

KfK 5275  
April 1994

**Eine theoretische Verbindung  
zwischen dem  
Formfaktorkonzept und der  
fraktalen Beschreibung  
irregulär strukturierter Partikel**

K.-H. Naumann, H. Bunz  
Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik

KfK 5275

**Eine theoretische Verbindung zwischen dem Formfaktorkonzept  
und der fraktalen Beschreibung irregulär strukturierter Partikel**

K.-H. Naumann und H. Bunz

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

**Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**ISSN 0303-4003**

Dem Leiter des Laboratoriums für Aerosolphysik und Filtertechnik,

Professor Wolfgang Schikarski,

aus Anlaß seines 65. Geburtstages gewidmet.

## **Zusammenfassung**

Gegenstand dieses Berichtes ist ein theoretisches Konzept, das eine vollständige Verbindung zwischen dem Formfaktorkonzept und der fraktalen Beschreibung irregulär geformter Partikel herstellt. Von zentraler Bedeutung ist dabei die näherungsweise Berücksichtigung hydrodynamischer Wechselwirkungen der Primärpartikel im Rahmen der Kirkwood-Riseman-Theorie und die damit verbundene Unterscheidung zwischen geometrischem und hydrodynamischem Radius der Agglomerate. Weiterhin wird auf eine differenzierte Behandlung des Dichteabfalls im Randbereich der Partikel Wert gelegt. Anhand von Konnektivitätsbetrachtungen wird gezeigt, daß Partikel mit sehr niedriger fraktaler Dimension (z.B. kettenförmige Spezies) gesondert betrachtet werden müssen.

## **A theoretical relation between the form factor concept and the fractal description of irregularly shaped particles**

### **Abstract**

This report describes a theoretical concept that establishes a complete link between the form factor characterization and the fractal description of irregularly shaped particles. Of central importance is the approximate consideration of hydrodynamic interactions between the primary particles within the framework of the Kirkwood-Riseman theory, resulting in a clear distinction between the geometric and the hydrodynamic radius of the agglomerates. Furthermore, special attention is given to the description of the density decay in the outer regions of the particles. Using connectivity arguments it is shown that the case of particles with very low fractal dimension (e.g. chainlike species) requires a specific treatment.

# INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	1
2. Theorie	1
2.1 Definition der Formfaktoren	1
2.2 Der effektive geometrische Radius	2
2.3 Der mobilitätsäquivalente Radius	3
2.4 Der aerodynamische Radius	6
2.5 Die Formfaktoren für fraktale Partikel	7
3. Bestimmung struktureller Parameter fester Aerosolpartikel aus Meßwerten äquivalenter Radien und Formfaktoren	8
3.1 Zur Methode	8
3.2 Unterschiede im Verhalten fraktaler und poröser Partikel	9
3.3 Resultate	10
3.4 Vergleich berechneter und empirisch bestimmter Koagulationsformfaktoren	10
4. Partikelwachstum und fraktale Struktur	11
5. Der Spezialfall $D=1$ (kettenförmige Partikel)	12
5.1 Mobilitätsäquivalenter Radius und dynamischer Formfaktor	12
5.2 Der aerodynamische Radius kettenförmiger Agglomerate	17
6. Zusammenfassung	18
7. Literatur	19

## 1. EINLEITUNG

Feste Aerosolpartikel besitzen häufig eine komplexe, scheinbar irreguläre Struktur [1-3]. Ihr dynamisches Verhalten ist daher durch Modelle, die von idealen, ja teilweise idealisierten Eigenschaften wie zum Beispiel Kugelform mit homogener Massenverteilung ausgehen, nicht zu beschreiben. Diesem Problem kann man auf empirischem Wege durch die Einführung verschiedener Arten von Formfaktoren oder äquivalenter Radien begegnen [2, 4], die das betrachtete System in einen effektiven, pseudo-idealen Zustand transformieren. Der formalen Einfachheit dieses Konzeptes stehen jedoch gravierende Nachteile entgegen. So sind Formfaktorbestimmungen nicht nur experimentell anspruchsvoll, sondern auch äußerst aufwendig, da sie bei korrekter Vorgehensweise für unterschiedliche Teilprozesse wie Diffusion oder Koagulation sowie für jede Partikelgrößenklasse gesondert vorgenommen werden müssen. Trotz dieser Schwierigkeiten existiert in der Literatur ein umfangreiches Datenmaterial.

Seit einiger Zeit weiß man aber, daß die räumliche Struktur fester Partikel sehr häufig durch Selbstähnlichkeit über viele Größenbereiche gekennzeichnet ist [1, 5-15]. Somit kommt der Hausdorff-Dimension ("fraktalen" Dimension) [16] eine zentrale Bedeutung bei der geometrischen und aerodynamischen Charakterisierung von Feststoffpartikeln zu. Im Gegensatz zu konventionellen Betrachtungsweisen impliziert die fraktale Geometrie Irregularität der Form als Normalfall und Idealität als spezielle Situation. Es ist daher wünschenswert, eine theoretisch fundierte Verbindung zwischen der fraktalen Beschreibung und dem Formfaktorkonzept herzustellen. Dies würde es erlauben, die in der Literatur dokumentierten Formfaktormessungen hinsichtlich physikalisch relevanter Strukturparameter zu analysieren und damit die Modellierung der Dynamik von Feststoffaerosolen auf eine wesentlich verbesserte Grundlage zu stellen.

## 2. THEORIE

### 2.1 Definition der Formfaktoren

In den allermeisten Fällen werden der dynamische Formfaktor  $\kappa$  und der Koagulationsformfaktor  $f_c$  benutzt, um die für kugelförmige Teilchen hergeleiteten dynamischen Gleichungen auch auf irregulär geformte Spezies anwenden zu können. Sie sind gemäß

$$\kappa = \frac{r_{me} C(r_m)}{r_m C(r_{me})} = \frac{r_m^2 C(r_m) \rho}{r_{ae}^2 C(r_{ae}) \rho_0} \quad (1)$$

und

$$f_c(r_{m,1}, r_{m,2}) = \frac{R_1 + R_2}{r_{m,1} + r_{m,2}} \quad (2)$$

definiert [2, 4].  $R$ ,  $r_m$ ,  $r_{me}$  und  $r_{ae}$  stehen hier für den (effektiven) geometrischen, den massenäquivalenten, den mobilitätsäquivalenten und den aerodynamischen Partikelradius,  $C(r)$  für die Gleitkorrekturfunktion sowie  $\rho$  bzw.  $\rho_0$  für Partikel- und Referenzdichte. Besitzen  $\rho$  und  $\rho_0$  den gleichen Wert, so ist  $r_{ae}$  mit dem Stokeschen Radius  $r_{st}$  identisch.



Gleichung (2) setzt voraus, daß  $f_c$  die Bedeutung eines rein geometrischen Korrekturfaktors besitzt. Hydrodynamische, elektrostatische oder van der Waals-Wechselwirkungen zwischen Partikeln, die ebenfalls die Koagulationsrate beeinflussen können, müssen also entweder vernachlässigbar sein oder *explizit* im Formalismus berücksichtigt werden. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, daß die Anwendbarkeit von  $f_c$  nicht nur auf Brownsche Koagulation beschränkt bleibt, sondern - zumindest näherungsweise - auch für Gravitationskoagulation, turbulente Koagulation oder Koagulation unter dem Einfluß von Scherkräften gegeben ist.

## 2.2 Der effektive geometrische Radius

Zur Herleitung einer Beziehung für den effektiven geometrischen Radius fraktaler Agglomerate der Hausdorff-Dimension  $D$  ist es zweckmäßig, sich der radialen Paarverteilungsfunktion  $g(r)=(D/3)r^{D-3}$  der Primärpartikel zu bedienen. Diese stellt ein Maß für die bedingte Wahrscheinlichkeit dar, sowohl im Partikelschwerpunkt wie auch im Abstand  $r$  davon ein Monomeres vorzufinden. Mit der Einführung des (unseres Wissens) in der Literatur bislang nicht dokumentierten Vorfaktors  $D/3$  wird berücksichtigt, daß  $g(r)$  für  $r \rightarrow 0$  nur dann den Wert 1 annehmen kann, wenn  $D=3$  (homogene Raumerfüllung)<sup>1</sup>. Wenn  $D=2$ , so kann nur noch eine Flächenprojektion vollständig ausgefüllt sein, und folglich ist  $g(r, r \rightarrow 0)=2/3$ .

Setzt man voraus, daß die Dichte fraktaler Partikel ebenso wie im Falle kompakter kugelförmiger Spezies an der Stelle  $r=R$  sprunghaft auf den Wert 0 abfällt (stufenförmiger Cutoff) und keine Richtungsabhängigkeit aufweist, so ist ihre Masse  $m$  durch die Beziehung

$$m(R^*) = \frac{4\pi\rho}{f} R_0^3 \int_0^{R^*} g(r^*) r^{*2} dr^* \quad (3)$$

gegeben.  $R_0$  repräsentiert den (mittleren) Radius der Primärpartikel, und die reduzierten Größen  $r^*$  und  $R^*$  sind gemäß  $r^*=r/R_0$  bzw.  $R^*=R/R_0$  definiert. Der Füllfaktor  $f$  stellt eine Korrektur der Materialdichte dar, die der Tatsache Rechnung trägt, daß die Monomeren selbst in einer dichtesten Kugelpackung maximal ca. 74% des zur Verfügung stehenden Volumens ausfüllen können.

Die Masse eines kompakten Partikels mit dem Radius  $r_m$  ist

$$m(r_m) = \frac{4\pi}{3} \rho r_m^3 \quad (4)$$

Aus der Definition des massenäquivalenten Radius folgt  $m(r_m)=m(R)=m$ , woraus sich nach nach Ausführung der Integration folgende Beziehung zwischen  $r_m$  und dem (effektiven) geometrischen Radius  $R$  ergibt:

---

<sup>1</sup> Streng genommen geht  $g(r)$  gegen  $D/3$ , wenn  $r \rightarrow 2R_0$ . Wenn man voraussetzt, daß die Primärpartikel nicht überlappen können (keine Sintereffekte), dann ist  $g(r)=0$  für  $r < 2R_0$ . Dieser Umstand ist aber außer bei Clustern, die aus wenigen Monomereinheiten bestehen, numerisch bedeutungslos und wird deshalb im folgenden zunächst vernachlässigt.

$$R_{step} = R_0 \left[ f \left( \frac{r_m}{R_0} \right)^3 \right]^{\frac{1}{D}} \quad (5)$$

Ein entsprechender Ausdruck wurde auf anderem Wege bereits von Schmidt-Ott [7] erhalten. Im Gegensatz zur hier gegebenen Herleitung läßt seine Argumentation jedoch nicht erkennen, daß diese Formel streng nur für stufenförmigen Cutoff gültig ist.

Experimentelle wie auch Computersimulationsuntersuchungen zeigen, daß die Dichte fraktaler Partikel in den äußersten Bereichen schneller als mit  $r^{D-3}$  abfällt [17-19]. Dies legt die Verwendung eines exponentiellen Cutoffs als Alternative zur Stufenfunktion nahe [20, 21].

Die Partikelmasse ergibt sich dann zu

$$m(\lambda^*) = \frac{4\pi\rho}{f} R_0^3 \int_0^\infty g(r^*) \exp\left(-\frac{r^*}{\lambda^*}\right) r^{*2} dr^* \quad (6)$$

mit  $\lambda^* = \lambda/R_0$ . Der Wert des Skalenparameters  $\lambda$  ist durch die Bedingung  $m(\lambda) = m(r_m) = m$  eindeutig festgelegt. Da die Exponentialfunktion den Integranden rasch genug zum Verschwinden bringt, kann die obere Integrationsgrenze zu  $\infty$  gewählt werden. In diesem Falle existiert eine geschlossene analytische Lösung für das Integral, und als Beziehung zwischen  $\lambda$  und dem massenäquivalenten Radius erhalten wir

$$\lambda = R_0 \left[ \frac{f}{\Gamma(D+1)} \left( \frac{r_m}{R_0} \right)^3 \right]^{\frac{1}{D}} \quad (7)$$

( $\Gamma$ : Gammafunktion).  $\lambda$  besitzt die Dimension einer Länge und kann näherungsweise als Maß für den effektiven geometrischen Radius verwendet werden. Ein Vergleich mit dem für stufenförmigen Cutoff erhaltenen Ausdruck legt nahe, daß

$$R_{exp} = \lambda [\Gamma(D+1)]^{\frac{1}{D}} \quad (8)$$

womit in beiden betrachteten Fällen der gleiche Wert für  $R$  resultieren würde. Dies erscheint als die einfachste und zugleich auch plausibelste Annahme angesichts der Tatsache, daß für Aggregate mit exponentiell nach außen hin abfallender Dichteverteilung die Definition eines geometrischen Radius schon rein anschaulich stets mit einer gewissen Willkür behaftet ist.

### 2.3 Der mobilitätsäquivalente Radius

Mit Ausnahme des Falles dichtest gepackter Agglomerate wird sich der mobilitätsäquivalente Radius  $r_{me}$  fraktaler Partikel vom mittleren geometrischen Radius  $R$  mehr oder weniger unterscheiden (siehe z.B. [22]). Der Grund dafür liegt im Auftreten hydrodynamischer Wechsel-

wirkungen zwischen den Primärpartikeln, die sich in einer Verminderung der auf die Partikel wirkenden Reibungskräfte und damit in einer Vergrößerung des translatorischen Diffusionskoeffizienten auswirken [23]. Eine rigorose analytische Behandlung dieses Effektes ist nur für aus wenigen Monomeren bestehende Cluster mit wohldefinierter Struktur möglich [23]. Für größere Partikel ist es sinnvoll, auf statistisch-mechanische Methoden zurückzugreifen, die keine über die Kenntnis der Monomerenpaarverteilungsfunktion  $g(r)$  hinausgehenden Strukturinformationen erfordern. Für den Kontinuumsbereich ( $Kn_0=l/R_0 \rightarrow 0$ ;  $l$ : mittlere freie Weglänge der Trägergasmoleküle) bietet sich hierzu mit der ursprünglich zur Beschreibung des hydrodynamischen Verhaltens von gelösten Polymermolekülen entwickelten Kirkwood-Riseman-Theorie [24, 25] ein in guter Näherung gültiges leistungsfähiges Konzept an. Ausgehend davon lassen sich dann - in Analogie zu Dahnekes Vorgehensweise für kompakte nichtsphärische Partikel [24-29] - Beziehungen herleiten, die im Übergangsbereich und im Bereich der freien Moleküle Gültigkeit besitzen.

Nach Kirkwood und Riseman gilt für den translatorischen Diffusionskoeffizienten  $D_{ae}$  eines aus  $N$  Monomeren bestehenden Agglomerates:

$$D_{ae} = kTB(R_0) \left[ \frac{1}{N} + \left\langle \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle \right] \quad (9)$$

Dabei stehen  $B(R_0)$  für die Mobilität der ungebundenen Primärpartikel,  $k$  für die Boltzmann-Konstante,  $T$  für die absolute Temperatur und  $r_{ij}$  für den Abstand der Monomeren  $i$  und  $j$ . Mit der Annahme Stokesschen Fließverhaltens in einem Trägermedium der Viskosität  $\eta$  ergibt sich

$$D_{ae} = \frac{kT}{6\pi\eta R_0} \left[ \frac{1}{N} + \left\langle \frac{R_0}{r_{ij}} \right\rangle \right] \quad (10)$$

Durch Vergleich mit der wohlbekanntem Stokesschen Beziehung

$$D_{ae} = \frac{kT}{6\pi\eta r_{me}} \quad (11)$$

erhält man für den mobilitätsäquivalenten Radius

$$\frac{1}{r_{me}} = \frac{1}{NR_0} + \left\langle \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle \quad (12)$$

Der Mittelwert des inversen Abstandes der Primärpartikel läßt sich unschwer berechnen, wenn der geometrische Radius  $R$  des betrachteten Aggregates groß genug ist, um Randeffekte bei der Integration der radialen Paarverteilungsfunktion vernachlässigen zu können. Im Falle eines stufenförmigen Cutoffs ergibt sich ( $D > 1$ )

$$\left\langle \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle_{step} = \frac{\int_0^R g(r) r dr}{\int_0^R g(r) r^2 dr} = \frac{\int_0^R r^{D-2} dr}{\int_0^R r^{D-1} dr} = \frac{D}{D-1} \frac{1}{R_{step}} \quad (13)$$

Mit Ausnahme der Fälle sehr kleiner Cluster oder sehr niedriger fraktaler Dimensionen ( $D < 1.5$ ) kann  $(NR_0)^{-1}$  gegen  $\langle r_{ij}^{-1} \rangle$  vernachlässigt werden. Das Resultat ist

$$r_{me}^{step} = \frac{D-1}{D} R_{step} \quad (14)$$

Ein unter ähnlichen Annahmen hergeleiteter, jedoch (irrtümlich) um einen Faktor 2 zu groß erhaltener Ausdruck wurde von Hess et. al [30] angegeben. In Übereinstimmung mit Computersimulationsergebnissen [31] sagt diese Beziehung ein Abnehmen von  $r_{me}/R$  mit kleiner werdender fraktaler Dimension voraus. Im Grenzfall dichtest gepackter Agglomerate ( $D=3$ ,  $f=1.35$ ) erwartet man jedoch  $r_{me}=R=1.35^{1/3}r_m \sim 1.11r_m$ . Um auch diese Bedingung zu erfüllen, muß ein Korrekturfaktor  $3/2$  eingeführt werden. Ersetzt man schließlich noch  $R$  durch  $r_m$ , so ergibt sich

$$r_{me}^{step} = \frac{3}{2} \frac{D-1}{D} R_0 \left[ f \left( \frac{r_m}{R_0} \right)^3 \right]^{\frac{1}{D}} \quad (15)$$

Die entsprechende Rechnung für exponentielle Cutoff-Bedingungen führt zu dem Ergebnis

$$r_{me}^{exp} = (D-1) \lambda = (D-1) R_0 \left[ \frac{f}{\Gamma(D+1)} \left( \frac{r_m}{R_0} \right)^3 \right]^{\frac{1}{D}} \quad (16)$$

Betrachtet man auch hier den Grenzfall ( $D=3$ ,  $f=1.35$ ), so findet man  $r_{me} \approx 1.1R$ . Zwar widerspricht das geringfügig der Forderung  $r_{me} \leq R$ . Da jedoch einerseits, wie bereits erwähnt, für Partikel mit exponentiell abfallender Dichte ein geometrischer Radius nicht streng definiert werden kann und andererseits die Abweichung vom erwarteten Verhalten relativ klein ist, wird an dieser Stelle auf eine empirische Korrektur verzichtet.

Das Verhältnis der bei konstanter Partikelmasse für stufenförmigen und exponentiellen Cutoff erhaltenen mobilitätsäquivalenten Radien beträgt

$$\frac{r_{me}^{step}}{r_{me}^{exp}} = \frac{3}{2} \frac{[\Gamma(D+1)]^{1/D}}{D} \quad (17)$$

Es nimmt mit kleiner werdender fraktaler Dimension zu, ist jedoch unabhängig von der Partikelmasse sowie von der Größe der Primärpartikel.

Wenn die mittlere freie Weglänge der Trägergasmoleküle sich der Größenordnung von  $R$  annähert, verliert Gleichung (10) ihre Gültigkeit. Der korrekte Übergang vom Kontinuumsbereich in das Regime der freien Moleküle kann jedoch durch die Einführung eines Korrekturfaktors der Form

$$C(r_{eff}) = 1 + A \frac{l}{r_{eff}} + Q \frac{l}{r_{eff}} \exp\left(-b \frac{r_{eff}}{l}\right) \quad (18)$$

gewährleistet werden. A, Q und b sind Konstanten, deren Wert empirisch bestimmt werden muß. Millikans Experimente [32] ergaben  $A=1.234$ ,  $Q=0.414$  und  $b=0.876$  für Öltröpfchen in Luft. Diese Parametrisierung von Gleichung (18) wird üblicherweise auch für andere Materialien verwendet. Nach Dahneke [24-29] sollte der in (18) verwendete effektive Partikelradius  $r_{eff}$  so gewählt werden, daß die Beziehung den Grenzfall  $Kn=l/r_{eff} \rightarrow \infty$  richtig beschreibt. Für Agglomerate mit kugelsymmetrischer Form liegt es nahe,  $r_{eff}$  mit  $r_{me}$  zu identifizieren. Der translatorische Diffusionskoeffizient ergibt sich damit zu

$$D_{ae} = \frac{kT}{6\pi\eta r_{me}} C(r_{me}) \quad (19)$$

Da  $C(r_{me})$  nur für kleine Radien wesentlich von 1 abweicht und  $r_{me}$  bei fraktalen Partikeln mit steigender Masse wesentlich rascher zunimmt als bei kompakten Spezies, ist hier die Genauigkeit der Parametrisierung von (18) weniger kritisch.

#### 2.4 Der aerodynamische Radius

Der aerodynamische Radius eines irregulär geformten Agglomerates ist definiert als der Radius, den ein kompaktes kugelförmiges Referenzpartikel der Dichte  $\rho_0$  (üblicherweise Latexkugeln) aufweisen müßte, um die gleiche finale Sinkgeschwindigkeit  $v_\infty$  zu erreichen.

$$\frac{4\pi\rho r_m^3 g C(r_{me})}{18\pi\eta r_{me}} = v_\infty = \frac{4\pi\rho_0 r_{ae}^2 g C(r_{ae})}{18\pi\eta} \quad (20)$$

Für  $r_{ae}$  erhält man damit

$$r_{ae} = \left[ \frac{\rho r_m^3 C(r_{me})}{\rho_0 r_{me} C(r_{ae})} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (21)$$

und nach Substitution von  $r_{me}$  durch  $r_m$  schließlich für stufenförmigen Cutoff

$$r_{ae}^{step} \sqrt{C(r_{ae}^{step})} = \sqrt{\frac{2D}{3(D-1)} \frac{\rho C(r_m^{step})}{\rho_0}} R_0^{\frac{3-D}{2D}} f^{-\frac{1}{2D}} r_m^{\frac{3}{2}(1-\frac{1}{D})} \quad (22)$$

sowie

$$r_{ae}^{\exp} \sqrt{C(r_{ae}^{\exp})} = \sqrt{\frac{[\Gamma(D+1)]^{1/D} \rho C(r_{me}^{\exp})}{D-1} R_0^{\frac{3-D}{2D}} f^{-\frac{1}{2D}} r_m^{\frac{3}{2}(1-\frac{1}{D})}} \quad (23)$$

für exponentiellen Cutoff. Beide Beziehungen sind implizit in  $r_{ae}$  und können im allgemeinen nur numerisch gelöst werden.

### 2.5 Die Formfaktoren für fraktale Partikel

Nachdem die Ausdrücke für die äquivalenten Radien fraktaler Partikel zur Verfügung stehen, ist es nunmehr leicht, die entsprechenden Beziehungen für den dynamischen Formfaktor  $\kappa$  und den Koagulationsformfaktor  $f_c$  hinzuschreiben. Durch Substitution von  $r_{me}$  bzw.  $r_{ae}$  und  $R$  in den Definitionsgleichungen ergibt sich  $\kappa$  für stufenförmigen Cutoff zu

$$\kappa_{step} = \frac{3}{2} \frac{D-1}{D} \frac{C(r_m)}{C(r_{me}^{step})} R_0^{\frac{D-3}{D}} f^{\frac{1}{D}} r_m^{\frac{3-D}{D}} \quad (24)$$

bzw. für exponentiellen Cutoff zu

$$\kappa_{exp} = \frac{D-1}{[\Gamma(D+1)]^{1/D}} \frac{C(r_m)}{C(r_{me}^{exp})} R_0^{\frac{D-3}{D}} f^{\frac{1}{D}} r_m^{\frac{3-D}{D}} \quad (25)$$

sowie  $f_c$  in beiden Fällen zu

$$f_c(r_{m,1}, r_{m,2}) = R_0^{\frac{D-3}{D}} f^{\frac{1}{D}} \frac{r_{m,1}^{\frac{3}{D}} + r_{m,2}^{\frac{3}{D}}}{r_{m,1} + r_{m,2}} \quad (26)$$

Die Unabhängigkeit des Koagulationsformfaktors von den Cutoff-Bedingungen resultiert aus der Tatsache, daß der effektive geometrische Radius für beide hier diskutierten Fälle als gleich angenommen wurde.

In der Literatur wurde verschiedentlich die Frage diskutiert, ob  $\kappa$  und  $f_c$  den gleichen Wert besitzen können [33, 34]. Die oben hergeleiteten Beziehungen belegen eindeutig, daß dies im allgemeinen nicht der Fall sein wird. Sind die beiden kollidierenden Partikel von ähnlicher Größe ( $r_{m,1} \approx r_{m,2}$ ) oder ist eines wesentlich größer als das andere ( $r_{m,1} \gg r_{m,2}$ ), so hängt das Verhältnis  $\kappa/f_c$  nur noch schwach vom Radius eines der Stoßpartner ab, und wir erhalten

$$\frac{\kappa_{step}}{f_c} = \frac{3}{2} \frac{C(r_{m,1})}{C(r_{me,1}^{step})} \frac{D-1}{D} \quad (27)$$

für stufenförmigen Cutoff bzw.

$$\frac{\kappa_{exp}}{f_c} = \frac{C(r_{m,1})}{C(r_{me,1}^{exp})} \frac{D-1}{[\Gamma(D+1)]^{1/D}} \quad (28)$$

für exponentiellen Cutoff.

Der numerische Wert dieser Ausdrücke ist im wesentlichen durch  $D$  und nur in geringem Ausmaß (über  $C(r_{me,1})$ ) durch  $R_0$  und  $f$  bestimmt. Für größere Partikel ist der Quotient der Gleitkorrekturterme sogar völlig vernachlässigbar. In diesem Falle ist  $\kappa/f_c$  gleich dem Verhältnis aus mobilitätsäquivalentem und effektivem geometrischem Radius und repräsentiert damit genau den Effekt der Kirkwood-Riseman-Theorie im Rahmen des hier vorgestellten Formalismus.

### 3. BESTIMMUNG STRUKTURELLER PARAMETER FESTER AEROSOLPARTIKEL AUS MESSWERTEN ÄQUIVALENTER RADII UND FORMFAKTOREN

#### 3.1 Zur Methode

Mit den im vorigen Abschnitt hergeleiteten Gleichungen für  $R$ ,  $r_{me}$  und  $r_{ae}$  bereitet es keine Schwierigkeiten mehr, alle Beziehungen der effektiven Radien untereinander und zur Partikelmasse  $m$  sowohl für stufenförmigen als auch für exponentiellen Cutoff in Termen von  $D$ ,  $R_0$  und  $f$  anzugeben. Damit ist es nunmehr möglich, letztere aus Tabellierungen experimentell bestimmter Formfaktoren oder äquivalenter Radien zu ermitteln.

Subst.	Beziehung	D	$d_0=2R_0$ [nm]		Quelle	
			Exptl.	Step Cutoff Exp.		
PtO <sub>2</sub>	$d_{me}-d_m$	1.80±0.05		17	14	Zeller [33]
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	$d_{ae}-m$	1.77±0.07	34	36	31	van de Vate et al. [3]
CuO	$d_{ae}-m$	1.82±0.05	25	24	20	van de Vate et al. [3]
UO <sub>2</sub>	$d_{ae}-d_m$	1.92±0.08		46	40	Zeller [33]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$d_{me}-m$	2.74±0.04	45	(45)	-	Walkenhorst, Coenen [35]

Tabelle 1: Aus Formfaktormessungen bestimmte fraktale Dimensionen  $D$  und mittlere Primärpartikeldurchmesser  $d_0$  für einige Metalloxydaerosole

Die auftretenden Beziehungen lassen sich stets auf die Form  $y=A(R_0,f,D)x^{f(D)}$  bringen, wobei  $y$  gegebenenfalls Beiträge von Gleitkorrekturtermen enthalten kann. Trägt man also  $\log(y)$  gegen  $\log(x)$  auf, so können  $F$  (und damit  $D$ ) aus der Steigung der Ausgleichsgeraden sowie  $A$  aus deren Achsenabschnitt bestimmt werden. Bei bekanntem  $D$  liefert die Analyse von  $A(R_0,f,D)$  in Abhängigkeit vom gewählten Cutoff-Modell Rückschlüsse auf die Größe des mittleren Radius  $R_0$  der Primärpartikel und auf den Wert des Füllfaktors  $f$  (siehe Tabelle 1). In Fällen, wo zusätzlich ein experimenteller Wert für  $R_0$  vorliegt, stellt der Vergleich mit dem so berechneten einen sehr empfindlichen Test hinsichtlich Konsistenz und Leistungsfähigkeit der Theorie dar.

Ein Problem, das sich der eindeutigen Bestimmung des Primärpartikelradius aus äquivalenten Radien oder Formfaktoren zunächst entgegenzustellen scheint, besteht darin, daß  $A(R_0,f,D)$  nur den Wert des Produktes  $R_0^{D-3}f$  oder einer Potenz desselben liefert, nicht aber  $R_0$  und  $f$  unabhängig voneinander. Jedoch zeigt sich, daß für Partikel, deren Hausdorff-Dimension wesentlich niedriger als 3 ist (z.B.  $\text{PtO}_2$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{UO}_2$ ; im folgenden vereinfacht als "fraktale Partikel" bezeichnet), mit  $f > 1.4$  meist zu große  $R_0$  erhalten werden. Andererseits stellt  $f=1.4$  aber auch eine untere Grenze für den Wert des Füllfaktors dar, da dies bereits nahezu der Raumerfüllung einer dichtesten Kugelpackung entspricht. Ein kleinerer Wert wäre nur durch sehr willkürliche Annahmen über die Größenverteilung der Primärpartikel oder im Falle eines zumindest partiellen Verschmelzens der Monomereinheiten zu rechtfertigen. Letzteres ist jedoch bei nicht zu hohen Umgebungstemperaturen unter Wachstumsbedingungen, die zu niedrigen fraktalen Dimensionen führen (z.B. diffusionslimitiertes oder chemisch kontrolliertes Wachstum [36]), nicht zu erwarten. Für fraktale Partikel kann daher für  $f$  substanzunabhängig ein konstanter Wert von 1.4 angenommen werden, womit bei gegebenem  $A$  auch  $R_0$  eindeutig festgelegt ist.

Manchmal ergibt die Analyse trotz des Vorliegens von sehr locker strukturierten Aggregaten eine fraktale Dimension  $D \approx 3$  (z.B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , einige Rußsorten). Solche Partikel, im weiteren "porös" genannt, zeichnen sich durch einen großen Füllfaktor aus ( $f=340$  im Falle von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Die äquivalenten Radien und Formfaktoren poröser Partikel hängen nur in geringem Maße oder überhaupt nicht vom Radius der Monomeren ab, so daß hier  $R_0$  aus diesen Daten nicht zugänglich ist. Zur Ermittlung des Füllfaktors  $f$  sind dann allein die für stufenförmigen Cutoff gültigen Beziehungen zu verwenden, da die Annahme einer nach außen exponentiell abfallenden Dichteverteilung bei porösen Materialien physikalisch nicht sinnvoll ist.

### *3.2 Unterschiede im Verhalten fraktaler und poröser Partikel*

Die Frage, ob ein untersuchtes Aerosol aus fraktalen oder aus porösen Partikeln besteht, läßt sich leicht anhand der Größenabhängigkeit des dynamischen Formfaktors beantworten. Die im Abschnitt 2.4 hergeleiteten Beziehungen lassen unabhängig von der Wahl des Cutoff-Modells für fraktale Spezies ein monoton ansteigendes  $\kappa$  mit zunehmendem massenäquivalenten Radius erwarten, während im Falle poröser Partikel  $\kappa$  zunächst monoton abfallen und schließlich für große Radien gegen einen konstanten Wert konvergieren sollte. Diese Vorhersage befindet sich in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden.

Prinzipiell könnte man sich auch eine Situation vorstellen, in der Partikel sowohl durch eine niedrige Hausdorff-Dimension als auch durch einen großen Wert des Füllfaktors zu charakterisieren wären. In diesem Falle würde der dynamische Formfaktor ein Minimum durchlaufen. Ein derartiges Verhalten ist jedoch bisher (unseres Wissens) in der Literatur nicht dokumentiert. Demnach scheint es keine Entstehungsbedingungen oder Wachstumsmechanismen für Aerosole zu geben, die zur Ausbildung "porös-fraktaler" Strukturen führen.



### 3.3 Resultate

Die Hausdorff-Dimension jener in Tabelle 1 aufgeführten Aerosole, deren Partikel eine fraktale Struktur besitzen, ist in allen Fällen kleiner als 2. Diese Aerosole sind somit sämtlich optisch transparent<sup>2</sup>, und auch ihre dynamischen Eigenschaften unterscheiden sich sehr wesentlich von denen kompakter Spezies [37-42]. Die gefundenen D-Werte reichen von 1.77 - 1.92, weichen also kaum voneinander ab. Das legt den Gedanken nahe, daß die wesentlichen Mechanismen, die die Ausbildung der Partikelstruktur kontrolliert haben, von ähnlicher Natur und weitgehend unabhängig von substanzspezifischen Eigenschaften waren. Dieser Aspekt wird im Abschnitt 4 noch einmal aufgegriffen werden.

Die ermittelten Primärpartikelradien liegen in einer physikalisch vernünftigen Größenordnung. Für exponentiellen Cutoff findet man stets etwas kleinere Werte als für stufenförmigen; dieser Unterschied wäre bei höheren Hausdorff-Dimensionen ausgeprägter. In den Fällen, wo experimentell direkt bestimmte mittlere Primärpartikelradien bekannt sind, ergibt sich für beide Cutoffmodelle eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit diesen Daten. Eine Aussage dazu, welche Beschreibung des Cutoffs der Realität näher kommt, kann an dieser Stelle noch nicht getroffen werden. Jedoch ergibt sich allein aus der Tatsache, daß  $R_0$  mit solcher Genauigkeit aus Formfaktormessungen bestimmt werden kann, ein überzeugenden Konsistenzbeweis für die Theorie und damit zugleich eine Bestätigung der Annahme, daß fraktale Partikel Selbstähnlichkeit über mehrere Größenklassen hinweg bis fast hin zu der der Monomeren aufzuweisen vermögen.

Für  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  liefert die Auswertung der in Ref. [35] publizierten Daten eine fraktale Dimension  $D=2.74$ . Dieser Wert weicht nur geringfügig vom Idealfall  $D=3$  ab, so daß die radiale Dichteverteilung in den Partikeln als nahezu konstant angesehen werden kann. Sie besitzen eine poröse Struktur, weshalb der Primärpartikelradius  $R_0$  aus Formfaktormessungen nicht zu ermitteln ist.

### 3.4 Vergleich berechneter und empirisch bestimmter Koagulationsformfaktoren

Die direkte experimentelle Bestimmung von Koagulationsformfaktoren irregulär geformter Partikel ist außerordentlich schwierig. Im Rahmen seiner Untersuchungen an  $\text{PtO}_2$  und  $\text{UO}_2$  bediente sich Zeller [33] deshalb einer indirekten Methode. Dabei werden mit Hilfe eines Aerosolcodes unter Berücksichtigung der Meßergebnisse für den dynamische Formfaktor  $\kappa$  Partikelgrößenverteilungen berechnet und mit experimentell erhaltenen verglichen. Der Koagulationsformfaktor  $f_c$  wird solange variiert, bis optimale Übereinstimmung erreicht ist.

Leider liefert dieses Verfahren nur einen über alle Partikelgrößen gemittelten Wert für  $f_c$ , der zudem mit einer großen Unsicherheit behaftet ist. Dennoch ist ein Vergleich der Resultate Zellers mit nach dem hier entwickelten Formalismus berechneten Koagulationsformfaktoren von Interesse. In der Tabelle 2 sind Zellers empirisch ermittelte Daten den berechneten für das Verhältnis der Mittelwerte von  $\kappa$  und  $f_c$  gegenübergestellt. Es herrscht Übereinstimmung innerhalb der Meßgenauigkeit.

---

<sup>2</sup>Projeziert man Partikel mit einer fraktalen Dimension  $D < 2$  auf eine Ebene ( $D=2$ ), so kann diese Projektion nicht mehr flächendeckend sein. Die Partikel sind also für Licht mehr oder weniger durchlässig.

Substanz	$\langle \kappa \rangle / \langle f_c \rangle$		
	Zeller	Step Cutoff Exp.	
PtO <sub>2</sub>	1.0±0.3	1.04	0.93
UO <sub>2</sub>	0.7±0.3	0.94	0.87

Tabelle 2: Vergleich theoretisch berechneter und empirisch ermittelter Werte für das Verhältnis des mittleren dynamischen zum mittleren Koagulationsformfaktor

Im Rahmen ihrer Untersuchungen zum Verhalten von nuklearen Aerosolen im geschlossenen System fanden Jordan et al. [2], daß die experimentellen Ergebnisse für UO<sub>2</sub>-Aerosole durch Modellrechnungen dann optimal reproduziert werden konnten, wenn (über alle Größenklassen gemittelte) Werte von 3.5 für  $\langle \kappa \rangle$  und 8.2 für  $\langle f_c \rangle$  verwendet wurden. Daraus ergibt sich ein Verhältnis  $\langle \kappa \rangle / \langle f_c \rangle = 0.43$ . Mit dem aus Zellers Daten für UO<sub>2</sub> ermittelten Wert von  $D=1.92$  erhält man für stufenförmigen Cutoff unter Vernachlässigung der Gleitkorrekturterme die Abschätzung  $\langle \kappa / f_c \rangle = 0.72$ , bei Annahme exponentiellen Cutoffs findet man entsprechend  $\langle \kappa / f_c \rangle = 0.66$ .

#### 4. PARTIKELWACHSTUM UND FRAKTALE STRUKTUR

Die Aerosolerzeugung erfolgte in den hier betrachteten Fällen durch Verdampfen eines Pellets in einem Lichtbogen (UO<sub>2</sub>), durch elektrisches Erhitzen eines Metalldrahtes (PtO<sub>2</sub>) bzw. mit Hilfe der Exploding-Wire-Technik (U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Diesen Verfahren ist gemeinsam, daß sich durch Kondensation aus einer Metalloxid-Dampfphase heraus kompakte Primärpartikel bilden, die anschließend zu größeren Verbänden koagulieren können.

Das einfachste verfügbare Modell zur theoretischen Beschreibung eines solchen Prozesses ist das der diffusionslimitierten Cluster-Cluster-Aggregation [36]. Dabei wird davon ausgegangen, daß zunächst aus den Primärpartikeln kleine Cluster entstehen, die dann im nächsten Schritt durch ausschließlich diffusionslimitierte Koagulation (Haftfaktor = 1) untereinander zu größeren zusammenwachsen. Nach Durchlaufen einer Vielzahl solcher Wachstumsschritte bilden sich schließlich auch große Partikel. Es ist anschaulich klar, daß durch solche ständige Wiederholung eines Elementarprozesses über verschiedene Längenskalen hinweg letztlich selbstähnliche Strukturen entstehen müssen. Aus Computersimulationsuntersuchungen ergibt sich die fraktale Dimension der nach diesem Wachstumsmodell entstehenden Aggregate zu  $D=1.8$  [36]. Mit Ausnahme von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stimmt dieser Wert ausgezeichnet mit den hier ermittelten Hausdorff-Dimensionen der Metalloxidpartikel überein.

Aber selbst für Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verändert sich die Situation, wenn man Partikel betrachtet, deren aerodynamischer Radius kleiner als 0.5µm ist. Zwar existieren für diesen Größenbereich in der Literatur keine tabellierten Daten. Jedoch folgt aus einer in Ref. [43] veröffentlichten graphischen Korrelation von  $r_{ae}$  mit der Anzahl  $N$  der Monomereinheiten, daß hier fraktale Aggregate vorliegen, deren Hausdorff-Dimension deutlich kleiner als 2 ist. Damit ähnelt ihre Struktur (zumindest in einem statistischen Sinne) der der anderen in Tabelle 1 aufgeführten Metalloxide und kann ebenfalls durch das Modell diffusionslimitierter Cluster-Cluster-Aggregation nachgebildet werden.

Vergleichbare Herstellungsbedingungen führten also im Falle der hier betrachteten fünf Metalloxydaerosole zu ähnlichen Partikelstrukturen, obwohl sich die Substanzen sowohl in ihren chemischen wie auch in ihren Materialeigenschaften (Dichte, Primärpartikelradius, van der Waals-Wechselwirkung etc.) wesentlich unterscheiden. Nun kann aus der guten Übereinstimmung ihrer fraktalen Dimension mit der durch Computereperimente erzeugter Modellpartikel noch keinesfalls zwingend geschlossen werden, daß diffusionslimitierte Cluster-Cluster-Aggregation unter Vernachlässigung jedweder substanzspezifischer Merkmale eine realistische Beschreibung tatsächlich ablaufender Wachstumsprozesse darstellt. Jedoch werden die für die *Strukturbildung* relevanten Mechanismen durch dieses Modell bereits recht gut erfaßt.

Daß die statische Struktur komplexer Systeme auch unter sehr vereinfachenden Annahmen über die Wechselwirkung der Elementarbausteine untereinander mitunter noch korrekt reproduziert werden kann, ist aus der statistisch mechanischen Theorie der kondensierten Materie her wohlbekannt [44,45]. So unterscheidet sich die Nahordnung der Atome in Edelgasflüssigkeiten im statistischen Mittel kaum von der eines Systems harter Kugeln, obwohl bei letzterem die Anziehungskräfte zwischen den Teilchen vernachlässigt werden. Hingegen reagieren beispielsweise die von dynamischen Korrelationen abhängigen Transporteigenschaften von Flüssigkeiten wie Diffusionskoeffizient, Viskosität oder Wärmeleitfähigkeit wesentlich empfindlicher auf Änderungen der Wechselwirkungspotentiale. Entsprechend ist ein signifikanter Einfluß der Materialeigenschaften auf die *Dynamik* der Partikelwachstumsprozesse zu erwarten.

Ein wesentlicher Aspekt, der bislang noch weitgehend ungeklärt ist, betrifft die mechanische Stabilität von Partikeln mit niedriger fraktaler Dimension [46]. Überschreiten diese beim Wachstum eine kritische Größe, so kann ihre Struktur von sich aus oder im Zuge von Koagulationsprozessen kollabieren, was zwangsläufig mit einer Erhöhung des Wertes von  $D$  verbunden ist. Möglicherweise laufen solche Prozesse bei der Generation von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit der Exploding-Wire-Technik ab, wenn hinreichend hohe Konzentrationen an luftgetragener Masse realisiert werden. Da sich jedoch viele Feststoffaerosole durch eine einheitliche Hausdorff-Dimension charakterisieren lassen, scheint aber die kritische Größe unter gängigen technisch kontrollierten Aerosolerzeugungsbedingungen nur selten erreicht zu werden. Zwar können bei hinreichend hohen Temperaturen Sinterungsprozesse eintreten, jedoch scheinen diese den Wert von  $D$  kaum zu beeinflussen [47], solange extreme Bedingungen vermieden werden. Zur Beurteilung von Situationen, in denen mit großen Freisetzungsraten und entsprechend hohen Partikelkonzentrationen zu rechnen ist, wäre ein besseres quantitatives Verständnis der mechanischen Stabilität großer fraktaler Agglomerate allerdings wünschenswert. Entsprechendes gilt für strukturelle Veränderungen unter dem Einfluß hoher Feuchte [48, 49] oder durch Alterungsprozesse, die beide auch an kleinen Partikeln beobachtet werden können.

## 5. DER SPEZIALFALL $D=1$ (KETTENFÖRMIGE PARTIKEL)

### 5.1 Mobilitätsäquivalenter Radius und dynamischer Formfaktor

Im Abschnitt 2 wurde vorausgesetzt, daß die betrachteten Agglomerate eine kugelsymmetrische Dichteverteilung besitzen. Solange die Hausdorff-Dimension  $D$  keine zu kleinen Werte annimmt, kann diese Bedingung in guter Näherung erfüllt werden. Strebt  $D$  jedoch gegen 1, so läßt sich anhand einfacher Konnektivitätsargumente zeigen, daß dies nicht mehr möglich ist.

Ein fraktales Gebilde der Dimension  $D=1$  kann nur bei Projektion auf eine Achse eine verbundene Struktur darstellen. Im Falle eines aus kugelförmigen Primärpartikeln bestehenden Agglomerates

entspricht dies einer gestreckten, unverzweigten Kette. Jeder Versuch, solch eine Kette in eine kugelsymmetrische dreidimensionale Verteilung zu transformieren, führt zwangsläufig zum Aufbrechen aller ihrer Bindungen. Daraus folgt zwingend, daß Agglomerate, deren Struktur ja stets verbunden sein muß, mit Annäherung an den Grenzfall  $D=1$  zunehmend anisotrope Formen ausbilden werden. Damit wird dann aber eine wesentliche Randbedingung für die Herleitung der in den Unterabschnitten 2.2-2.4 angegebenen Beziehungen verletzt. Mathematisch drückt sich dies dadurch aus, daß gemäß Gleichung (15) der mobilitätsäquivalente Radius  $r_{me}$  für  $D \rightarrow 1$  gegen Null strebt, was physikalisch unsinnig ist<sup>3</sup>.

Die Entwicklung eines theoretischen Ansatzes, der den Bereich  $D \rightarrow 1$  korrekt beschreibt, wird dadurch erschwert, daß wegen der Formanisotropie der Partikel die radiale Paarverteilungsfunktion der Monomeren winkelabhängig wird. Bisher ist keine geschlossene analytische Beziehung für diese Winkelabhängigkeit bekannt. Im Grenzfall  $D=1$  vereinfachen sich die Verhältnisse jedoch wieder, da sich die Ermittlung von  $g(r)$  auf eine euklidische Dimension reduziert.

Kettenförmige Partikel waren bereits in der Vergangenheit Gegenstand intensiver experimenteller und theoretischer Untersuchungen [29, 50-54], jedoch können ihre dynamischen Eigenschaften noch nicht als vollständig verstanden angesehen werden. Daher ist es von Interesse, den Kirkwood-Riseman-Formalismus auf diese Fragestellung anzuwenden.

Ausgangspunkt für die weiteren Überlegungen ist wiederum Gleichung (12). Um den Term  $\langle r_{ij}^{-1} \rangle$  zu berechnen, der die hydrodynamischen Wechselwirkungen der Primärpartikel beschreibt, wären für eine aus  $N$  Segmenten bestehende Kette normalerweise  $N(N-1)/2$  Wechselwirkungspaare zu berücksichtigen. Da sich die Kette jedoch jeweils um einen Betrag  $R_0$  über die Schwerpunkte des ersten und des  $N$ -ten Segments hinaus erstreckt, ist effektiv ein Segment mehr einzubeziehen. Dies spielt allerdings nur für kurze Ketten eine Rolle. Für die möglichen Abstände von Segmentpaaren ergeben sich folgende Häufigkeiten:

Paarabstand	Häufigkeit
$2R_0 * N$	1
$2R_0 * (N-1)$	2
$2R_0 * (N-2)$	3
...	...
$2R_0 * i$	$N+1-i$
...	...
$2R_0$	$N$

<sup>3</sup> Allerdings gilt es zu beachten, daß der Ausdruck (13) im Falle  $D=1$  eine logarithmische Form annimmt und endlich bleibt, wenn man korrekterweise als untere Grenze der Integrale nicht 0, sondern  $2R_0$  wählt (siehe auch Fußnote 1, Seite 2). Das Resultat ist dann

$$\left\langle \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle = \frac{\ln\left(\frac{R_{step}}{2R_0}\right)}{R_{step}-2R_0} = \frac{1}{2R_0} \frac{\ln\left(f\frac{N}{2}\right)}{f\frac{N}{2}-1}$$

Aus diesem Schema folgt:

$$\left\langle \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle = \frac{1}{2R_0} \frac{\sum_{i=1}^N \frac{N+1-i}{i}}{\sum_{i=1}^N N+1-i} \quad (29)$$

Die Summen in Gleichung (29) lassen sich analytisch auswerten. Das Resultat ist

$$\left\langle \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle = \frac{1}{R_0} \frac{1 + (N+1)[\gamma + \psi(N+1) - 1]}{N(N+1)} \quad (30)$$

Dabei repräsentieren  $\gamma=0.577216..$  die Eulersche Zahl und  $\psi(z)=\Gamma'(z)/\Gamma(z)$  die logarithmische Ableitung der Gammafunktion, die sogenannte Bigammafunktion.

Für den mobilitätsäquivalenten Radius folgt durch Einsetzen in Gleichung (12)

$$\frac{R_0}{r_{me}} = \frac{1}{N} + \frac{1 + (N+1)[\gamma + \psi(N+1) - 1]}{N(N+1)} \quad (31)$$

Mit Ausnahme kleinster Kettenlängen ( $N+1 < 5$ ) wird  $\psi(N+1)$  recht genau durch  $\ln(N+1)$  approximiert, und Gleichung (31) kann unter diesen Umständen und unter Vernachlässigung eines Terms der Ordnung  $1/N(N+1)$  zu

$$\frac{R_0}{r_{me}} = \frac{\gamma + \ln(N+1)}{N} \quad (32)$$

vereinfacht werden. Bis auf den  $\gamma$ -Term, der bei großen Werten von  $N$  unbedeutend wird, hätte Gleichung (32) auch erhalten werden können, wenn man von einer kontinuierlichen statt von einer diskreten Abstandsverteilung der Kettensegmente ausgegangen wäre.

Mit Hilfe einer empirischen Korrektur ist es möglich, Gleichung (32) für alle Werte von  $N+1$  in hervorragende Übereinstimmung mit Gleichung (31) zu bringen und damit die für praktische Zwecke etwas mühsame numerische Berechnung der Bigammafunktion zu umgehen. Die modifizierte Formel lautet

$$r_{me} = \frac{NR_0}{\ln(N+1) + \frac{N\gamma}{N+1}} \quad (33)$$

Der so berechnete Wert für den mobilitätsäquivalenten Radius kettenförmiger Partikel stellt einen Mittelwert über alle Orientierungen der Kette relativ zu ihrer Bewegungsrichtung dar. Da im Falle dominierender Brownscher Bewegung der Partikel im Trägermedium alle möglichen Orientierungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit realisiert werden, ist diese Information für die Beschreibung des Verhaltens von Aerosolen in geschlossenen Behältern oder in der Atmosphäre meistens völlig ausreichend. Liegen jedoch Kräfte vor, die zu einer starken Vorzugsausrichtung der Partikel führen, verliert Gleichung (33) ihre Gültigkeit, denn eine Differenzierung hinsichtlich paralleler und senkrechter Reibungskomponenten ist auf der Basis der Beziehung (12) nicht möglich.

Ausgehend von Gleichung (33) ist es nicht mehr schwierig, formal auch einen Ausdruck für den orientierungsgemittelten dynamischen Formfaktor hinzuschreiben:

$$\langle \kappa \rangle = \frac{N^{2/3}}{\ln(N+1) + \frac{N\gamma}{N+1}} \frac{C(r_m)}{C(r_{eff})} \quad (34)$$

Ohne Spezifikation von  $r_{eff}$  ist Gleichung (34) jedoch zunächst nur im Kontinuumsregime verwendbar, wo die Gleitkorrekturterme den Wert 1 annehmen. Für Messungen von Kasper et al. [52] und Horvath [50] an Modellketten aus Stahlsegmenten ist diese Voraussetzung jedoch ideal erfüllt, weshalb sie eine gute Vergleichsgrundlage für das hier entwickelte theoretische Konzept darstellen. In Tabelle 3 sind experimentelle und berechnete Daten gegenübergestellt. Kasper et al. geben als Unsicherheit ihrer Messungen einen Bereich von  $\pm 10\%$ , in einigen Fällen bis  $\pm 15\%$ , an. Innerhalb dieser Grenzen herrscht völlige Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Horvath reklamiert für seine Ergebnisse eine Genauigkeit von  $\pm 1\%$ . Angesichts der Konsistenz zwischen den Ergebnissen von Horvath und Kasper et al. sowie der Tatsache, daß die Kirkwood-Riseman-Theorie eher zu kleine Werte für den mobilitätsäquivalenten Radius liefert [55], könnte der sich andeutende Trend zu einer systematischen leichten Unterschätzung der experimentellen Werte dennoch signifikant sein.

Anzahl der Kettensegmente	Mittlerer dyn. Formfaktor		Anmerkungen
	Experiment	Theorie	
2	1.10	1.07	Horvath [50]
3	1.18	1.14	Ketten aus Stahlkugeln Kontinuumsbereich
4	1.28	1.22	
5	1.35	1.29	
2	1.10	1.07	
3	1.19	1.14	Ketten aus Stahlkugeln Kontinuumsbereich
4	1.26	1.22	
5	1.36	1.29	
6	1.40	1.35	
10	1.66	1.59	
15	1.93	1.84	
25	2.19	2.24	
30	2.42	2.42	
2	1.123	1.11	Stöber [51]
3	1.270	1.19	Ketten aus Latexkugeln Übergangsbereich
4	1.323	1.27	
5	1.450	1.34	
6	1.570	1.41	
7	1.671	1.47	
8	1.731	1.53	
15	2.128	1.88	

**Tabelle 3:** Vergleich zwischen experimentell bestimmten orientierungsgemittelten dynamischen Formfaktoren für Kettenpartikel und der Theorievorhersage gemäß Gleichung (34)

Mit steigender Knudsen-Zahl gewinnen die Gleitkorrekturterme in Gleichung (34) an Bedeutung und können nicht mehr vernachlässigt werden. Damit stellt sich das Problem, daß für stark un-symmetrische Agglomerate der Radius  $r_{\text{eff}}$  nicht mehr ohne weiteres mit  $r_{\text{me}}$  identifiziert werden kann. Bei kettenförmigen Partikeln führt ein solches Vorgehen speziell im Bereich mittlerer Größenklassen zu einer deutlichen Unterschätzung des Betrages der Gleitkorrektur zum Reibungswiderstand, d.h.,  $r_{\text{eff}}$  besitzt für Ketten einen kleineren Wert als  $r_{\text{me}}$ .

Wie bereits angedeutet, wollen wir einem Vorschlag Dahnekes [26-29] folgen,  $r_{\text{eff}}$  empirisch so anzupassen, daß im Grenzfall  $\text{Kn} \rightarrow \infty$  die Gleitkorrektur zum korrekten Wert für den Reibungswiderstand im Bereich der freien Moleküle führt. Da dann die beiden Grenzfälle  $\text{Kn} \rightarrow 0$  und  $\text{Kn} \rightarrow \infty$  richtig behandelt werden, sollte der so bestimmte Wert für  $r_{\text{eff}}$  auch eine brauchbare Interpolation durch den Übergangsbereich hindurch gestatten.

Experimentelle Werte für den Reibungswiderstand oder den Diffusionskoeffizienten von kettenförmigen Partikeln im Regime der freien Moleküle existieren bislang nicht. Jedoch wurden von Chan und Dahneke [56] Monte-Carlo-Simulationsrechnungen zur Untersuchung dieser Fragestellung durchgeführt. Danach läßt sich der orientierungsgemittelte translatorische Diffusionskoeffizient einer aus  $N$  Segmenten bestehenden Kette gemäß

$$\langle D_{ae} \rangle = \frac{kTl}{c_N \eta R_0^2} \quad (35)$$

mit

$$c_N = (N-1) c_{bcu} + \frac{\pi}{3} (8 + \pi f) \quad (36)$$

berechnen.  $f$  gibt den Anteil diffuser Reflektionen bei Stößen von Trägergasmolekülen mit den Partikeln an und besitzt für Öltröpfchen in Luft den Wert  $f=0.93$  [57].  $c_{bcu}$  ist der Beitrag eines Kettenelementes zu  $c_N$ ; für  $f=0.93$  ergibt sich  $\langle c_{bcu} \rangle = 9.17$ . Der zweite Summand in Gleichung (36) besitzt den Wert für eine ungestörte Kugel des Radius  $R_0$  und erfaßt damit den Beitrag der beiden äußeren Endsegmenthälften.

Ersetzen wir nun in Gleichung (19)  $r_{\text{me}}$  durch  $r_{\text{eff}}$  und fordern für große Knudsen-Zahlen ( $\text{Kn} \rightarrow \infty$ ) Äquivalenz mit der Beziehung (35), so folgt

$$\frac{kTC(r_{\text{eff}})}{6\pi\eta r_{\text{me}}} = \frac{kTl}{c_N \eta R_0^2} \quad (37)$$

Mit Gleichung (18) für  $C(r_{\text{eff}})$  ergibt sich daraus

$$\frac{6\pi l r_{\text{me}}}{c_N R_0^2} = 1 + A \frac{l}{r_{\text{eff}}} + Q \frac{l}{r_{\text{eff}}} \exp\left(-b \frac{r_{\text{eff}}}{l}\right) \quad (38)$$

Für große Werte von  $l/r_{\text{eff}}$  geht die Exponentialfunktion gegen 1, und der Summand 1 kann in den verbleibenden Termen vernachlässigt werden. Damit erhalten wir schließlich als Bestimmungsgleichung für  $r_{\text{eff}}$

$$\frac{r_{eff}}{R_0} = \frac{(A+Q)c_N R_0}{6\pi r_{me}} \quad (39)$$

Mit Hilfe der Ausdrücke (34) und (39) können orientierungsgemittelte dynamische Formfaktoren von Kettenmolekülen nunmehr für beliebige Knudsen-Zahlen vorhergesagt werden.

Stöber [51] untersuchte das Verhalten luftgetragener Ketten aus Latexkugeln. Bei diesen Experimenten betrug der Segmentradius  $R_0=0.18\mu$ , so daß hier bereits ein deutlicher Einfluß der Gleitkorrektur auf die Formfaktoren zu erwarten ist. Aus der in Tabelle 3 gezeigten Gegenüberstellung von gemessenen und berechneten Daten erkennt man, daß dies tatsächlich zutrifft. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist ähnlich gut wie im Kontinuumsbereich, was als positiver Hinweis auf die Leistungsfähigkeit von Dahnekes Gleitkorrekturansatz bewertet werden kann.

### 5.2 Der aerodynamische Radius kettenförmiger Agglomerate

Da in der Literatur häufig empirische Korrelationen für den aerodynamischen Radius von kettenförmigen Agglomeraten diskutiert werden (siehe z.B. [4, 52]), soll eine Beziehung für diese Größe auch nach dem hier entwickelten Formalismus hergeleitet werden. Als Ausgangspunkt mag Gleichung (13) dienen. Ersetzt man dort im Gleitkorrekturterm wiederum  $r_{me}$  durch  $r_{eff}$  und dividiert auf beiden Seiten durch  $R_0$ , so ergibt sich

$$\frac{r_{ae}}{R_0} = \left[ \frac{\rho \left( \frac{r_m}{R_0} \right)^3 C(r_{eff})}{\rho_0 \frac{r_{me}}{R_0} C(r_{ae})} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (40)$$

Mit Hilfe von Gleichung (33) folgt weiter

$$\frac{r_{ae}}{R_0} \sqrt{C(r_{ae})} = \left[ \frac{\rho}{\rho_0} C(r_{eff}) \left[ \ln(N+1) + \frac{\gamma N}{N+1} \right] \right]^{\frac{1}{2}} \quad (41)$$

und wir verfügen damit über den gewünschten Ausdruck für  $r_{ae}$ .

Unter Bedingungen vernachlässigbarer Gleitkorrektur wird in der Literatur häufig die einfache empirische Beziehung

$$r_{ae} = \text{const} \times N^{1/6} \quad (42)$$

zur Korrelation von  $r_{ae}$  mit der Segmentzahl  $N$  verwendet. Gleichung (41) vereinfacht sich für  $\text{Kn} \rightarrow 0$  zu

$$r_{ae} = R_0 \left[ \frac{\rho}{\rho_0} \left[ \ln(N+1) + \frac{\gamma N}{N+1} \right] \right]^{\frac{1}{2}} \quad (43)$$



Es zeigt sich, daß bei geeigneter Wahl der Proportionalitätskonstante die Ausdrücke (43) und (42) sich um maximal 4% unterscheiden, solange  $N < 300$ . Erst bei wesentlich größeren Kettenlängen nimmt die Diskrepanz deutlich zu. Dieser Bereich ist jedoch Experimenten mit Partikeln bzw. Partikelmodellen wohldefinierter linearer Geometrie nicht mehr zugänglich.

## 6. ZUSAMMENFASSUNG

In den vorangehenden Abschnitten wurde ein theoretisches Konzept entwickelt, das eine vollständige Verbindung zwischen dem Formfaktorkonzept und der fraktalen Beschreibung irregulär geformter Partikel herstellt. Es faßt frühere Ansätze von Schmidt-Ott und Hess et al. zusammen, erweitert und verallgemeinert diese. Wesentlich ist dabei die näherungsweise Berücksichtigung hydrodynamischer Wechselwirkungen der Primärpartikel im Rahmen der Kirkwood-Riseman-Theorie und die damit verbundene Unterscheidung zwischen geometrischem und hydrodynamischem Radius der Aggregate. Ferner wurde auf eine differenzierte Behandlung des Dichteabfalls im Randbereich der Partikel Wertgelegt.

Sämtliche im Formalismus auftretenden Parameter (Partikelmasse, -dichte, Primärpartikelradius, Volumenfüllfaktor, fraktale Dimension) sind physikalisch wohldefiniert und prinzipiell auch unabhängig von Formfaktormessungen zu bestimmen. Dies ist insbesondere für die Modellierung des dynamischen Verhaltens von Aerosolen von Bedeutung. Umgekehrt lassen sich, wie hier am Beispiel von Metalloxaerosolen gezeigt, mit hinreichender experimenteller Sorgfalt erarbeitete Formfaktortabellen sehr genau hinsichtlich struktureller Kenngrößen der Partikel analysieren und werden damit über ihre bislang weitgehend empirische Bedeutung hinaus physikalisch interpretierbar.

## 7. LITERATUR

1. D. Avnir (Hrsg.), "The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry", Wiley, Chichester (1989)
2. H. Jordan, W. Schikarski und H. Wild, KfK 1989 (1974)
3. J.F. van de Vate, W.F. van Leeuwen, A. Plomp und H.C.D. Smit, J. Aerosol Sci. 11, 67 (1980)
4. G. Kasper, Aerosol Sci. Technol. 1, 187 (1982)
5. R.J. Samson, G.W. Mulholland und J.W. Gentry, Langmuir 3, 272 (1987)
6. A. Schmidt-Ott, Appl. Phys. Lett. 52, 954 (1988)
7. A. Schmidt-Ott, J. Aerosol Sci. 19, 553 (1988)
8. P.C. Reist, M.-T. Hsieh und P.A. Lawless, Aerosol Sci. Tech. 11, 91 (1989)
9. A.J. Hurd und W.L. Flower, J. Colloid Interface Sci. 122, 178 (1988)
10. I. Colbeck, K. Eleftheriades und S. Simons, J. Aerosol Sci. 20, 875 (1989)
11. A. Schmidt-Ott, U. Baltensperger, H.W. Gäggeler und D.T. Jost, J. Aerosol Sci. 21, 711 (1990)
12. S. Tohno und K. Takahashi, J. Aerosol Sci. 21, 719 (1990)
13. K.-H. Naumann und H. Bunz, J. Aerosol Sci. 22, S161 (1991)
14. T. Matsoukas und S.K. Friedlander, J. Colloid Interface Sci. 146, 495 (1991)
15. R.A. Dobbins und C.M. Megarides, Applied Optics 30, 4747 (1991)
16. B.B. Mandelbrot, "The Fractal Geometry of Nature", Freeman, San Francisco (1982)
17. P. Tang, D. Colflesh und B. Chu, J. Colloid Interface Sci. 126, 305 (1988)
18. D.A. Weitz und M. Oliveria, Phys. Rev. Lett. 52, 1433 (1984)
19. R. Richter, L.M. Sander und Z. Cheng, J. Colloid Interface Sci. 100, 203 (1984)
20. P.W. Schmidt, in Ref. 1
21. P. Wiltzius, Phys. Rev. Lett. 58, 710 (1987)
22. S.N. Rogak und R.C. Flagan, J. Colloid Interface Sci. 134, 206 (1990)
23. J. Happel und H. Brenner, "Low Reynolds Number Hydrodynamics with Special Applications to Particulate Media", Nijhoff, Boston (1963)
24. J.G. Kirkwood, J. Polymer Sci. 12, 1 (1954)
25. J.G. Kirkwood und J. Riseman, J. Chem. Phys. 16, 565 (1948)
26. B.E. Dahneke, Aerosol Sci. 4, 139 (1973)
27. B.E. Dahneke, Aerosol Sci. 4, 147 (1973)
28. B.E. Dahneke, Aerosol Sci. 4, 163 (1973)
29. B.E. Dahneke, Aerosol Sci. Technol. 1, 179 (1982)
30. W. Hess, H.L. Frisch und R. Klein, Z. Phys. B64, 65 (1984)
31. P. Meakin, Z.-Y. Chen und J.M. Deutch, J. Chem. Phys. 82, 3786 (1985)
32. R.A. Millikan, Phys. Rev. 22, 1 (1923)
33. W. Zeller, Aerosol Sci. Technol. 4, 45 (1985)
34. W. Schöck und H. Bunz, KfK 4606, 147 (1989)
35. W. Walkenhorst und W. Coenen, Staub Reinhalt Luft 37, 106 (1977)
36. P. Meakin, in Ref. 1
37. K.-H. Naumann und H. Bunz, J. Aerosol Sci. 23, S361 (1992)
38. K.-H. Naumann und H. Bunz, in Vorbereitung
39. B.R. Sundheim, J. Colloid Interface Sci. 116, 241 (1987)
40. M.V. Berry, Physica D38, 29 (1989)
41. S. Simons, J. Phys. A: Math. Gen. 19, L901 (1986)
42. S. Simons, J. Phys. D20, 1197 (1987)
43. J. Kops, G. Dibbets, L. Hermans und J.F. van de Vate, J. Aerosol Sci. 6, 329 (1975)

44. J.P. Hansen und I.R. McDonald, "Theory of Simple Liquids", Academic Press, London (1986)
45. E. Lippert, C.A. Chatzidimitriou-Dreismann und K.-H. Naumann, Adv. Chem. Phys. 57, 311 (1984)
46. Y. Kantor und T.A. Witten, J. Physique Lett. 45, L675 (1984)
47. K.A. Kusters und S.E. Pratsinis, J. Aerosol Sci. 24, S549 (1993)
48. W. Schöck, H. Bunz und M. Koyro, KfK 3153 (1981)
49. I. Colbeck, L. Appleby, E.J. Hardman und R.M. Harrison, J. Aerosol Sci. 21, 527 (1990)
50. H. Horvath, Staub 34, 251 (1974)
51. W. Stöber, in "Assessment of airborne particles", Hrsg.: T.T. Mercer, P.E. Morrow und W. Stöber, S. 249, Thomas, Springfield (1972)
52. G. Kasper, T. Niida und M. Yang, J. Aerosol Sci. 16, 535 (1985)
53. G. Kasper, Aerosol Sci. Technol. 1, 201 (1982)
54. G.K. Bachelor, J. Fluid Mech. 44, 419 (1970)
55. R. Zwanzig, J. Chem. Phys. 45, 1858 (1966)
56. P. Chan und B. Dahneke, J. Appl. Phys. 52, 3106 (1981)
57. R. A. Millikan, Phys. Rev. 21, 217 (1923)