekte

$$dT = dT^{(flow)} + dT^{(Vol)} \quad (7.29)$$

$$\text{oder} \quad (7.30)$$

$$dT = -\frac{4\pi R^2(t)v(t)}{[C_V^{gas} + C_V^{fluessig}]} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right] dt \quad (7.31)$$

Diese Gleichung beschreibt die Veränderung der Temperatur in einer Gasexpansion ohne Clusterung. Die Temperaturerhöhung bei der Bildung von Clustern kann mit dem folgenden Term beschrieben werden

$$dT^{(Clust)} = -\frac{dQ}{(C_V^{gas} + C_V^{fluessig})} dN. \quad (7.32)$$

dQ stellt die Verdampfungswärme pro Teilchen dar und N die Anzahl der Gasteilchen im System. Aus den Gleichungen (7.31) und (7.32) folgt

$$dT = -\frac{1}{[C_v^{(gas)} + C_v^{(fluessig)}]} \left\{ dQ \frac{dN}{dt} + 4\pi R^2(t)u(t) \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right] \right\} dt. \quad (7.33)$$

In dieser Gleichung wurde angenommen, daß es sich bei unserem Gas um ein perfektes Gas handelt. Für die innere Energie läßt sich somit ansetzen

$$U_{gas}^{(therm)} = \frac{f}{2} N k_B T. \quad (7.34)$$

Die Anzahl der Freiheitsgrade für ein Molekül wird mit f angegeben (k_B : Boltzmannkonstante). Es gelten somit zwingend die folgenden Relationen

$$c_v^{(gas)} = \frac{f}{2} R_g, \quad c_p^{(gas)} = \frac{(f+2)}{2} R_g, \quad c_p^{(gas)} - c_v^{(gas)} = R_g. \quad (7.35)$$

Hierbei ist R_g die universelle Gaskonstante. Bei der Berechnung der Temperaturveränderung des Systems sagten wir, daß die innere Energie bei der Entstehung der flüssigen Phase unabhängig von der Clustergröße ist. Wir schreiben daher

$$U_{fluessig}^{(therm)} = C_v^{(fluessig)} T + \text{constant}. \quad (7.36)$$

Die Wärmekapazitäten $C_V^{fluessig}$ und C_V^{gas} hängen von der Anzahl der Teilchen in beiden Phasen ab,

$$C_v^{(gas)} = N \hat{c}_v^{(gas)}, \quad C_v^{(fluessig)} = (N_0 - N) \hat{c}_v^{(fluessig)}. \quad (7.37)$$

(\hat{c}_v : spezifische Wärme pro Teilchen, N_0 : Gesamtzahl der freien Teilchen und Cluster) Wir können nun einige vorläufige Konsequenzen ziehen. Der Zustand des Systems kann durch folgende Größen dargestellt werden:

- Radius R

- Geschwindigkeit der Expansion v
- Temperatur T
- Druck p
- Teilchenzahl N

Diese thermodynamischen Parameter sind zu jedem Zeitpunkt der Expansion bekannt. Die zukünftige Entwicklung ist durch einen Satz von Gleichungen festgelegt (7.33) - (7.37)

$$dR(t) = v(t)dt, \quad (7.38)$$

$$dv(t) = \frac{20\pi}{3} \frac{R^2(t)p(t)}{M} dt, \quad (7.39)$$

$$dT(t) = -\frac{1}{\left[\hat{c}_v^{(gas)} N(t) + \hat{c}_v^{(fluessig)} (N_0 - N(t))\right]} \left\{ \hat{q} \frac{dN}{dt} + 4\pi R^2(t)v(t) \left[T(t) \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right] \right\} dt, \quad (7.40)$$

und durch die Zustandsgleichung des Gases

$$p(t) = \frac{N(t)k_B T(t)}{V(t)}, \quad V(t) = \frac{4\pi}{3} R^3(t). \quad (7.41)$$

Bei Abwesenheit der Clusterung, also $N = N_0 = \text{const}$, kann man die Gleichung (7.41) wie folgt schreiben

$$\frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V} \left(\frac{R_g}{c_v^{(gas)}} \right) \quad \text{oder} \quad d \ln T = -[d \ln V] \left(\frac{c_p^{(gas)} - c_v^{(gas)}}{c_v^{(gas)}} \right). \quad (7.42)$$

Durch Lösung dieser Gleichung erhalten wir die bekannten Relationen

$$TV^{\kappa-1} = \text{constant}, \quad pV^\kappa = \text{constant} \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{c_p^{(gas)}}{c_v^{(gas)}} = 1 + \frac{2}{f}, \quad (7.43)$$

Wenn keine Clusterbildung auftritt beschreibt unser Modell eine isentrope Expansion. Wenn die Bewegung der Membran umgekehrt wird, muß es wieder in den Ausgangszustand zurückkehren. Das Modell entspricht den hydrodynamischen Annahmen der Expansion. Sie ist auch anwendbar, wenn Clusterprozesse im System vorkommen. Durch eine Substitution der Art $p \sim V^{-\kappa}$ in die Gleichung (7.39) ergibt sich die folgende Beziehung

$$\frac{dv}{dt} \propto R^{-[1+(6/f)]}. \quad (7.44)$$

Die Rate der Geschwindigkeitsänderung nimmt mit der Größe der Gaswolke ab. Diese Eigenschaft erlaubt uns eine Abschätzung für den Charakter der freien Expansion eines Gases (ohne Clusterprozesse) zu geben.

Mit der Annahme, die Geschwindigkeit der Expansion sei konstant:

$$v \cong v_0 \cong \text{constant} , \quad (7.45)$$

kann der Radius der Gaswolke ausgedrückt werden mit:

$$R(t) \cong v_0(t + t_0) . \quad (7.46)$$

Mit dieser Relation und den Gleichungen (7.35) (7.43) und (7.42) erhalten wir folgende Abhängigkeiten

$$T(t) \cong \frac{\text{constant}}{(t + t_0)^{3(\kappa-1)}} \cong \frac{\text{constant}}{(t + t_0)^{6/f}} . \quad (7.47)$$

Der Ausgangszustand spezifiziert durch den Index "0", entspricht einem komprimierten Gas. Die Energie des Gases in diesem Zustand $U_0^{(gas)}$ ist mit der Temperatur T_0 wie folgt verknüpft

$$U_0^{(gas)} = \frac{f}{2} N_0 k_B T_0 . \quad (7.48)$$

Wenn die Gleichung (7.47) auf der einen Seite erweitert wird, so ist sie ab dem Ausgangszustand exakt gültig. Wir erhalten für die Gleichungen (7.47) und (7.48)

$$T(t) \cong \left(\frac{2^{(6/f)+1}}{f} \right) \left(\frac{U_0^{(gas)}}{N_0 k_B} \right) \frac{1}{\left(1 + \frac{t}{t_0} \right)^{6/f}} . \quad (7.49)$$

Für den Fall, daß nur 3 Freiheitsgrade berücksichtigt werden sollen ($f = 3$), erhält man trivialerweise

$$T(t) \propto \frac{1}{\left(1 + \frac{t}{t_0} \right)^2} \quad \text{für} \quad f = 3 . \quad (7.50)$$

Asymptotisch, für große Zeiten, stimmt dieses Resultat mit den Konsequenzen eines hydrodynamischen Modells der Expansion eines idealen Gases überein, welches von Bondorf und Mitarbeitern aufgestellt wurde [7]. Auf demselben Niveau der Approximation erhalten wir für die Teilchenkonzentration $c(t)$:

$$c(t) = \frac{c(t_0)}{\left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{t}{t_0} \right) \right]^3} . \quad (7.51)$$

Der Zusammenhang der thermischen Bewegung und der kollektiven Bewegung ist gegeben durch

$$U^{(flow)} \cong U_0^{(gas)} \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) , \quad U^{(therm)} \cong U_0^{(gas)} \left(\frac{T}{T_0} \right) . \quad (7.52)$$

Das Verhältnis von T/T_0 kann hierbei ausgedrückt werden durch

$$\frac{T(t)}{T_0} \cong \frac{1}{\left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{t}{t_0} \right) \right]^{6/f}} . \quad (7.53)$$

7.3 Grundlegende kinetische Gleichungen für die Beschreibung von Nukleation und Clusterwachstum

Zusätzlich zu den thermodynamischen Funktionen und Parametern benötigen wir noch eine Verteilungsfunktion in Bezug auf die Clustergröße $f(n, t)$. Die Funktion $f(n, t)$ repräsentiert die Anzahl der Cluster der neugebildeten Phase pro Volumeneinheit, den n -Cluster. Mehr Informationen und Hinweise zu diesen Gleichungen können aus den Arbeiten [70, 71, 72] entnommen werden.

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(n, t)}{\partial t} = & w_{n-1, n}^{(+)} \left\{ f(n-1, t) - f(n, t) \exp \left[\frac{\Delta G(n) - \Delta G(n-1)}{k_B T} \right] \right\} \\ & + w_{n, n+1}^{(+)} \left\{ -f(n, t) + f(n+1, t) \exp \left[\frac{\Delta G(n+1) - \Delta G(n)}{k_B T} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (7.54)$$

Hierbei sind $w_{n-1, n}^{(+)}$ und $w_{n, n+1}^{(+)}$ die Aggregationskoeffizienten. Für Kondensationsprozesse in der Gasphase ergeben sich die folgenden Koeffizienten ([29] und [55])

$$w_{n, n+1}^{(+)} = c(t) \left(\frac{3v_\alpha}{4\pi} \right)^{2/3} \left(\frac{8\pi k_B T}{m} \right)^{1/2} n^{2/3} g(n), \quad c(t) = \frac{N(t)}{V(t)}, \quad (7.55)$$

$$g(n) = \left(1 + \frac{1}{n^{1/3}} \right)^2 \left(1 + \frac{1}{n} \right)^{1/2}. \quad (7.56)$$

Das Volumen, das durch ein Teilchen in der flüssigen Phase eingenommen wird, entspricht in dieser Notation v_α , und m ist die Masse eines Gasteilchens. Der Term $g(n)$ ist Filge der Bewegung der Cluster der Größe $n \geq 2$. Für hinreichend große Cluster wird diese Funktion zu 1. Der Koeffizient $w^{(+)}$ wurde unter der Annahme abgeleitet, daß ein inneres thermodynamischen Gleichgewicht der Gasphase besteht. Dies entspricht auch den obigen Annahmen. Für die Arbeit der Clusterbildung $\Delta G(n)$ kann man folgenden Ausdruck verwenden

$$\Delta G(n) = -n\Delta\mu + \alpha_2 n^{2/3} + k_B T \tau \ln n, \quad \alpha_2 = 4\pi\sigma \left(\frac{3v_\alpha}{4\pi} \right)^{2/3}. \quad (7.57)$$

In Gleichung (7.57) entspricht $\Delta\mu$ der Differenz des chemischen Potentials pro Teilchen in der gasförmigen und der flüssigen Phase, σ entspricht der Oberflächenspannung und der Fisher-Parameter τ ist ein von der Substanz abhängiger Parameter in der Größenordnung $2.0 < \tau < 2.5$ [28, 37, 73]. Nach Einsetzen und Vereinfachen ergibt sich aus Gleichung (7.48)

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(n, t)}{\partial t} = & \alpha_1(T) n^{2/3} g(n) \left\{ \frac{c}{c_{eq}^{(\infty)}(T)} \left(\frac{n-1}{n} \right)^{2/3} \frac{g(n-1)}{g(n)} f(n-1, t) \right. \\ & \left. + \left(\frac{n+1}{n} \right)^\tau \exp \left(\frac{2\alpha_2}{3k_B T (n+1)^{1/3}} \right) f(n+1, t) \right. \\ & \left. - \left[\frac{c}{c_{eq}^{(\infty)}(T)} + \left(\frac{n-1}{n} \right)^{2/3} \frac{g(n-1)}{g(n)} \left(\frac{n}{n-1} \right)^\tau \exp \left(\frac{2\alpha_2}{3k_B T n^{1/3}} \right) \right] f(n, t) \right\}. \end{aligned} \quad (7.58)$$

Hierbei wurde folgende Approximation verwandt

$$\Delta G(n+1) - \Delta G(n) \cong -\Delta\mu + \frac{2\alpha_2}{3(n+1)^{1/3}} + k_B T \ln\left(\frac{n+1}{n}\right) \quad (7.59)$$

und

$$\Delta G(n) - \Delta G(n-1) \cong -\Delta\mu + \frac{2\alpha_2}{3n^{1/3}} + k_B T \ln\left(\frac{n}{n-1}\right) \quad (7.60)$$

Aus Gründen der Einfachheit der Schreibweise wurde der Parameter α_1 eingeführt. Er ist festgelegt durch

$$\alpha_1(T) = \left(\frac{3v_\alpha}{4\pi}\right)^{2/3} \left(\frac{8\pi k_B T}{m}\right)^{1/2} c_{eq}^{(\infty)}(T). \quad (7.61)$$

Die Veränderung des chemischen Potentials wurde ausgedrückt mit

$$\Delta\mu(T) = k_B T \ln\left[\frac{c}{c_{eq}^{(\infty)}(T)}\right]. \quad (7.62)$$

Clusterprozesse können auftreten, wenn die Konzentration der Gasteilchen die Gleichgewichtsgröße übersteigt, $\Delta\mu > 0$.

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration kann aus experimentellen Daten oder aus der Clausius-Clapeyron-Gleichung gewonnen werden [39, 44, 57]. In Übereinstimmung mit dieser Relation verändert sich der Gleichgewichtsdampfdruck $p_{eq}^{(\infty)}(T)$ mit der Temperatur wie folgt:

$$\frac{d[p_{edQ}^{(\infty)}]}{dT} = \frac{dQ}{T(v_{gas} - v_{fluessig})} = \frac{dQ}{Tv_{gas}} \frac{1}{\left[1 - \frac{v_{fluessig}}{v_{gas}}\right]}. \quad (7.63)$$

Hiebei ist $dDQ > 0$ die molare Verdampfungswärme, $v_{fluessig}$ und v_{gas} die molaren Volumina der beiden Phasen sind. Durch Anwendung des idealen Gasgesetzes kann

$$\frac{d \ln [p_{edQ}^{(\infty)}]}{dT} = \frac{dQ}{R_g T^2} \frac{1}{\left[1 - \frac{v_{fluessig}}{v_{gas}}\right]} \quad (7.64)$$

ermittelt werden. Dies ist die grundlegende Beziehung für die Beschreibung der Veränderung der Gleichgewichtskonzentration mit der Temperatur. Diese Gleichung kann durch zusätzliche Approximationen gelöst werden.

Generell ist die Relation $v_{gas} \gg v_{fluessig}$ erfüllt. Wenn man weitere Annahmen in Bezug auf die Temperaturunabhängigkeit der spezifischen Verdampfungswärme tätigt, kann die Lösung wie folgt aufgeschrieben werden

$$c_{eq}^{(\infty)}(T) = c_{eq}^{(\infty)}(\tilde{T}) \left(\frac{\tilde{T}}{T}\right) \exp\left\{-\frac{dQ}{R_g} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{\tilde{T}}\right]\right\}. \quad (7.65)$$

\tilde{T} ist die Temperatur in einem willkürlich gewählten Referenzzustand. Diese Gleichung kann genutzt werden um die Temperaturabhängigkeit von $c_{eq}^{(\infty)}(T)$ zu beschreiben und in

die Lösung der kinetischen Gleichungen (7.60) eingesetzt werden. Die Gleichung (7.60) beinhaltet Cluster der Größe $n \geq 2$. Die Anzahl der Monomere kann durch die Massenbilanz bestimmt werden.

$$N(t) + \sum_{n=2}^{\infty} n f(n, t) = N_0 = \text{constant} . \quad (7.66)$$

7.4 Resultate der Lösung der kinetischen Gleichungen

Zur Lösung des Satzes von Differential-Gleichungen der Clusterung in expandierenden Gasen sind neben den thermodynamischen Eigenschaften der flüssigen und gasförmigen Phase auch die Anfangsbedingungen zu spezifizieren. Um zu sichern, daß das System in seiner Entwicklung instabile thermodynamische Zustände passiert, gehen wir den folgenden Weg.

Wir wählen einen Referenzzustand R (Abb. 7.12) im instabilen Gebiet des Phasendiagramms. Dieser Zustand wird charakterisiert durch die Temperatur \tilde{T} und ein Volumen \tilde{V} (oder der Radius \tilde{R}). Einige dieser Größen werden gewählt, andere thermodynamische Parameter ergeben sich, wie die Gleichgewichtsteilchendichte $c_{eq}^{(\infty)}(\tilde{T})$, die Teilchendichte $c_{\alpha}(\tilde{T})$ und die spezifische Wärme der flüssigen Phase, die Verdampfungswärme $dQ(\tilde{T})$, die Oberflächenspannung $\sigma(\tilde{T})$. Die letzten vier Größen haben wir näherungsweise als temperaturunabhängig gesetzt. Die Größen dieser Parameter werden aus dem Referenzzustand bestimmt. Solch eine Wahl ist motiviert durch das Argument, daß Clusterprozesse hauptsächlich in der Umgebung des Referenzzustandes ablaufen. Die Konzentration der Gasteilchen im Referenzzustand setzen wir fest, mit $c/c_{eq} = 10$. Das Wissen über das Volumen und die Masse eines einzelnen Gasteilchens m , die Gesamtzahl der Teilchen im System N_0 , und ihre Gesamtmasse, führen zu folgenden Aussagen

$$N_0 = c_0 \tilde{V} , \quad M = N_0 m . \quad (7.67)$$

Basierend auf diesem Referenzzustand, können wir eine Anzahl von Anfangszuständen erreichen, die innerhalb und außerhalb des Instabilitätsgebietes liegen, durch Zuteilung geeigneter negativer Größen der Geschwindigkeit v mit $v < 0$. Die absolute Größe der Geschwindigkeit ist bestimmt durch U^{flow} . Dabei ist es gleich, ob die Energie des Flusses durch die innere Energie des Gases im Referenzzustand festgelegt wird oder durch ein Vielfaches dessen.

$$U^{(flow)} = \chi \tilde{U}_{gas}^{(therm)} . \quad (7.68)$$

Aus den Gleichungen (7.15) (7.20) (7.34) erhalten wir somit

$$\tilde{v} = -\sqrt{\chi \left(\frac{5f}{3}\right) \frac{N_0 k_B \tilde{T}}{M}} = -\sqrt{\chi \left(\frac{5f}{3}\right) \frac{k_B \tilde{T}}{m}} . \quad (7.69)$$

Startet man mit solch einem Referenzzustand, so wird das Gas zukünftig am Anfang komprimiert sein. In diesem Kompressionszustand wird jedoch der Prozeß der Clusterung

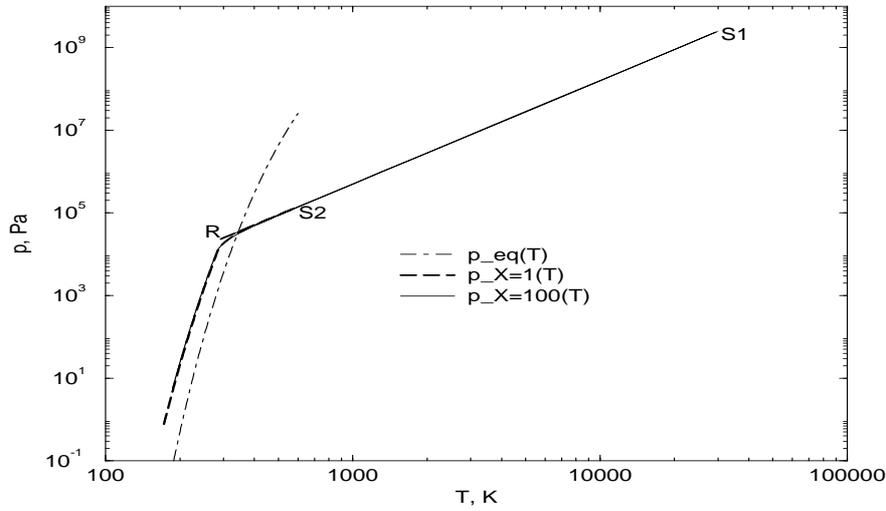


Abbildung 7.12: Beschreibung des Temperatur- und Druckverlaufes von verschiedenen Anfangszustände aus. Der Zustand S1 entspricht einem $\chi = 100$ und der Zustand S2 einem $\chi = 1$.

ausgeschaltet

$$\frac{\partial f(n,t)}{\partial t} = 0. \quad (7.70)$$

Der Anfangszustand ist erreicht, wenn die Geschwindigkeit v gleich Null ist. Dies ist gleichbedeutend mit einer Anfangsgröße der inneren Energie der Gaswolke

$$U_0^{(gas)} = (1 + \chi) \tilde{U}_{gas}^{(therm)}. \quad (7.71)$$

Durch Variation von χ können wir die Abhängigkeit des Clusterprozesses von der Anregungsenergie im Anfangszustand studieren. In den Rechnungen werden die Größen für Wasser verwandt, die im Anhang aufgelistet sind. Die Anfangszustände sind der Abbildung 7.12 zu entnehmen. Da die Clusterverteilungen eine Funktion von χ sind, ist in den Abbildungen 7.13 und 7.14 zu sehen. In den Rechnungen wo wir den Parameter $\chi = 100$ gesetzt haben, bilden sich wesentlich schneller größere Cluster heraus, als es der Fall bei $\chi = 1$ ist. Analoge Verteilungen erhalten wir für $\chi = 1$ zum normierten Zeitpunkt $t' = 3.5 \cdot 10^5$ und bereits bei $t' = 9.87 \cdot 10^3$ für $\chi = 100$. Dies entspricht genau unseren Erwartungen, daß sich höher angeregte Systeme durch eine größere Clusterbildungsaktivität auszeichnen müssen.

Die Abbildungen 7.15 und 7.16 geben eine graphische Zusammenstellung aller physikalischen Parameter, die wir in unseren Rechnungen betrachtet haben. Für den Parameter $\chi = 1$ haben wir die Abbildungen in 7.15 erhalten und für $\chi = 100$ die Darstellungen in der Abbildung 7.16. In beiden Fällen haben wir die Entropie mit der im Abschnitt 4.3 “Ein Satz von Thermodynamischen Potentialen” erhaltenen Gleichung (4.28) berechnet. Darstellung 1 in der Abbildung 7.15 zeigt den erwarteten Verlauf des Radius der

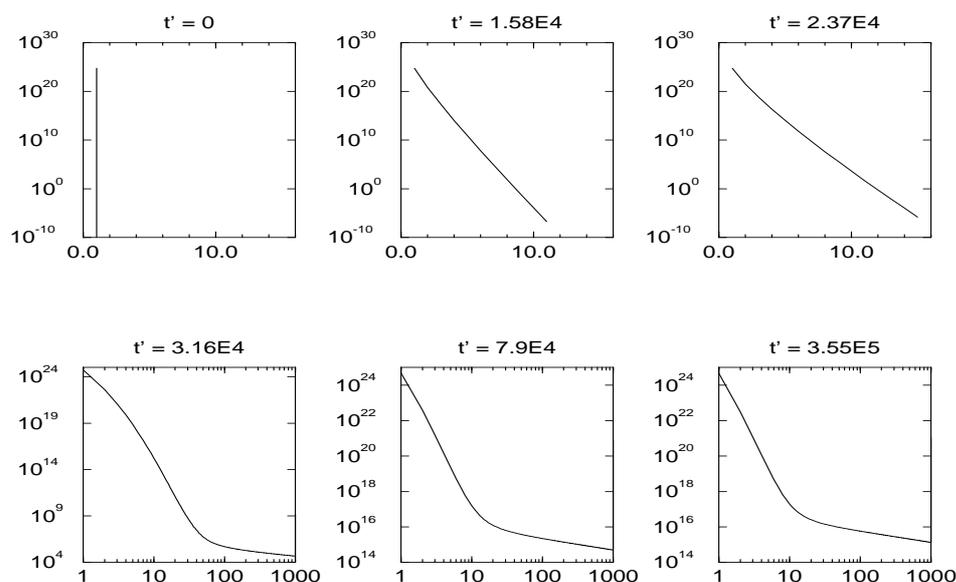


Abbildung 7.13:

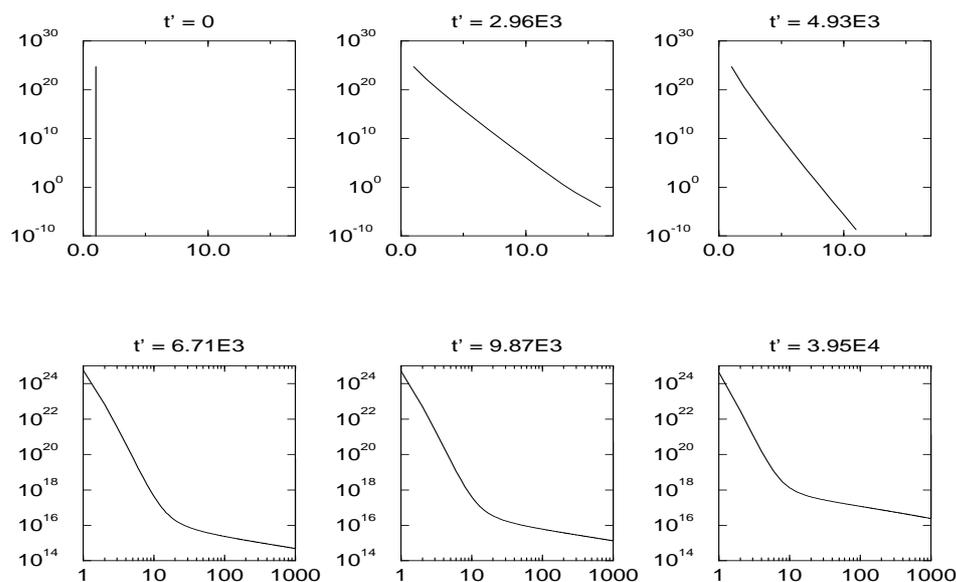


Abbildung 7.14:

Gaswolke. Zuebeginn der Rechnungen komprimieren wir das Gas, bis wir den gewünschten Anfangszustand erhalten haben. In dieser Phase ist die Clusterung im System ausgeschaltet, was auch deutlich in der 4 Darstellung an der Entropie ablesbar ist. Diese bleibt in diesem Zeitraum konstant, die Kompression erfolgt also isentrop. Erst bei Einsetzen der Expansion mit Clusterbildung veändert sich die Entropie. Betrachtet man den Adiabatenexponent in der 5 Darstellung läßt sich erkenne, daß nur in der isentropen Phase dieser konstant bleibt. Mit dem Einsetzen der Bildung von Cluster nimmt er sehr schnell ab und strebt asymptotisch gegen eins. Im ersten Teil dieses Abschnittes sagten wir vorraus, daß

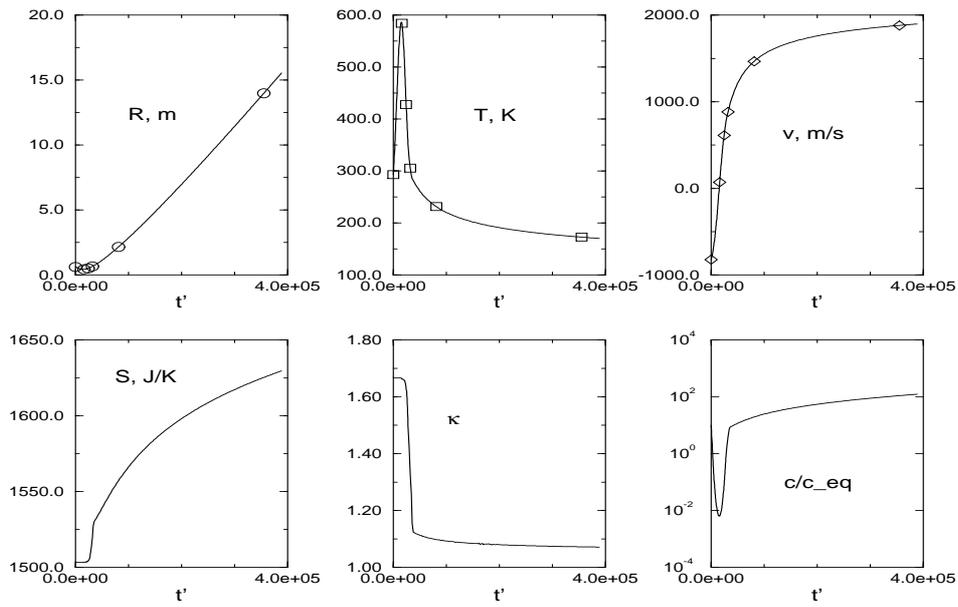


Abbildung 7.15:

die Änderung der Geschwindigkeit mit der Zeit abnimmt, auch dieses Ergebnis konnte durch unsere Rechnungen bestätigt werden.

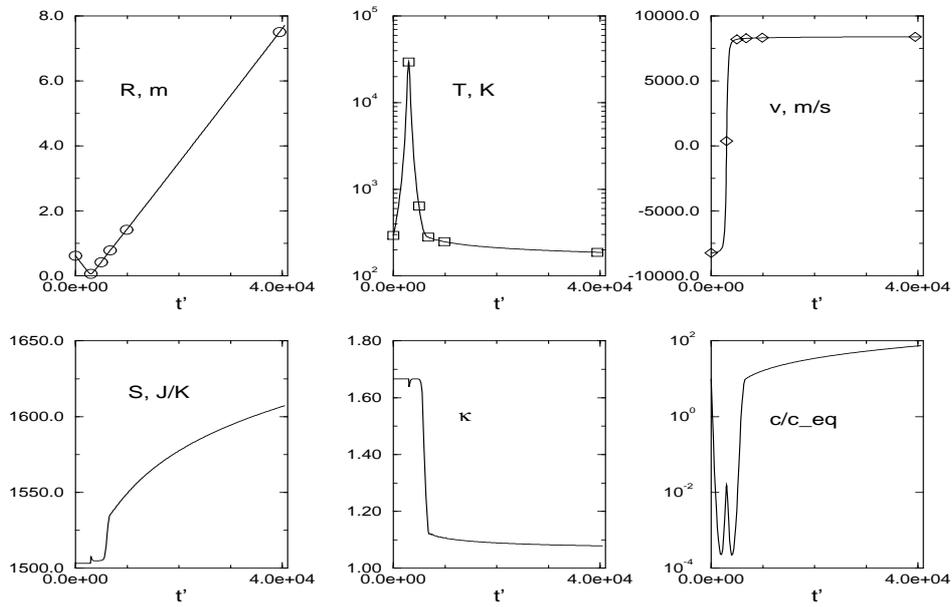


Abbildung 7.16:

8. Zusammenfassung

8.1 Zusammenfassung

Der Schwerpunkt dieser Arbeit kann auf dem Gebiet der Nukleationstheorie angesiedelt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde die Keimbildungstheorie der finiten Systeme untersucht und es konnten eine Reihe von Ergebnissen reproduziert und neue gefunden werden.

Nachdem die experimentelle Situation auf diesem Gebiet kurz aufgezeigt wurde, galt es eine physikalische Größe besonders zu untersuchen, die Bindungsenergie von Clustern (Kapitel 3).

Als neu möchten wir die Tatsache herausarbeiten, daß die Ansätze zur Beschreibung Bindungsenergie von uns auf geladene Cluster erweitert wurde. Durch den Vergleich mit experimentellen Daten (Abschnitt 3.1.4) wurde eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Experimenten festgestellt.

Der Prozeß der Clusterung von Wassermolekülen in einem finiten überstättigten Wasserdampf wird in Kapitel 4 mittels einer Mastergleichung beschrieben. Zuerst erfolgt die Konstruktion eines physikalischen Modells. Anschließend wird dieses Modell durchgespielt, d.h. numerisch ausgewertet. Um die Allgemeingültigkeit zu zeigen, wurden die Rechnungen auch für andere Substanzen durchgeführt. Es wurde festgestellt, daß die im Modell erfolgten Ansätze der Realität entsprechen und insbesondere die entsprechenden Experimente damit korrekt wiedergeben werden können.

Dieser allgemeine Fall wurde in dieser Arbeit deutlich erweitert. So wurde das bereits erwähnte Modell auf offene Systeme übertragen, um den Einfluß von Arbeit, die am System geleistet wird, zu untersuchen (Abschnitt 5.2). Der Einfluß von Fremdkeimen (geladene Cluster) bei der Clusterbildung in einem finiten System konnte von uns analysiert werden, da wir einen Ausdruck für die Bindungsenergie von geladenen Clustern bereits erhalten und getestet hatten. Es konnte von uns deutlich gemacht werden, daß Fremdkeime die Nukleation deutlich beschleunigen. Sie setzen die kritische Clustergröße auffallend herab.

Da für uns die Offenheit nicht nur durch die Verrichtung von Arbeit mit der Umgebung besteht, entwickelten wir ein Modell um Teilchenaustausch mit der Umgebung beschreiben zu können. Wir nutzen einen Ansatz der bereits 1907 von Ehrenfest fundamementiert wurde. Unser Zwei-Boxen-Modell analysiert die Nukleation in einem isotherm-isochoren System, wenn freien Teilchen eine Wahrscheinlichkeit besitzen in das oder aus diesem System zu diffundieren. Mit diesen Ansätzen ist möglich ein System zu erzeugen, was ein anderes Verhalten bei der Evolution in seinen Gleichgewichtszustand aufweist. Die Ergebnisse dieser Simulationen sind dem Kapitel 6 zu entnehmen.

Die Frage ob, welche Rolle Gase im Blut spielen konnte von uns ebenfalls behandelt werden. Wir nutzten dazu unsere Kenntnisse über Diffusionsvorgänge. Wir konnten eine für die Medizin und Industrie relevante Frage eindeutig beantworten. Aus unserer Sicht ist Lach auch bei laparoskopischen Operationen einsetzbar.

Weitere wichtige Ergebnisse konnten bei der Beschreibung von Clusterprozessen in Clusterstrahlen erzielt werden. Durch eine Überlagerung von reiner isentroper Expansion mit unseren Kenntnissen der Clusterbildung haben wir ein theoretisches Modell erarbeitet, was die Temperatur und Druckveränderungen im Düsenstrahl reproduzieren kann. Ebenso ist es gelungen die Clusterverteilungen an verschiedenen Orten im Strahl vorausszusagen. Der letzte Teil verallgemeinert thermodynamische Sachverhalte in expandierenden Gasen. Hier wurde die Theorie der Rategleichungen für die Beschreibung der Clusterrückbildung während der Expansion genutzt. Da dieser Teil unabhängig von der Geometrie des Expansionsvorganges ist konnten Gesetzmäßigkeiten gefunden werden, die auf beliebige Expansionen anwendbar sind.

8.2 Ausblick

Der Anspruch auf Vollständigkeit kann natürlich von dieser Arbeit nicht geltend gemacht werden. Es ist erforderlich in allen hier vorgestellten Modellen und Rechnungen die Rolle der inneren Freiheitsgrade vollständig durchzuführen. Die Anregungen von Rotation und Vibration bleiben in dieser Arbeit unberücksichtigt.

Ebenso wäre es wünschenswert die Reaktionsprozesse zu verallgemeinern und nicht nur Einschrittübergänge, also Monomerreaktionen zu zulassen. Die Theorie die die Clusterbildung im Strahl beschreibt kann dann auch durch Prozesse der Fraktionierung erweitert werden. Somit hätten dann die gebildeten heißen Cluster die Möglichkeit durch Fraktionierung abzukühlen. Um der Tatsache besser Rechnung zu tragen, daß sich größere Cluster auf Grund ihrer Massen langsamer im Strahl bewegen, sollte man eine Geschwindigkeitsverteilung für Cluster definieren, die eine Funktion der Masse ist. Das Kapitel 6 – Spezielle Systeme – lädt jedoch zu weiteren Untersuchungen ein. So sollte es möglich sein mit diesen Modellen auch Phasenübergänge zu untersuchen, die nicht in Gleichgewichtszuständen enden. Es wäre denkbar Ergebnisse zu finden, die über das Szilard-Modell hinausgehen. In Bezug auf die Allgemeingültigkeit der thermodynamischen Beschreibung aus Kapitel 7 ist diese Theorie auf andere expandierende Systeme erweiterbar. So ist es denkbar bei geeigneter Wahl der Parameter mit diesem Modell expandierende Kernmaterie zu analysieren.

9. Anhang

Experimentelle Daten der verwendeten Stoffe

	Argon	Methanol	Wasser
Oberflächenspannung	$1632 \cdot 10^{-2} \frac{\text{kg}}{\text{s}^2}$ $T = 85 \text{ K}$	$2.25 \cdot 10^{-2} \frac{\text{kg}}{\text{s}^2}$ $T = 293 \text{ K}$	$7.3 \cdot 10^{-2} \frac{\text{kg}}{\text{s}^2}$ $T = 293 \text{ K}$
Dichte	$2.14 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ $T = 84 \text{ K}$	$1.49 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ $T = 293 \text{ K}$	$3.35 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$
Diffusinkoeffizient	$2.35 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ $T = 90 \text{ K } p = 1\text{atm}$	$1.0 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$	$1.0 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$
Molare Masse	$39.944 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$	$32.043 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$	$18.0 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$
Verdampfungswärme	$1.08 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	$5.88 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	$7.35 \cdot 10^{-20} \text{ J}$
Monomerradius	$1.74 \cdot 10^{-10} \text{ m}$	$2.521 \cdot 10^{-10} \text{ m}$	$1.9244 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
Monomermasse	$6.633 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$	$5.321 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$	$2.989 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$
Monomervolumen	$2.21 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$	$6.71 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$	$2.9885 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$
Monomeroberfläche	$3.80 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$	$7.99 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$	$4.6536 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$
Gleichgewichtskonzentration	$6.20 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ $T = 84 \text{ K}$	$3.25 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$ $T = 293 \text{ K}$	$5.78 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ $T = 293 \text{ K}$

Literaturverzeichnis

- [1] Becker, R., Döring, W.: Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen, *Ann. Physik* 24 (1935) 719.
- [2] Bergmann, L., Schaefer, C.: *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 5: Vielteilchensysteme* (de Gruyter, Berlin, 1992).
- [3] Binder, K.: *Monte Carlo Methods in Statistical Physics* (Springer, Berlin, 1986).
- [4] Binder, K.: *Applications of the Monte Carlo Methods in Statistical Physics* (Springer, Berlin, 1987).
- [5] Binder, K., Heermann, D.W.: *Monte Carlo Simulations Statistical Physics* (Springer, Berlin, 1988).
- [6] Binney, J.J.: *The Theory of Critical Phenomene* (Oxford, 1995).
- [7] Bondorf, J.P., Garpman, S.I.A., Zimanyi, J., *Nucl. Phys. A*296 (1978) 320.
- [8] Buck, U., Meyer, H.: Elektron Bombardement Fragmentation of Ar van der Waals Clustern by Scattering Analysis, *Jour.Chem.Phys.* 84 (1986) 4854.
- [9] Ding, A., Hesslich, J.: The Abundance of Ar und Kr Microclusters generated by Supersonic Expansion, *Chem.Phys.Lett* 94 (1983) 54.
- [10] Dunning, F.B.: *Atomic, Molekular and Optical Physics: Atoms and Molecules* (Academic Press, New York, 1996).
- [11] Echt, O., Sattler, K., Recknagel, E.: Magic Numbers for Sphere Packings, *Phys. Rev. Lett* 47 (1981) 1121.
- [12] Ebeling, W., Malchow, H.: Räumliche Phasenseparation im Nichtgleichgewicht, *DTSP-Berichte* 19 (1982) 68.
- [13] Ebeling, W., Schweitzer, F., Schimansky-Geier, L., Ulbricht, H.: Stochastic Approach to Cluster Formation in Adiabatically Expanding Molecular Beams, *Z. Phys. Chemie Leipzig* 271 (1990) 1113.
- [14] Ebeling, W.: *Thermodynamisch-statistische Fluktuationen und Kinetik der Keimbildung* (AdW der DDR, Berlin, 1981).

- [15] Ebeling, W., Schimansky-Geier, L., Schweitzer, F.: Stochastic Theory of Nucleation in Open Molecular Systems, *Z. Phys. Chemie N.F.* 169 (1990) 1.
- [16] Eger, E.I.: Anesthetic Uptake And Action (Williams and Wilkins, Baltimore, 1974).
- [17] Ehrenfest, P., Ehrenfest, T.: Über zwei bekannte Einwände gegen das Boltzmannsche H-Theorem, *Physikalische Zeitschrift* 8 (1907) 311.
- [18] Federmann, F.: Innerschalenspektroskopie an freien Argon- und Neonclustern, Dissertation (Hamburg, 1994).
- [19] Feistel, R., Ebeling, W.: Evolution of Complex Systems (Dt. Verlag d. Wiss., Berlin, 1989).
- [20] Feistel, R., Ebeling, W.: Deterministic and Stochastic Theory of Sustained Oscillations in Reacting Systems, *Physica* 93A (1978) 114.
- [21] Ferri, A.: In General Theory of High Speed Aerodynamics (Princeton University Press, Princeton, 1954) 583-668.
- [22] Fließbach, T.: Statistische Physik (Spektrum Akademischer Verlag, Berlin, 1995).
- [23] Frank, W.: Stationäre und instationäre Kondensationsvorgänge bei einer Prandtl-Meyer-Expansion, *Strömungsmechanik und Strömungsmaschinen* 25 (1978) 62.
- [24] Gehring, H., Klotz, K., Fornara, P., Kuhmann, K.: Anästhesie bei minimal-invasiven Eingriffen, *Anästh. Intensivmed.* 35 (1994) 229.
- [25] Geske, R.: Persönliche Mitteilung (1996).
- [26] Glaser, R.: Biophysik, (Gustav Fischer Verlag, Jena, 1986).
- [27] Greiner, W.: Thermodynamik und Statistik (Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/Main, 1988).
- [28] Fisher, M.E., *Physics* 3 (1967) 255.
- [29] Gutzow, I., Schmelzer, J.: The Vitreous State – Thermodynamics, Structure, Rheology and Crystallization (Springer, Berlin, 1995).
- [30] Haberland, H.: Clusters of Atoms and Molecules, Part I and II, (Springer, Berlin, 1994).
- [31] Haberland, H., Schindler, H.-G., Worsnop, D.R.: Mass Spectra of Negatively Charged Water and Ammonia Clusters, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88 (1984) 270.
- [32] Hagena, O.F.: Nucleation and Growth of Clusters in Expanding Nozzle Flows, *Surface Science* 106 (1981) 101.

- [33] Hagen, O.F.: Condensation in Free Jets: Comparison of Rare Gases and Metals, *Z.Phys.D-Atoms, Molecules and Clusters* 4 (1987) 291.
- [34] Honerkamp, J.: *Stochastische Dynamische Systeme* (VCH, Weinheim, 1990).
- [35] Kamp, H.D.: Lachgas - eine inerte Substanz? Refresher Course 20 (Aktuelles Wissen für Anästhesisten, Nürnberg, 1994).
- [36] Keizer, J.: *Statistical Thermodynamics of Nonequilibrium Processes* (Springer, Berlin, 1983).
- [37] Kiang, C. S., *Phys. Rev. Lett.* 24 (1970) 47.
- [38] Klimontovich, J.M.: *Statistical Physics* (Nauka, Moskau, 1982).
- [39] Kubo, R.: *Thermodynamics* (North-Holland, Amsterdam, 1968).
- [40] Labudde, D.: *Bindungsenergie von Clustern, Diplomarbeit* (Rostock, 1993).
- [41] Labudde, D., Geske, R.: Theoretische Überlegungen zur Anwendung von Kohlendioxid als Kontrastmittel, *Zeitschrift für Medizinische Physik* (im Druck)
- [42] Landau, L.D., Lifschitz, E.M.: *Lehrbuch der theoretischen Physik, Band 10: Physikalische Kinetik* (Akademie-Verlag, Berlin, 1983).
- [43] Landau, L.D., Lifschitz, E.M.: *Lehrbuch der theoretischen Physik, Band 6: Hydrodynamik* (Akademie-Verlag, Berlin, 1981).
- [44] Landau, L.D., Lifschitz, E.M.: *Lehrbuch der theoretischen Physik, Band 5 Statistische Physik* (Akademie-Verlag, Berlin, 1981).
- [45] Mahnke, R., Budde A.; Nukleation in idealen und van der Waals Gasen bei unterschiedlichen Randbedingungen, *Wiss. Z. Uni. Rostock* N38 (1989) 71 und N39 (1990) 111.
- [46] Mahnke, R., Budde, A.: Keimbildung in isothermen Systemen, *Wiss. Z. Uni Rostock*, N36 (1987) 50.
- [47] Mahnke, R.: *Nichtlineare Physik in Aufgaben* (Teubner, Stuttgart, 1994).
- [48] Mahnke, R., Labudde, D.: Nucleation under different boundary condition, *acta physica slovacica* 44 (1994) 275.
- [49] Mahnke, R.: *Zur Evolution in Nichtlinearen Dynamischen Systemen, Habilitation* (Rostock, 1990).
- [50] Metropolis, N. Rosenbluth, A.W., Rosenbluth, M.N., Teller, A.H., Teller, E.: Equation of State Calculations by Fast Computing Machines, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 1087.

- [51] Müller, I.: Grundzüge der Thermodynamik (Springer, Berlin, 1994).
- [52] Munding, G.: Numerische Simulation instationärer Lavaldüsenströmungen mit Energiezufuhr durch homogene Kondensation, Dissertation (Karlsruhe, 1994).
- [53] Nunn, J.F.: Carbon dioxide - Applied Respiratory Physiology (Butterworth & Co, London, 1977) 335.
- [54] Ohme, W.: Blutgase und Säure-Basen-Haushalt (Radiometer Deutschland GmbH, Düsseldorf, 1984)
- [55] Olson, T., Hamill, P.: J. Chem. Phys. 104 (1996) 210.
- [56] Oppo, G.L., Kapral, R.: Domain growth and nucleation in a discrete bistable system, Phys. Review A36 (1987) 5820.
- [57] Reif, F.: Fundamentals of Statistical and Thermal Physics (McGraw Hill Book Company, New York, 1965).
- [58] Schindler, T., Berg, C., Niedner-Schatteburg, G., Bonybey, V.E.: Solvation of hydrochloric acid in protonated water clusters, Chem. Phys. Lett. 229 (1994) 57.
- [59] Schmelzer, J.: Cluster growth and Ostwald ripening limited by heat conduction, Wiss. Z. Uni. Rostock N39 (1990) 103.
- [60] Schmelzer, J.: On the relation between adiabatic and isentropic condensation, Wiss. Z. Uni. Rostock N39 (1990) 161.
- [61] Schmelzer, J., Ulbricht, H.: Kinetik of first-order phase transition in adiabatic systems: J. of Colloid and Interface science 128 (1989) 104.
- [62] Schpolksi, E.W.: Atomphysik (Dt. Verlag d. Wiss., Berlin, 1985).
- [63] Schuh, F.T: Nebenwirkungen von Lachgas, Anaesthesist 24 (1975) 392.
- [64] Schwarz, W.: Das Ehrenfestsche Diffusionsmodell als eine Markovkette mit zwei Zuständen, MNU 46/8 (1993) 451.
- [65] Scoles, G.: Atomic and Molecular Beam Methods (New York, 1988).
- [66] Searcy, J.Q., Fenn, J.B.: Clustering of water on hydrated protons in a supersonic free jet expansion, J. Chem. Phys. 61 (1974) 582.
- [67] Sedney, R., in: Wegener, P.: Nonequilibrium Flows (Marcel Dekker, New York, 1970) 160.
- [68] Severinghaus, J.W.: The rate of uptake of nitrous oxide in man, J. Clin. Invest. 33 (1954) 1153.

- [69] Shi, Z., Ford, J.V., Wei, S., Castleman, A.W. Jr.: Water Clusters: Contributions of binding energy and entropy to stability, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 8009.
- [70] Slezov, V. V., Schmelzer, J., Tkatch, Ya. Y.: Number of clusters in nucleation growth processes, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 8340.
- [71] Slezov, V. V., Schmelzer, J.: Kinetics of Formation and Growth of a New Phase with a definite Stoichiometric, *J. Phys. Chem. Solids* 55 (1994) 243.
- [72] Slezov, V. V., Schmelzer, J.: Comments on Nucleation Theory, eingereicht bei *J. Phys. Chem. Solids*.
- [73] Stauffer, D.: Introduction into Percolation Theory (Taylor and Francis, London, 1985).
- [74] Tammeling, A.: Gooszeffus, J.: Physiologie der Atmung (Frankfurt/Main, 1984).
- [75] Vincenti, W., Kruger, C.: Introduction to Physical Gas Dynamics (Wiley, New York, 1965).
- [76] Volmer, M., Weber, A.: Keimbildung in übersättigten Gebilden, *Z. Phys. Chem.* 119 (1926) 277.
- [77] Wales, D.J.: Theoretical study of some small van der Waals complexes containing inert gas atoms, *Molekular Physics* 74 (1991) 1.
- [78] Wegener, P.P., Mack, L.M.: Condensation in Supersonic and Hypersonic Wind Tunnels (Academic Press, New York, 1958).
- [79] White, A.J., Young, B.J.: Time-Marching Method for the Prediction of Two-Dimensional, Unsteady Flows of Condensing Steam, *Journal of Propulsion and Power* 9 (1993) 579.
- [80] Wurst, H., Finsterer, U.: CO_2 -Emphysem bei laparoskopischer Chirurgie, *Anaesthetist* 43 (1994) 466.