

Zel'dovič, Ja. B.

ZUR THEORIE DER BILDUNG EINER NEUEN PHASE. DIE KAVITATION

Deutsche Vollübersetzung aus:

Žurnal eksperimental'noj i teoretičeskoj fiziki.  
Moskva, 12(1942), Nr 11 - 12, S. 525 - 538.

Russ.: **К ТЕОРИИ ОБРАЗОВАНИЯ НОВОЙ ФАЗЫ. КАВИТАЦИЯ**  
K teorii obrazovanija novoj fazy. Kavitacija.

Der kritische Keim der neuen Phase (Gibbs) stellt einen aktivierten Komplex (Übergangszustand) des Systems dar. Die Bewegung des Systems durch den Übergangszustand ist das Ergebnis der Fluktuation und besitzt den Charakter der Brownschen Bewegung entsprechend der Theorie von Kramers und im Gegensatz zur Trägheitsbewegung in Eyrings Theorie der chemischen Reaktionen. Die Beziehung zwischen der Geschwindigkeit (Wahrscheinlichkeit) des direkten und umgekehrten Prozesses - Keimbildung und -verminderung - wird bestimmt aus der Stationaritätsbedingung der Gleichgewichtsverteilung, was zu einer Gleichung vom Fourier-Fick-Typ (der Wärmeleitfähigkeit oder Diffusion) im Stab von veränderlichem Querschnitt oder im Strom mit veränderlicher Geschwindigkeit führt. Die Größe des Diffusionskoeffizienten ergibt sich aus dem Vergleich mit der makroskopischen Kinetik der Keimveränderung, die die Fluktuation unberücksichtigt läßt (vgl. die Einsteinische Anwendung des Stokes-Gesetzes auf die Diffusion). Berechnet wird die stationäre Geschwindigkeit der Keimbildung (Keimzahl pro Kubikzentimeter pro Sekunde bei jeweiliger Übersättigung).. Für die Kondensation des Dampfes unterscheiden sich diese Ergebnisse nicht von Vollmers Ergebnissen.

Bei der Kavitation einer Flüssigkeit mit geringem Dampfdruck wird die Geschwindigkeit der Keimbildung bei großem negativem Druck bestimmt durch die Viskosität der Flüssigkeit (und nicht durch ihre Verdampfungsgeschwindigkeit, wie Döring annimmt). Auf analoge Weise kann auch die Kristallisation einer verdünnten Lösung untersucht werden, wo die Geschwindigkeit der Keimbildung durch die Diffusion bestimmt wird. Aufgrund näherungsweise Lösung der instationären Gleichung wird die Abhängigkeit der Kavitationswahrscheinlichkeit von der Einwirkungsdauer des negativen Drucks (Flüssigkeitsbrechkraft) und dem Bereichsumfang untersucht, der anstelle des negativen Drucks auftritt. Schrittweise werden Anmerkungen zur Theorie der Heterophasenfluktuationen von Frenkel' gemacht.

§ 1. Die Kavitationserscheinung ist gegenwärtig vor allem hinsichtlich des Werkstoffbruchs und der Energieverluste, die in hydraulischen Maschinen, Schiffsschrauben und dgl. bei höheren Geschwindigkeiten auftreten, von großem technischen Interesse.

Die Untersuchung der Kavitation hat selbstverständlich mehrere Richtungen:

- a) in der Annahme, daß keine Kavitation vorkommt, die Bestimmung des Flüssigkeitgeschwindigkeitsfeldes und des Druckfeldes im untersuchten Aggregat, insbesondere die Bestimmung der erreichbaren negativen Drücke (Brechkräfte), ihrer Einwirkungszeit und der Abmessungen der Bereiche des negativen Drucks;
- b) Auffinden der Wahrscheinlichkeit des Flüssigkeitsbruchs, der Blasenbildung in der Flüssigkeit in Abhängigkeit von den in a) genannten Faktoren;
- c) Untersuchung des Einflusses der Blasenbildung auf die Flüssigkeitsströmung, insbesondere Bestimmung des Kapazitäts- und Energieverlusts, sowie Bestimmung des Schicksals der Blasen, ihrer Bewegung und Zerstörung bei höherem Druck;
- d) Untersuchung der physikalisch-chemischen Bedingungen in einer komprimierbaren Blase und Feststellung des Werkstoffzerstörungsmechanismus bei Kavitation.

Die Fragen a) und c) sind Probleme der reinen Hydrodynamik. Frage d) fällt eher in das Gebiet der physikalischen Chemie. In diesem Aufsatz erörtern wir jedoch nur die Frage b). Wir stellen sie als einen Einzelfall der allgemeinen Theorie der Entstehung einer neuen Phase.

§ 2. Unter einem Druck, der geringer ist als der Sättigungsdampfdruck, und darüberhinaus unter negativem Druck ist eine Flüssigkeit thermodynamisch instabil bezüglich Bildung einer Blase, die mit den Flüssigkeitsdämpfen gefüllt oder (bei negativem Druck) sogar leer ist. Un-

ter negativem Druck verhält sich eine Flüssigkeit völlig analog zu übersättigtem Dampf, der bezüglich Kondensatbildung instabil ist, oder zu einer unterkühlten Flüssigkeit, die bezüglich Kristallbildung instabil ist. Wie die Versuche aber zeigten, erweisen sich übersättigte Systeme unter reinen Bedingungen, wenn jene Phase fehlt, in der das System instabil ist (Blase, Kondensattropfen, Kristalle in den genannten Beispielen), als praktisch völlig stabil in ziemlich breiten Bereichen.

Die allgemeine Ursache für eine derartige Stabilität wurde erstmals von Willard Gibbs aufgezeigt [1] und in Zusammenhang gebracht mit der Oberflächenenergie an der Grenzfläche zwischen untersuchter Phase und der sich daraus bildenden neuen Phase. Die Oberflächenenergie ist besonders wesentlich für Partikel mit kleinen Abmessungen. Sie bedingen Verluste wegen des großen Aufwands zu ihrer Bildung. Von Gibbs stammt auch der Begriff "kritischer Keim", d.h. der Partikel der neuen Phase mit jener Abmessung, für die diese Bildungsarbeit maximal ist. Die Bedingung der maximalen Arbeit stimmt überein mit der Bedingung des (chemischen und mechanischen) Gleichgewichts zwischen dem kritischen Keim und dem ihn umgebenden übersättigten Medium. Dieses Gleichgewicht ist jedoch instabil. Zunehmende Abmessungen des Keims führen zu einem weiteren Keimwachstum, abnehmende zu seinem Zerfall. Die Bildung des kritischen Keims ist ein Maß für die Stabilität des übersättigten Zustands. Der übersättigte Zustand ist stabil gegenüber den Keimen der neuen Phase, die kleiner sind als der kritische Keim. Die Bildungskinetik von zwei Phasen aus einer Phase unter Bedingungen, wo ein stetiger Übergang ohne Bildung des kritischen Keims der neuen Phase möglich ist, wurde in der jüngst erschienenen Arbeit von O. Todes und dem Verfasser untersucht [2]. In diesem Fall hängt die Bildungszeit algebraisch und nicht exponentiell von der Übersättigung ab. Dies erlaubt keine Bestimmung der praktischen Stabilitätsgrenze. Bei Kavitation hat der kritische Keim die Bedeutung einer Blase, in der die Oberflächenspannung ganz genau den negativen Druck aufwiegt. Für Wasser bei Zimmertemperatur (Oberflächenspannung  $\sigma = 80$  dyn/cm) nehmen wir die Tabelle mit dem Radius ( $x$ ), dem Volumen ( $v$ ) und der Bildungsarbeit ( $A$ ) des kritischen Keimes in Abhängigkeit von der Größe des negativen Drucks. Der Radius errechnet sich nach der Formel  $p + 2\sigma/x = 0$ . Die Bildungsarbeit, genauer: der Teil davon, der nicht durch die Druckkräfte

kompensiert wird, ist gleich einem Drittel der Oberflächenenergie der Blase (Gibbs). Zum Vergleich zeigen wir, daß der Wert  $kT$ , der charakteristisch ist für die Energie des Wärmestroms, die Größenordnung  $4 \cdot 10^{-14}$  erg besitzt.

$p(\text{ata})$	$x(\text{cm})$	$V(\text{cm}^3)$	$A(\text{erg})$
-0,1	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-4}$
-10	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-14}$	$8 \cdot 10^{-9}$
-1000	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-20}$	$8 \cdot 10^{-13}$
-10000	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-23}$	$8 \cdot 10^{-14}$

Die Abmessungen der kritischen Blase sind den Molekülmassen ähnlich, ihre Bildungsarbeit dann der Wärmeenergie des Moleküls, wenn sich der negative Druck - mindestens um eine Einheit - der molekularen Bruchfestigkeit der Flüssigkeit annähert.

§ 3. Volmer [3] hat erstmals nach den Schlußfolgerungen gefragt, die sich aus Gibbs Ideen von der Bildungskinetik einer neuen Phase ergeben. Die wichtigste Schlußfolgerung besteht darin, daß die Wahrscheinlichkeit der Keimbildung von der Übersättigung als  $\exp(-A/kT)$  abhängt. Für die Dampfkondensation wählte Volmer als Multiplikator die Zahl der Molekülstöße des Dampfes (pro Zeit- und Volumeneinheit). In den späteren Arbeiten von Farkas [4], Becker und Döring [5] wurde die Abhandlung über die Bildung des kritischen Tropfens präzisiert, wobei eine ganze Reihe von Folgereaktionen untersucht wurde, die vom einzelnen Molekül über Komplexe aus 2, 3, 4, 5 ... Molekülen zum kritischen Keim führt. Neben der Molekülanlagerung wurde auch der umgekehrte Prozess des Komplexzerfalls untersucht, der von besonderer Bedeutung ist, solange das kritische Maß noch nicht erreicht ist. Es wurde eine spezielle Methode zum Auffinden einer stationären Lösung für das System der kinetischen Gleichungen entwickelt (Anzahl der Gleichungen gleich Anzahl der verschiedenen Komplexe, d.h. in der Größenordnung der Molekülzahl im kritischen Keim). Die Ergebnisse weichen nur gering von der einfachsten Volmerschen Annahme ab. Da der im Exponenten stehende Ausdruck noch längst nicht ausreichend genau bekannt ist, ist eine Präzisierung praktisch unreal.

Auf ähnliche Weise untersucht auch Döring<sup>1)</sup> die Kavitation unter der Annahme, die Abmessungen der Blase entsprachen (bis zum Erreichen der kritischen Bedingungen) in jedem Zeitpunkt der Bedingung des mechani-

---

<sup>1)</sup>Eine unveröffentlichte Arbeit, wie in Volmers Buch [3] dargelegt.

schen Gleichgewichts zwischen äußerem Druck, Oberflächenspannungskraft und Dampfdruck in der Blase. Somit wird vorausgesetzt, die Veränderung des Blasenvolumens werde bestimmt durch die Verdampfungskinetik der Flüssigkeit in den Blasen. Daneben ist physikalisch eindeutig, daß bei solchen negativen Drücken, bei denen es zur Kavitation kommt, der Dampfdruck in der Blase ( $p = 0,02$  atm für gesättigte Wasserdämpfe bei Zimmertemperatur) überhaupt keine Rolle spielt. Die Fluktationsfrequenz und Veränderungsgeschwindigkeit des Blasenvolumens werden in diesem Fall bestimmt durch die Viskosität der Flüssigkeit. Nachfolgend entwickeln wir eine allgemeine Methode zur Untersuchung des Übergangs durch den Zustand des kritischen Keims. Der Kern dieser Methode liegt darin, daß er nach makroskopischer Analyse (ohne Bezug auf Fluktuationen und molekularen Mechanismus) einen geschwindigkeitslimitierenden Vorgang erzeugt, egal ob Viskosität, Wärmeleitfähigkeit oder Diffusion.

§ 4. In Eyrings Theorie der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen [6] wird die Annahme gemacht, die Bewegung des Systems durch den Übergangszustand verlaufe nach den Gesetzen der klassischen Mechanik, und zwar ohne jegliche "Reibung". Insbesondere führe die Trägheitsbewegung zur Unabhängigkeit der Strömung von der Dauer des Übergangszustands in Reaktionsrichtung.

Neuerdings hat Kramers [7] eine Theorie des Übergangszustands (des aktivierten Komplexes) veröffentlicht. Sie befaßt sich mit Systemen, die während des gesamten Übergangs ungeordneten Außeneinwirkungen unterworfen sind, so daß die Bewegung den Charakter der Brownschen Partikelbewegung im Kräftefeld annimmt. Aufgrund der großen Allgemeinheit der Kramerschen Berechnungen und ihrer Kompliziertheit sowie zur Vollständigkeit des vorliegenden Aufsatzes geben wir eine vereinfachte Ableitung der Gleichung wieder<sup>2)</sup>. Wir orientieren uns dabei an den uns interessierenden Entstehungsvorgängen der neuen Phase.

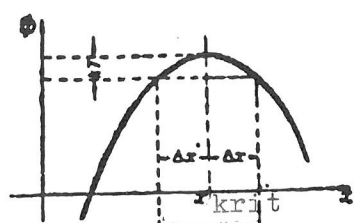
---

<sup>2)</sup> Unsere Berechnungen kommen der Diffusions-Abhandlung der chemischen Reaktion von Christansen [8] nahe.

Wir untersuchen ein System, in dem Keime der neuen Phase - z.B. Tröpfchen oder Bläschen - verschiedener Abmessungen vorkommen können. Trägt man die Keimmaße (seinen Radius, sein Volumen oder die Anzahl der Partikel) auf einer Achse auf, dann entspricht der Veränderung der Maße die Bewegung des Stroms auf dieser Achse. Wir tragen die freie Energie als Funktion der Koordinate auf und bestimmen die kritische Abmessung als diejenige Koordinate, die dem Maximum der freien Energie entspricht, und den kritischen Bereich als denjenigen Bereich, in dem der Wert der freien Energie um nicht mehr als den Wert  $kT$  vom Maximum abweicht (Abb. 1). Ganz einfach können wir die für uns interessante Bewegungsgleichung ableiten, wenn wir annehmen, die Bewegung auf der Achse  $x$  verlaufe in einzelnen Sprüngen in der Größenordnung  $\pm\lambda$  (Länge des Abstands). Die Häufigkeit der Sprünge wird bestimmt durch die Wahrscheinlichkeiten  $q_+$  und  $q_-$ , Sprünge nach rechts und nach links um den Abstand  $+\lambda$  oder  $-\lambda$  (Abb. 2).  $\lambda$  hat die Dimension der auf der  $x$ -Achse aufgetragenen Größe,  $q$  die Dimension der reziproken Zeit. In einigen Fällen hat  $\lambda$  eine völlig offensichtliche physikalische Bedeutung, deren Hinzunahme und Berechnung keine Schwierigkeiten macht. Bei der Tropfenbildung kann somit die Zahl der Moleküle im Tropfen nur um  $\pm 1$  variieren und das Volumen des Tropfens um  $\pm v_1$ , wobei  $v_1$  das Volumen eines einzigen Moleküls bezeichnet<sup>3)</sup>. Im Allgemeinfall - insbesondere bei der Bildung einer Blase in einer Flüssigkeit - bedeutet die Hinzunahme von  $\lambda$  eine Schematisierung des Vorgangs, auch wenn in zahlreichen Fällen sich die auf der Achse aufgetragene Variable tatsächlich kontinuierlich verändern kann, die Bewegung tatsächlich kontinuierlich ist. Die Bedeutung der Länge des Abstands (des Sprungs)  $\lambda$  ist in diesem Fall derjenige Abstand, auf dessen Länge im Durchschnitt ungeordnete Einwirkungen die Bewegungsgeschwindigkeit um einen Wert in der Größenordnung der Durchschnittsgeschwindigkeit verändern. Wenn  $\lambda$  im Vergleich zu den uns interessierenden Längen auf der Achse gering ist, dann verläuft der Übergang des kritischen Bereichs in vielen Sprüngen, und wir haben das, was Kramers den Fall der großen Viskosität nennt.

---

<sup>3)</sup> Man kann nachweisen, daß das Zusammenstoßen von zwei Komplexen miteinander, wobei sich die Anzahl der Moleküle sofort um mehrere Einheiten ändert, weit weniger wahrscheinlich ist und somit nicht untersucht zu werden braucht.



krit.  
Bereich

Abb. 1



Abb. 2

Wir stellen die Gleichung auf und nehmen dabei schematisch an, daß alle Keime diskret nach den Abmessungen verteilt sind und nach den Knotenpunkten auf der Achse, die im Abstand  $\lambda$  voneinander entfernt sind, und nummerieren die Knotenpunkte durch. Die Veränderung der Keimzahl  $Z(n)$  im  $n$ -ten Knotenpunkt kann man leicht durch die Wahrscheinlichkeiten des Übergangs ausdrücken:

$$\frac{\partial Z(n)}{\partial t} = -Z(n)[q_+(n) + q_-(n)] + Z(n-1)q_+(n-1) + Z(n+1)q_-(n+1). \quad (1)$$

Wir bezeichnen mit  $b(n)$  die Gleichgewichtszahl der Keime und können anhand des Prinzips vom Detailgleichgewicht die Beziehung zwischen den Wahrscheinlichkeiten der entgegengesetzten Übergänge aufstellen, z.B.  $n \rightarrow n+1$ , d.h.  $q_+(n)$  und  $n+1 \rightarrow n$ , d.h.  $q_-(n+1)$ :

$$\left. \begin{aligned} b(n)q_+(n) &= b(n+1)q_-(n+1), \\ b(n-1)q_+(n-1) &= b(n)q_-(n). \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Mit den Beziehungen (2) eliminieren wir aus der Gleichung (1) die Werte  $q_-$ . Den übrigbleibenden Wert  $q_x$  bezeichnen wir im weiteren Verlauf einfach als  $q$ , lassen also den Index weg.

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z(n)}{\partial t} &= q(n) \left[ -Z(n) + Z(n+1) \frac{b(n)}{b(n+1)} \right] + \\ &+ q(n-1) \left[ Z(n-1) - Z(n) \frac{b(n-1)}{b(n)} \right] = q(n)b(n) \left[ \frac{Z(n+1)}{b(n+1)} - \frac{Z(n)}{b(n)} \right] - \\ &- q(n-1)b(n-1) \left[ \frac{Z(n)}{b(n)} - \frac{Z(n-1)}{b(n-1)} \right]. \end{aligned} \quad (3)$$

Von der Untersuchung der Knotenpunkte gehen wir über zu kontinuierlichen Verteilung mit der Dichte  $Z(x)$ . Dabei ist  $Z(n) = \lambda Z(x)$ ;  $Z(n+1) = \lambda Z(x+\lambda)$  usw. (für die stetige Dichtefunktion neue Bezeichnungen einzuführen ist nicht zweckmäßig, da im weiteren Verlauf die Funktionen der Knotenpunkte  $Z(n)$ ,  $b(n)$  nicht mehr vorkommen werden). Wir nehmen  $\lambda$  als konstant an, entwickeln nach  $\lambda$  in Reihe, und indem wir uns durchgehend auf das erste nichtverschwindende Glied beschränken, nehmen wir die Funktionen  $Z$ ,  $b$ ,  $q$  als wenig über die Länge  $\lambda$  sich verändernd an, so daß  $Z' \approx \lambda Z'' \dots$ . Somit erhalten wir die Grundgleichung

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (q \lambda^2 b) \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{Z}{b} \right) = \frac{\partial}{\partial x} D b \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{Z}{b} \right). \quad (4)$$

Der Wert  $q \lambda^2 = D$  spielt die Rolle des Diffusionskoeffizienten; im Einzelfall, wo  $b = \text{const}$ , d.h. wo alle Punkte der Achse äquivalent sind, wie dies für die Bewegung der Partikel in einem Raum ohne Außenkräfte gilt, erhalten wir das Ficksche Gesetz:

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = D \frac{\partial^2 Z}{\partial x^2}. \quad (5)$$

Zentrale Aufgabe ist die Errechnung der Größe  $D$ .

Kramers drückt sie durch die durchschnittlichen Werte der auf das System wirkenden Kräfte, des Kräftequadrats, des Kräftekubus und derartige Ausdrücke aus. Eine praktische Berechnung ist somit äußerst kompliziert.

Wir gingen einen anderen Weg. Ähnlich dem beim Aufstellen von Gleichung (1) mit der Thermodynamik, wo wir eine Beziehung zwischen  $q_+$  und  $q_-$  herstellten, finden wir den absoluten Wert  $D$ , indem wir (5) der makroskopischen Veränderungsgeschwindigkeit im Sinne des allgemeinen Übereinstimmungsprinzips der theoretischen Physik gegenüberstellen.

Zum Anfangszeitpunkt enthalte das System eine bestimmte Anzahl  $N$  Keime genau gleicher Abmessungen. Die Verteilungsfunktion  $Z$  sei



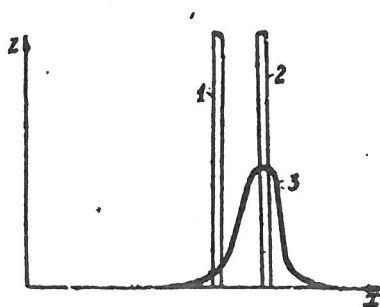


Abb. 3

überall gleich null mit Ausnahme eines bestimmten Punktes (Kurve 1 von Abb. 3). In der makroskopischen Theorie verändert sich jeder Keim zeitlich in völlig bestimmter Weise in Abhängigkeit von seinen Abmessungen und den äußeren Bedingungen.  $N$  Keime, die anfangs identisch waren, bleiben auch nach einem bestimmten Zeitraum  $t$  identisch. Die Kurve 1 verschiebt sich als gesamtes auf eine andere Stelle (Kurve 2), die der Veränderung der Keimabmessung nach der Kinetikgleichung in folgender Form entspricht:

$$\frac{dx}{dt} = w(x, T, \dots). \quad (6)$$

Darüberhinaus verwandelt sich in der genaueren Theorie, die die Fluktuation berücksichtigt und uns zu Gleichung (4) brachte, die in Kurve 1 dargestellte Verteilung über die Zeit  $t$  hinweg in die Verteilung nach Kurve 3. Aufgrund der Fluktuation werden die Keime, die ursprünglich sich nicht voneinander unterschieden, etwas verschieden; die Verteilung schwimmt. Neben der allgemeinen Zunahme von  $x$  erkennen wir im untersuchten Fall, bei der Betrachtung von Kurve 3, daß es in sehr geringem Umfang auch solche Keime gibt, die sich zufällig nach links bewegten und den Wert  $x$  verminderten. Die Anzahl derartiger Keime ist äußerst gering, aber in einigen Aufgaben - insbesondere in der Theorie über die Bildung einer neuen Phase - sind gerade diese Keime, die thermodynamisch ungünstige kritische Abmessungen erreichen, äußerst wesentlich. Hier jedoch beschränken wir uns auf die Aussage, daß sich das Schwerkraftzentrum der Verteilung von Kurve 3 ebenso verschöbe wie das Zentrum von Kurve 2 in Abb. 3. Anders gesagt, bei Berücksichtigung der Fluktuation muß die durchschnittliche Veränderungsgeschwindigkeit  $\bar{x}$  der makroskopisch errechneten Veränderungsgeschwindigkeit  $x$  entsprechen. Diese Aussage folgt aus der Schließbedingung zwischen unserer Theorie, die die Fluktuation berücksichtigt, und den gewöhnlichen Berechnungsmethoden, d.h.

aus dem Entsprechungsprinzip. Wir setzen nach (4) den Wert  $\bar{x}$  für die sich zeitlich verändernde Verteilung ein. Bei kleinen Zeiten sind die Veränderungen von  $x$  nicht groß, und die Gesamtzahl der Keime bleibt erhalten,  $M = \int Z dx = \text{const.}$  Nach der Definition (alle Integrale besitzen im gesamten Intervall die Definition  $x$ , z.B. von  $-\infty$  bis  $+\infty$ ) ist

$$\bar{x} = \frac{\int Z x dx}{\int Z dx} = \frac{1}{M} \int Z x dx, \quad (7)$$

woraus folgt:

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{M} \int Z x dx \right) = \frac{1}{M} \int \frac{\partial Z}{\partial t} x dx. \quad (8)$$

Wir setzen  $\partial Z / \partial t$  aus (4) ein und integrieren zwei Mal partiell

$$\begin{aligned} M \frac{d\bar{x}}{dt} &= \int \left[ \frac{\partial}{\partial x} D b \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{Z}{b} \right) \right] x dx = D b x \left. \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{Z}{b} \right) \right|_{-\infty}^{+\infty} - \int D b \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{Z}{b} \right) dx = \\ &= \left[ D b x \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{Z}{b} \right) - D Z \right]_{-\infty}^{+\infty} + \int \frac{Z}{b} \cdot \frac{d}{dx} (D b) dx. \end{aligned} \quad (9)$$

Für die Funktionen  $Z$ , die den untersuchten Verteilungen entsprechen (Abb. 3), verschwinden die in quadratischer Klammer stehenden Werte an beiden Grenzen. Im restlichen Integral ist  $Z$  nur in einem engen Intervall von null verschieden. Desweiteren kann man im Ausdruck

$\frac{d}{dx} D b$  die Abhängigkeit  $D$  von  $x$  vernachlässigen, verglichen mit der Abhängigkeit  $b$  von  $x$ , da  $b$  den Faktor  $\exp(-\Phi(x)/kT)$  enthält. Schließlich ermitteln wir:

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = D \frac{1}{b} \frac{d}{dx} b = D \cdot \frac{d \ln b}{dx} = - \frac{D}{kT} \frac{d\Phi}{dx}. \quad (10)$$

Mit (6) verglichen, erhalten wir den Ausdruck  $D$

$$D = \frac{kT w}{-d\Phi/dx}. \quad (11)$$

Dabei hat  $w$  immer ein zum Vorzeichen von  $d\Phi/dx$  entgegengesetztes Vorzeichen, so daß  $D$  immer positiv ist. Gleichung (11) stellt eine natürliche Verallgemeinerung des Ausdrucks dar, den erstmals Albert Einstein [9] für die Diffusion einer gelösten Substanz in einer Flüssigkeit ermittelt hat. In dem uns interessierenden Problem der Bildung einer neuen Phase besitzt  $\Phi(x)$  ein Maximum, dem ein äußerst spitzes Minimum  $b$  entspricht<sup>4)</sup>. Wir zerlegen  $\Phi$  in Reihe<sup>5)</sup> und ermitteln:

4) Im Punkt des Minimums  $b$  verschwinden  $w$  und  $\frac{d\Phi}{dx}$  gleichzeitig, während  $D$  überhaupt keine Veränderungen erfährt.

5) Angemerkt sei, daß  $d^2\Phi/dx^2 < 0$ .

$$b = b(x_{\text{krit.}}) \exp \left[ \left( - \frac{d^2\Phi}{dx^2} \right) \frac{(x - x_{\text{krit.}})^2}{2kT} \right]_{\text{krit.}} \quad (12)$$

Für Gleichung (4) kann man leicht eine stationäre Lösung angeben

$$0 = \frac{\partial Z}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D b \frac{\partial Z}{\partial x} \frac{Z}{b}; \quad D b \frac{\partial}{\partial x} \frac{Z}{b} = \text{const} = N, \quad (13)$$

$$\frac{Z}{b} = N \int \frac{dx}{D b} + \text{const.} \quad (14)$$

Die Werte der Konstanten in (14) ermitteln wir aus den Randbedingungen: verläuft der Übergang von links nach rechts, so besteht im Ausgangszustand bei  $x = 0$  oder  $x = -\infty$  (je nach der Definition von  $x$ ) völliges Gleichgewicht,  $Z/b = 1$ . Demgegenüber ist die Zahl der Keime, die größer sind als der kritische und weiter zunehmen, gering; besonders gering im Vergleich zu der sehr großen Gleichgewichtszahl größerer Keime, so daß bei  $x \rightarrow +\infty$   $Z/b \rightarrow 0$ . Wir erfüllen die Randbedingungen, indem wir annehmen:

$$\frac{Z}{b} = \int_x^{\infty} \frac{dx}{D b} + \int_{-\infty}^x \frac{dx}{D b} \quad (15)$$

Die subintegrale Funktion besitzt ein schroffes Maximum bei  $x = x_{\text{krit.}}$ . Über die Zerlegung (12) finden wir den Ausdruck der Diffusionsströmung, d.h. die Zahl  $N$  der Keime, die sich in der Zeiteinheit bilden. Hier bezeichnen wir als Keime nur jene Bildungen, die über dem kritischen Maß liegen und die mit einer Wahrscheinlichkeit, welche sich praktisch nicht von 1 unterscheidet, bis zu makroskopischen Maßen wachsen:

$$N = b(x_{\text{krit.}}) D \sqrt{- \frac{d^2\Phi}{dx^2} / kT}. \quad (16)$$

Bevor wir zur Erörterung der instationären Lösungen der Grundgleichung (4) übergehen, wenden wir die ermittelten Erkenntnisse auf das Kavitationsproblem an.

§ 5. Wir setzen  $\Phi$  für die Blase ein

$$\Phi = \delta s + p v = 4\pi x^2 \delta + \frac{4}{3} \pi x^3 p. \quad (17)$$

Wir nehmen  $d\Phi/dx = 0$  an und finden den oben genannten Ausdruck für die kritische Abmessung

$$8\pi x \delta + 4\pi x^2 p = 0; \quad x_{\text{krit.}} = - \frac{2\delta p}{p};$$

$$\Phi(x_{\text{krit.}}) = A = \frac{1}{3} 4\pi \delta^2 x_{\text{krit.}} = \frac{16\pi}{2} \frac{\delta^3}{p^2}; \quad \frac{d^2\Phi}{dx^2} = - 8\pi \delta. \quad (18)$$

Um den Ausdruck der Gleichgewichtszahl der Keime pro Volumeneinheit (Dimension  $b(x)dx - \text{cm}^{-3}$ , Dimension  $b(x)$ , wenn  $x$  als Radius definiert ist,  $-\text{cm}^{-2}$ ) einsetzen zu können, muß der Exponent  $\exp(-\Phi/kT)$ , wobei  $\Phi$  durch Gleichung (17) bestimmt ist, mit dem Wert der Dimension  $-\text{cm}^2$  multipliziert werden. Die genaue Berechnung des Präexponentialfaktors stellt ein gegenwärtig ungelöstes Problem der statistischen Mechanik dar. Aus den Vorstellungen der Dimension kann man  $1/d^2$  oder  $1/x^2$  annehmen, wobei  $d$  die lineare Abmessung des Flüssigkeitsmoleküls und  $x$  der Blasenradius ist. Bei der uns interessierenden Frage der Berechnung des kritischen (d.h. des minimalen) Wertes der Gleichgewichtskonzentration haben wir es mit einem Bereich zu tun, wo der im Exponenten stehende Faktor groß und eine genaue Berechnung des Präexponentialfaktors in Wirklichkeit überflüssig ist.

Der Wert des Präexponentialfaktors ist von äußerster Bedeutung in Ja. I. Frenkel's Theorie der Vorübergangszustände und heterophasigen Fluktuationen [10]. Einfache qualitative Argumente zeigen jedoch anscheinend die äußerst geringe Bedeutung der von ihm untersuchten Effekte. Die die Rolle der Heterophasen bezeichnende Größe wird durch das Integral

$$J = \int \alpha(x) b(x) dx, \quad (*)$$

dargestellt, wenn  $\alpha(x)$  Abhängigkeit der untersuchten Eigenschaft (z.B. des Gesamtvolumens) von der Koordinate  $x$  für einen einzelnen Keim der neuen Phase ist (am Beispiel  $\alpha = 4/3\pi x^3$  für eine Blase). Bis zum Punkt des Übergangs, solange die untersuchte Phase thermodynamisch stabil ist, konvergiert der Ausdruck  $J$  gegen unendlich. Nach dem Übergangspunkt divergiert das Integral. Der subintegrale Wert hat ein schroffes Minimum bei  $x = x_{\text{krit}}$ . Die Divergenz des Integrals hängt damit zusammen, daß in ihn die Bildung einer neuen Phase in makroskopischen Quantitäten eingeschlossen ist. Zur Untersuchung der Eigenschaften der übersättigten Phase muß man die Integration bei Erreichen der kritischen Abmessung abbrechen: nur die kleineren Bildungen kann man Fluktuation nennen; die größeren als die kritische Bildung sind fähig, zu Keimen der neuen Phase zu wachsen, die zu einem irreversiblen Phasenübergang führen. Bestimmen wir  $J$  auf diese Weise, sehen wir, daß dieser Wert bei Annäherung an die Gleichgewichtsbedingungen zweier Phasen schnell zunimmt und weiter zunimmt, nachdem die Gleichgewichtsbedingungen in der übersättigten Phase überschritten sind.

Experimentell steht fest, daß alle thermodynamischen Eigenschaften übersättigter Phasen (von übersättigtem Dampf, einer über den Siedepunkt überhitzten Flüssigkeit, einer unter den Schmelzpunkt unterkühlten Flüssigkeit) überhaupt nicht bedeutend sind, keine wesentlichen Abweichungen aufweisen, die auf größere heterophasige Fluktuationen hinweisen. A fortiori kann man hieraus um so mehr folgern, daß bis zum Übergangspunkt und in diesem Punkt selbst der Wert  $J$  vernachlässigbar gering ist.

Dem Schmelzen einer kristallinen Substanz gebührt besondere Bedeutung. Im gleichen Abstand vom Schmelzpunkt (aber von verschiedenen Seiten) sind die Eigenschaften eines Kristalls und einer Flüssigkeit bezüglich heterophasiger Fluktuationen und Übergangserscheinungen völlig symmetrisch. In beiden Fällen haben wir es mit ein und derselben Oberflächenspannung Flüssigkeit - Kristall zu tun, während die Verschiedenartigkeit der thermodynamischen Potentiale von Kristall und Flüssigkeit linear durch den Wert verlaufen, der bei Schmelztemperatur gleich null ist. Das experimentell festgestellte Fehlen von Heterophasenerscheinungen in einer Flüssigkeit bei Schmelztemperatur beweist, daß keine Vorschmelzerscheinungen (im Sinne Frenkel's) im Kristall vorkommen. Auf den ersten Blick widerspricht die Symmetrie der Übergangseigenschaften von Kristall und Flüssigkeit den allgemein bekannten Fakten: bekannt sind zahllose unterkühlte Flüssigkeiten, aber keine überhitzten Kristalle. Diese Asymmetrie hängt jedoch mit den Oberflächeneigenschaften der Grenze mit der gasförmigen Phase zusammen: das Schmelzen feuchtet die Kristalloberfläche an, was auf die asymmetrische Relation

$$\sigma_{\text{fest-gas}} > \sigma_{\text{flüs.-gas}} + \sigma_{\text{fest-flüssig}} \quad (**)$$

hinweist.

Aufgrund dieser Beziehung ist die Bildung eines Flüssigkeitsfilms an der freien Oberfläche thermodynamisch günstig, verläuft ohne Energiebarriere, ohne Verzögerung, bei Schmelztemperatur. Demgegenüber erforderte die Bildung eines festen Filmes an der Oberfläche Flüssigkeit - Gas einen Energieverlust von

$$\sigma_{\text{fest-gas}} - \sigma_{\text{fest-flüs.}} - \sigma_{\text{flüs.-gas}} > 2\sigma_{\text{fest-flüssig}} \quad (***)$$

(die Ungleichung geht aus der vorigen Formel (\*\*)) hervor). Volmer und Schmidt [11] gelang es tatsächlich, eine geringe Überhitzung von Quecksilberkristallen, die an der Oberfläche erwärmt wurden, zu beobachten. Die Verfasser bringen die Überhitzung mit dem unvollständigen Anfeuchten des Kristalls durch flüssiges Quecksilber in Zusammenhang; in diesem Fall wurde von ihnen ein endlicher Randwinkel von Quecksilbertropfen an der Oberfläche des festen Quecksilbers festgestellt. Haykin und Bénét [12] gelang es, beim Erhitzen eines Bleimonokristalls mit Strom und Abkühlen an der Oberfläche eine beträchtliche Überhitzung ohne Schmelzung des Kristallinnern zu beobachten.

Somit ist das Schmelzen einer kristallinen Substanz ohne Überhitzung ein Oberflächeneffekt. Die Vorschmelzerscheinungen hängen offensichtlich auch mit der Bildung flüssiger Filme an den Oberflächen der Kristalline zusammen, wenn nicht mit anderen außerhalb liegenden Gründen (z.B. Verunreinigungen), und haben keinen Bezug zu Frenkel's Theorie. Heterophasige Fluktuationen sind dort äußerst groß, wo der Unterschied zwischen zwei Phasen und ihre gegenseitige Oberflächenspannung gegen null geht, in der Nähe des kritischen Punktes, am Curie-Punkt. Der erste Fall ist allgemein bekannt, der zweite wurde bereits früher quantitativ in einer glänzenden Arbeit von Landau untersucht [13, 14].

Mir scheint auch, daß die Versuche prinzipiell irre gehen, eine Theorie des Schmelzens aus den Bedingungen zu konstruieren, der Elastizitätsmodul des Kristalls verschwände [17], oder aufgrund einer anderen Bedingung, die sich auf die Eigenschaften einer einzigen festen Phase bezieht. Der Schmelzpunkt wird bei jeweiligem Druck (oder die Schmelzlinie in der Ebene Druck - Temperatur) bestimmt durch die Bedingung des Überschneidens der Oberflächen des thermodynamischen Potentials der festen und flüssigen Phase, entspricht aber keinen Besonderheiten einer jeden Oberfläche, jeder Phase (im einzelnen betrachtet). Davon zeugt die Möglichkeit, daß sich der Schmelzpunkt durch die Veränderung der Eigenschaften einer einzigen flüssigen Phase, z.B. durch Verflüssigung einer Verunreinigung, verschiebt oder daß der Kristall unter Bedingungen überhitzt wird, die die Keimbildung der neuen Phase ausschließen.

Wir ermitteln die Größe  $D$  der Gleichungen (4) - (16) für den Fall der Kavitation. Wir untersuchen die Bewegung einer inkompressiblen Flüssigkeit, die bei Veränderung des Blasenradius entsteht, und setzen den Ausdruck für die Kapazität ein, die durch die Viskositätskräfte in der Zeiteinheit in Wärme verwandelt wird. Die Dissipationsenergie in der Volumen- und Zeiteinheit beträgt

$$\eta \left\{ 2 \left( \frac{\partial u_1}{\partial y_1} \right)^2 + \dots + \left( \frac{\partial u_3}{\partial y_1} + \frac{\partial u_1}{\partial y_3} \right)^2 + \dots \right\}, \quad (19)$$

wobei  $\eta$  die Flüssigkeitsviskosität,  $Y_1, Y_2, Y_3$  drei räumliche Koordinaten,  $n_1, n_2, n_3$  die Geschwindigkeitskomponenten der Flüssigkeit bezeichnen. An der Blase sind alle Ableitungen in (19) in der Größenordnung  $w/x$ , wobei  $w = dx/dt$ ,  $x$  Blasenradius ist. Schließlich ist das Volumenintegral aus Ausdruck (19) genau bis auf den numerischen Faktor der Größenordnung 1 gleich

$$H = \eta \frac{w^2}{x^2} x^3 = \eta w^2 x. \quad (20)$$

Wir gleichen die Streukapazität der Arbeit an, die in der Zeiteinheit durch die Kräfte der Oberflächenspannung und die äußeren, die Ausdehnung der Flüssigkeit hervorrufenden Kräfte durchgeführt wird und erhalten die Veränderungsgeschwindigkeit des Blasenradius:

$$H = -p \frac{d\sigma}{dt} - \frac{ds}{dt} = - \frac{d\Phi}{dx} \frac{dx}{dt} = - \frac{d\Phi}{dx} w, \quad (21)$$

$$w = \frac{dx}{dt} = - \frac{1}{\eta x} \frac{d\Phi}{dx} = - \frac{1}{\eta x} (8\pi x \sigma + 4\pi x^2 p). \quad (22)$$

Verglichen mit (11) ermitteln wir:

$$D = \frac{kT w}{-d\Phi/dx} = \frac{kT}{\eta x}. \quad (23)$$

Nach (16) erhalten wir schließlich den folgenden Ausdruck für die Zahl der Blasen, die sich in  $1 \text{ cm}^3$  in 1 sec bilden (wir wählten  $d^{-2}$  als Präexponenten im Ausdruck  $\sigma$ , und anstelle von  $x$  setzten wir den Ausdruck  $x_{\text{krit.}}$  in (20) ein)<sup>6)</sup>.

$$N = \frac{(-p)kT \exp\left(-\frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{p^2 kT}\right)}{\sigma_1 d^3} \left| \frac{\sigma}{kT} \right|. \quad (24)$$

<sup>6)</sup> Wir erinnern daran, daß  $p < 0$ .

Wir setzen für Wasser bei Zimmertemperatur die Zahlenwerte ein und erhalten ( $p$  in Atmosphären ausgedrückt)

$$\lg_{10} N = 6,1 \cdot 10^7 / p^2 + \lg_{10} (-p) + 15. \quad (25)$$

In der Annahme, daß  $N = 1 \text{ cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$  ist, erhalten wir

$$p = -1800 \text{ ата, } x_{\text{крит.}} = 8 \cdot 10^{-8}, D = 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек.} \quad (26)$$

und die Gleichgewichtszahl der Keime im Übergangsbereich (siehe Abb. 1)

$$b(x) \cdot \Delta x = \frac{b(x_{\text{крит.}})}{\int_{x_{\text{крит.}}}^x \frac{d^2 \Phi}{dz^2} \frac{1}{kT} dz} = 10^{-12} \text{ см}^{-1} \quad (27)$$

entsprechend der Größenordnung  $10^{-12}$  sec für die Verweilzeit des Keims im Übergangszustand. Die Berechnung wurde unter Annahme einer großen Viskosität durchgeführt.

Wir verifizieren die Erfüllung dieser Annahme für den Fall des Zerreißen von Wasser. Wir bilden den Ausdruck des Diffusionskoeffizienten durch den mittleren quadratischen Wert der (fluktuierenden) Geschwindigkeit:

$$D = \lambda \sqrt{\overline{w^2}}, \quad (28)$$

und diese bestimmen wir in kritischen Bereich aus dem Energiegleichverteilungsprinzip. Die kinetische Energie der Flüssigkeitsbewegung bei verändertem Blasenradius entspricht der angegebenen Masse in der Größenordnung  $\rho x^3$ , wobei  $\rho$  die Flüssigkeitsdichte bezeichnet.

$$m_{\text{сфл.}} \frac{\overline{w^2}}{2} = \rho x^3 \frac{w^2}{2} = \frac{kT}{2}. \quad (29)$$

Für Wasser [siehe die Werte in (26)] erhalten wir  $\sqrt{\overline{w^2}} \approx 10^4 \text{ cm/sec}$ ,  $\lambda = 5 \cdot 10^{-9}$ ,  $\Delta x = 10^{-8}$ , und somit noch anwendbare Berechnungen. Im entgegengesetzten Fall müßte man die allgemeine Theorie des aktivierten Komplexes anwenden, die die Trägheitsbewegung durch die Barriere mit der Durchschnittsgeschwindigkeit  $\sqrt{\overline{w^2}}$  voraussetzt, was zu folgenden Ausdrücken führt [anstelle der allgemeinen Formel (16) und des Ausdrucks für die Kavitation (24)]:

$$N = b(x_{\text{крит.}}) \sqrt{\overline{w^2}} = b(x_{\text{крит.}}) \sqrt{\frac{kT}{m_{\text{сфл.}}}} = \frac{\exp\left(-\frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{p^3 kT}\right)}{d^3} \sqrt{\frac{kT}{\rho x^3}}. \quad (30)$$



Für viskosere Flüssigkeiten und Glas ist die Annahme  $\lambda < \Delta r$ , welche (24) begründet, noch besser erfüllt als für Wasser.

Wir kehren zur Diskussion der für Wasser ermittelten Ergebnisse zurück.

Die Abhängigkeit  $p$  von der Wahl dieses oder jenes  $N$ , d.h. von der Dauer des Versuches, in dem wir die "Reißfestigkeit von Wasser" untersuchen, und des Volumens, das der Ausdehnung unterworfen ist, ist äußerst gering. Wählen wir  $N = 10^3$ , 1 und  $10^{-3}$ , erhalten wir in (25)  $p = 1\ 640, 1\ 800, 2\ 000$ . Die Abhängigkeit der Reißspannung von der Viskosität kann nur im Verglasungsbereich einer Flüssigkeit wesentlich werden, wo die Viskosität sehr groß ist (als Exponent von  $E/kT$ ) und sich mit der Temperatur stark ändert. Wir bestimmen die Festigkeitsgrenze als Ausdehnung, die dem bestimmten Wert  $N$  entspricht, und ermitteln

$$C_1 - \frac{C_2}{p^2 T} - \frac{E}{kT} = 0; p = \left( C_1 T + \frac{E}{kC_2} \right)^{-1/2}, \quad (31)$$

wobei  $C_1, C_2, C_3$  Konstanten sind.

Der von uns ermittelte Wert der Ausdehnung bis zum Zerreißen ist sehr groß. Versuche unter reinsten Bedingungen, unter Beachtung aller Vorsorglichkeiten, ergeben erheblich geringere Werte, obwohl sie qualitativ auch mit (25) - (26) übereinstimmen. So kam Meyer [15] bei Äthylester bis auf  $p = 170$  ata, während die Berechnung nach (24) - (25) ungefähr 250 ata ergibt. Im übrigen kann die Berechnung mit einem konstanten Wert der Oberflächenspannung (im Exponenten) die ermittelte kritische Blasenabmessung nur größenordnungsmäßig richtig ergeben. Bereits die experimentell unter reinen Bedingungen erreichten Werte für die Ausdehnungskräfte selbst zeigen, daß die Kavitation bei Schraubenpropellern, im Wasserstrahl in einem Venturi-Rohr, im Ultraschall und unter ähnlichen Bedingungen bei einer Ausdehnung, die einige zehn Atmosphären nicht überschreitet, mit dem Einfluß der früher unberücksichtigten Faktoren zusammenhängt. Den Einfluß suspendierter fester Partikel in allgemeiner Form zu berücksichtigen, erweist sich als nicht möglich, da in die Untersuchung Abmessung, Form, Anfeuchtungsbedingungen und derartige konkrete Eigenschaften eingehen.

Relativ leicht und ganzheitlich stellt sich in der entwickelten Theorie die Frage nach dem Einfluß oberflächenaktiver Substanzen auf die Kavitationsbedingungen. Die Reißdehnung hängt im wesentlichen von dem im Exponenten stehenden Ausdruck ab, so daß erwartet werden kann, daß beim Vorhandensein oberflächenaktiver Substanzen

$$-p \sim \sigma^2 \quad (32)$$

Aufgrund der geringen Gesamtoberfläche der Keime und wegen ihrer geringen Gleichgewichtszahl kann man eine sehr starke Wirkung der winzigen Spuren an oberflächenaktiven Substanzen erwarten, die man mit anderen Methoden nur sehr schwer feststellen kann. Für die starke Wirkung der Spuren ist die geringe Löslichkeit der aktiven Substanz von besonders großer Bedeutung, da bei der jeweiligen Volumenkonzentration die weniger lösliche Substanz sich vorzugsweise auf der Oberfläche konzentriert und dabei die Oberflächenspannung mindert. Beim Vorhandensein von Spuren einer oberflächenaktiven Substanz in einer Lösung und bei einer Ausdehnung, die zum Zerreißen einer reinen Flüssigkeit nicht ausreicht, kann die Diffusion der aktiven Substanz zur Blasenoberfläche geschwindigkeitsbestimmender Vorgang werden. Aus (23) und (26) geht hervor, daß die Geschwindigkeit zur Herstellung des mechanischen Gleichgewichts relativ groß ist. Bei der jeweiligen vollen Menge der aktiven Substanz  $m$  in der Oberflächenschicht der Blase beträgt ihre Konzentration pro Oberflächeneinheit  $c = m/4\pi x^2$ . Die Oberflächenspannung  $\sigma$  hängt von der Konzentration  $c$  ab (diese Abhängigkeit - die sogenannte Zustandsgleichung der adsorbierten Substanz - wurde vielfach untersucht):

$$\sigma = \sigma(c) = \sigma \left( \frac{m}{4\pi x^2} \right) \quad (33)$$

Bei der jeweiligen Menge an aktiver Substanz  $m$  wird die Blasenabmessung, die dem mechanischen Gleichgewicht entspricht (kritische Abmessung), bestimmt durch die Lösung von Gleichung

$$x = \frac{2\sigma}{-p} = \frac{2}{-p} \sigma \left( \frac{m}{4\pi x^2} \right) \quad (34)$$

Gleichung (23) hat entweder eine oder drei Lösungen für  $x$  bei jeweiligem  $m$  und  $p$ . Je nach der Zahl der Lösungen ändert sich das Aussehen der Oberfläche  $\Phi(m, x)$  und die Art der Lösung für die Diffusionsgleichung von Typ (4), die für den Fall der zwei Koordinaten  $m, x$  verallgemeinert ist. Beim heutigen Stand der experimentellen Erkenntnisse ist eine völlige Analyse all dieser Fragen jedoch verfrüht.

§ 6. Instationäre Lösungen der Gleichung für die Wahrscheinlichkeit der Keimbildung. Weiter oben suchten wir die stationäre Lösung der Hauptgleichung (4), die uns die Zahl der "lebensfähigen" (über der kritischen Abmessung liegenden) Keime lieferte, die sich unter konstanten Bedingungen pro Volumen- und Zeiteinheit bilden. Wie die Form von Lösung (15) darlegt, unterscheidet sich im stationären Zustand die Zahl der Keime mit unterkritischer Abmessung nicht von der Gleichgewichtszahl

$$z \cong b, x < x_{\text{krit.}}; z = 1/2 b, x = x_{\text{krit.}}; z \ll b, x > x_{\text{krit.}} \quad (35)$$

Die Feststellung dieses stationären Zustandes ist notwendige Bedingung für die Richtigkeit der ermittelten Zahl  $N$  [Formel (6)]. Wir klären die Frage über die *Z e i t* bis zur Einstellung des stationären Zustandes. Diese Frage entspricht folgendem Versuchsaufbau: durch die lange Verweildauer in einem Zustand, in dem keine Übersättigung vorliegt (oder sie so gering ist, so daß  $N$  äußerst gering ist), stellen wir den Gleichgewichtszustand  $Z = b_1(x)$ <sup>7)</sup> fest. Zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t = 0$  erzeugen (oder erhöhen) wir plötzlich die Übersättigung und beobachten weiter die Zahl der Keime, die sich im System bilden, als Funktion der Zeit. Der Kurvenverlauf ist in Abb. 4 dargestellt.

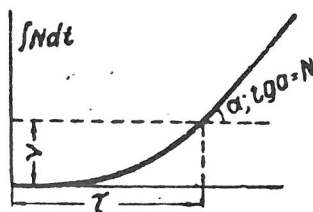


Abb. 4

Anfangs, solange die Verteilung bei  $x < x_{\text{krit.}}$  näher bei  $b_1$  als bei  $b$  liegt [vgl. (35)] ist offensichtlich die Zahl der Zentren, die sich in der Zeiteinheit bilden, wesentlich geringer als  $N_{\text{stat.}}$ . Wenn die Anfangsverteilung  $b_1$  von der stationären abweicht, ausgehend von einem bestimmten Wert  $x = x_1$ ,

$$b(x) - b_1(x) < b(x), x < x_1; b(x) \gg b_1(x), x > x_1. \quad (36)$$

<sup>7)</sup> Bei allen  $x_1$ , wenn keine Übersättigung vorliegt, nur bei  $x_1 < x_{\text{krit.}}$ , wenn eine geringe Übersättigung vorkommt.

wird in der instationären Lösung zum Hauptglied der Ausdruck

$$\exp [-(x-x_1)^2/4Dt].$$

Die Untersuchung der genauen Lösung, wie sie von Uhlenbeck und Ornstein [16] in einem Fall der Diffusion im Kräftefeld ermittelt wurde, zeigt, daß im Abschnitt  $x_1$  bis  $x_{\text{krit.}}$  die gesuchte instationäre Lösung eine annähernde Gestalt hat wie

$$Z(x, t) = Z_{\text{stat.}}(x) \cdot \exp [-(x-x_1)^2/4Dt]. \quad (37)$$

Der Wert  $Z_{\text{stat.}}(x)$  wurde bereits früher, Gleichung (15), angegeben. die Zeit  $\tau$  (Abb. 4) ist dabei in der Größenordnung

$$\tau \approx \frac{(x_{\text{krit.}} - x_1)^2}{4D}; \quad N = N_{\text{stat.}} e^{-\tau/t}. \quad (38)$$

Die Gesamtmenge der Keime, die sich in der Zeit  $\tau$  bilden, ist nicht größer als  $N_{\text{stat.}} \tau$ ; nach der Größenordnung (siehe Abb. 4) ist

$$v = N_{\text{stat.}} \tau = \frac{b(x_{\text{krit.}})D}{\Delta x} \frac{(x_{\text{krit.}} - x_1)^2}{4D} = b(x_{\text{krit.}}) \Delta x \left( \frac{x_{\text{krit.}} - x_1}{2\Delta x} \right)^2, \quad (39)$$

wobei  $\Delta x$  die Breite des kritischen Bereiches bezeichnet (vgl. Gleichung (27) und Abb. 1). Aus Formel (39) ist ersichtlich, daß die instationäre Berechnung keine Bedeutung haben kann für Christiansens Diffusionstheorie chemischer Reaktionen [8]. In der Theorie der chemischen Reaktionen interessiert uns die Veränderung der Molekülzahl, die mit der Gesamtzahl der reagierenden Moleküle vergleichbar ist. Demgegenüber entspricht die Zeit bis zum Erreichen der stationären Geschwindigkeit einer vernachlässigbaren Umwandlung und zwar jener Menge an Teilchen, die nicht viel größer ist als die Zahl von Teilchen im Übergangszustand. Im Vergleich zur Gesamtreaktionszeit ist diese Zeit sehr gering.

In der Theorie der Bildung einer neuen Phase, ergibt die Schätzung von (38) im Falle der Kavitation in reinem Wasser, zu der die Werte (25) - (27) gehören, eine sehr geringe Größe, in der Größenordnung von  $10^{-10}$  Sekunden. Die Diffusion der oberflächenaktiven Substanzen kann bei Verringerung der sich ausbildenden Ausdehnung  $\tau$  beträchtlich steigern. Die prinzipiell mögliche Rolle des instationären Teils der Kurve in Abb. 4 läßt sich in der Theorie der Bildung einer neuen Phase durch jenen Umstand erklären, daß in diesem Fall keine Gesamtzahl von Keimen angegeben ist, die sich bilden müssen. Im Gegensatz zur chemischen Reaktion, wo die Anzahl der ausreagierten Moleküle groß sein

muß, erreicht bei der Bildung einer neuen Phase ein einziger erfolgreich ausgebildeter Keim makroskopische Abmessungen und senkt die Sättigung des gesamten Systems. Der Terminus "erfolgreich" ist absichtlich, da der Ausdruck (37) gerade die Wahrscheinlichkeit des glücklichen Zufalls darstellt, bei dem in der Zeit  $t$  die zum Erreichen von  $x_{\text{krit.}}$  notwendige Anzahl an Fluktuation zustandekommt. Der natürliche Maßstab der Ordinatenachse von Abb. 4 beträgt in der Theorie der Bildung einer neuen Phase  $1/V$ , wobei  $V$  das Volumen des Systems ist. Der Wert  $\int N dt = 1/V$  entspricht der Bildung eines einzigen Keimes. Die Rolle des instationären Teils der Kurve wird bestimmt durch die Relation  $\nu$  und  $1/V$ .

In Wirklichkeit interessiert uns nicht die Keimbildung, auch wenn es die eines lebensfähigen (überkritischen) Keimes wäre, sondern die Bildung der makroskopischen Menge der neuen Phase, die die Übersättigung abnehmen läßt. Das Keimwachstum nach Überschreiten der Barriere bei  $x > x_{\text{krit.}}$  wird durch die Kinetikgleichung (6) bestimmt. Die Rolle der Fluktuationen ist in diesem Bereich vernachlässigbar klein. Ist ein bestimmter Wert  $x_2$  vorgegeben, den wir "groß", "makroskopisch" nennen, erhalten wir die Wachstumszeit

$$t_2 = \int_{x'_{\text{krit.}}}^{x'} \frac{dx}{w(x)} \quad (40)$$

Bei  $x' = x_{\text{krit.}}$ ,  $w(x') = 0$ , aber wir erhalten den bestimmten Wert  $t_2$ , indem an der unteren Grenze  $x' = x_{\text{krit.}} + \Delta x$  annehmen (rechter Rand des kritischen Bereichs). Der Vergleich von  $\tau$  und  $t_2$  ergibt das zweite Kriterium für die Wichtigkeit der instationären Lösung (das erste war die Beziehung  $\nu$  und  $1/V$ ). Wir verwenden die Verbindung  $w$  und  $D$  [Gleichung (11)] und ermitteln:

$$t_2 = \int_{x'}^{x_2} - \frac{kT dx}{D d\Phi/dx} \quad (41)$$

Da  $d\Phi/dx$  proportional zur Entfernung von der kritischen Abmessung wächst

$$\frac{d\Phi}{dx} = \frac{d^2\Phi}{dx^2} (x - x_{\text{krit.}}) = - \frac{kT}{(\Delta x)^2} (x - x_{\text{krit.}}) \quad (42)$$

(nach der Definition der Breite des kritischen Bereichs, vgl. Abb. 1), gilt mit logarithmischer Genauigkeit

$$t_2 = \frac{(\Delta x)^2}{D} \ln \frac{x_2}{\Delta x}, \quad (43)$$

woraus hervorgeht, daß  $t_2$  geringer sein kann als  $\tau$  der bestimmten Gleichung (38). In diesem Fall, wo gleichzeitig auch  $v > 1/V$ , führt die Untersuchung des instationären Vorgangs zu nichttrivialen Formeln für die Verminderung der Wahrscheinlichkeit der Bildung einer neuen Phase bei kurzfristiger Einwirkung von Übersättigung. Ein Einzelfall ist die Formel für die Zunahme des Werkstoffwiderstandes bei kurzfristiger Belastung, z.B.:

$$\frac{a}{p^2} + \frac{\tau}{t} = C \quad (44)$$

(a und C als Konstanten).

Abschließend hält es der Verfasser für seine Pflicht, I.I. Gurevic, O.M. Todes und D.A. Frank-Kameneckij seinen Dank für ihre wertvollen Hinweise bei der Beurteilung dieser Arbeit auszudrücken.

#### L i t e r a t u r

[1] Willard Gibbs. *Scientific Papers*, vol. I. — [2] Я. В. Зельдович и О. М. Тодес. ЖЭТФ, 10, 1441, 1940. — [3] M. Volmer und N. Weber. *ZS. f. phys. Chem.*, 119, 277, 1926; M. Volmer. *Kinetik der Phasenbildung*. Dresden. T. Steinkopf. 1939. — [4] L. Farkas. *ZS. f. phys. Chem.*, 125, 236, 1927. — [5] R. Becker und W. Döring. *Ann. d. Phys.*, 24, 719, 1935. — [6] См., например, H. Eyring. *J. Chem. Phys.*, 3, 107, 1935. — [7] H. A. Kramers. *Physica*, 7, 284, 1940. — [8] J. A. Christiansen und H. Kramers. *ZS. f. phys. Chem.*, 104, 451, 1923; *ZS. f. phys. Chem.* [B], 33, 145, 1936. — [9] A. Einstein. *ZS. f. Elektrochem.*, 14, 235, 1908. — [10] Я. И. Френкель. ЖЭТФ, 9, 199, 952, 1939. — [11] M. Volmer und O. Schmidt. *ZS. f. phys. Chem.* [B], 35, 467, 1937. — [12] С. Э. Хайкин и Н. П. Беме. ДАН СССР, 23, 31, 1939. — [13] Л. Д. Ландау. ЖЭТФ, 7, 1232, 1937. — [14] Л. Д. Ландау. ЖЭТФ, 7, 19, 1937. — [15] J. Meyer. *Abhandlungen d. D. Bunsen Ges.*, No. 6, 1911. — [16] G. E. Ornstein and L. S. Uhlenbeck. *Phys. Rev.*, 35, 823, 1930. — [17] M. Born. *J. Chem. Phys.*, 7, 591, 1939.

1.

Gibbs, Willard  
*Scientific papers*. Bd 1.

2.

Zel'dovič, Ja. B., Todes, O. M.: *Kinetika obrazovanija dvuchfaznych sistem vblizi kritičeskoj točki*.  
In: *Žurnal éksperimental'noj i teoretičeskoj fiziki*. Moskva, 10 (1940), Nr 12, S. 1441 - 1445.  
<Kinetik der Bildung eines zweiphasigen Systems am kritischen punkt; russ.>

3.

Volmer, M., Weber, A.: *Keimbildung in übersättigten Gebilden*.  
In: *Zeitschrift für physikalische Chemie*. Leipzig, 119 (1926), S. 277 - 301.

Volmer, Max

Kinetik der Phasenbildung.

Dresden/Leipzig: W. Steinkopf, 1939.

(Die chemische Reaktion. Bd 4)

4.

Parkas, L.: Keimbildungsgeschwindigkeit in übersättigten Dämpfen.

In: Zeitschrift für physikalische Chemie. Leipzig, 125 (1927),

S. 236 - 242.

5.

Becker, R., Döring, W.: Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen.

In: Annalen der Physik. Leipzig, F. 5, 24 (1935), S. 719 - 752.

6.

siehe z.B. Eyring, Henry: The activated complex in chemical reactions.

In: Journal of chemical physics. Lancaster, Pa., 3 (1935), S. 107

bis 115.

7.

Kramers, H.A.: Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions.

In: Physica. Amsterdam, 7 (1940), Nr 4, S. 284 - 304.

8.

Christiansen, J.A., Kramers, H.A.: Über die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen.

In: Zeitschrift für physikalische Chemie. Leipzig, 104 (1923),

S. 451 - 469.

Christiansen, J.A.: Über eine Erweiterung der Arrheniusschen Auffassung der chemischen Reaktion.

In: Zeitschrift für physikalische Chemie. Abt. B. Leipzig, 33 (1936),

S. 145 - 155.

9.

Einstein, A.: Elementare Theorie der Brownschen Bewegung.

In: Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie [vormals: Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie].

Weinheim, Bergst., 14 (1908), Nr 17, S. 235 - 239.

10.

Frenkel', Ja.I.: Statističeskaja teorija kondensacii (associacii) i polimerizacii.

In: Žurnal éksperimental'noj i teoretičeskoj fiziki. Moskva, 9 (1939), Nr 2, S. 199 - 207.

(Eine statistische Theorie der Kondensation (Assoziation) und Polymerisation; russ.)

Frenkel', Ja.I.: Obščaja teorija geterofaznych fluktuacij i predperechodnych javlenij.

In: Žurnal éksperimental'noj i teoretičeskoj fiziki. Moskva, 9 (1939), Nr 8, S. 952 - 962.

(Allgemeine Theorie der heterophasigen Fluktuationen und Übergangserscheinungen; russ.)

11.

Volmer, M., Schmidt, O.: Über den Schmelzvorgang.

In: Zeitschrift für physikalische Chemie. Abt. B., Leipzig, 35 (1937),

S. 467 - 480.

12.

Haykin, S.F., Bénet, N.P.: On the phenomenon of the overheating of a solid body.

In: doklady. Akademija nauk SSSR. Moskva, 23 (1939), Nr 1, s. 31 - 35.

13.

Landau, L.D.: Rassejanie rentgenovych lučej kristallami vblizi točki Kžuri.

In: Žurnal éksperimental'noj i teoretičeskoj fiziki. Moskva, 7 (1937), Nr 11, s. 1232 - 1241.

<Streuung der Röntgenstrahlen durch Kristalle am Curie-Punkt; russ.>

14.

Landau, L.D.: K teorii fazovych perechodov.

In: Žurnal éksperimental'noj i teoretičeskoj fiziki. Moskva, 7 (1937), Nr 1, s. 19 - 32.

<zur Theorie der Phasenübergänge; russ.>

15.

Meyer, Julius: Zur Kenntnis des negativen Druckes in Flüssigkeiten.

In: Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie. Berlin: 6 (1911).

16.

Ornstein, L.S., Uhlenbeck, G.E.: On the theory of the Brownian motion.

In: Physical review. New York, 36 (1930), s. 823 - 841.

17.

Born, Max: Thermodynamics of crystals and melting.

In: Journal of chemical physics. Lancaster, Pa., 7 (1939), s. 591 - 603.

Institut für chemische Physik  
der  
Akademie der Wissenschaften  
der UdSSR

Redaktionseingang:  
2. April 1941

Stuttgart, den 19. April 1983

übersetzt von

*Ottmar Pertschi*  
(Ottmar Pertschi)  
Dipl.-Übersetzer

Übersetzungsstelle  
der Universitätsbibliothek Stuttgart