Stephan Wonczak (Autor)

Molekulardynamische Simulationen von Argon-Clustern

https://cuvillier.de/de/shop/publications/3611

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: https://cuvillier.de

Kapitel 1

Einleitung

Bei vielen natürlichen und technischen Prozessen spielt die Entstehung von neuen Phasen eine wichtige Rolle. Als Beispiele seien hier die Wolkenbildung in der Atmosphäre, die Tröpfchenbildung in Dampfturbinen und die Kondensstreifenbildung an Flugzeugen genannt. Im technischen Bereich ist die Herstellung von Nanopartikeln beispielsweise für pharmazeutische Produkte, für Pigmentfarben oder der Erzeugung von neuartigen Sintermaterialien von Bedeutung. Diese Nanopartikel können entweder durch mechanische Zerteilung oder durch Kondensation aus der Gasphase oder Kristallisation aus Lösungen oder Schmelzen gewonnen werden.

Das Verständnis, auf welche Weise diese neuen Phasen entstehen, also wie genau man etwa von einer homogenen Gasphase zu einem Nebel aus Flüssigkeitströpfchen im Gleichgewicht mit ihrem Dampf kommt, ist demnach von großer Bedeutung für viele Bereiche. Den ersten Beginn der Entstehung der neuen Phase nennt man Keimbildung.

Über die frühe Phase der Keimbildung ist nur sehr wenig bekannt, da hier experimentelle Methoden aufgrund der geringen Größe der beteiligten Partikel keine Informationen liefern können. Die in diesem Zeitbereich (etwa 10^{-11} bis 10^{-8} Sekunden) auftretenden Cluster bestehen aus etwa 10 bis 100 Atomen oder Molekülen und haben damit einen Durchmesser, der im Bereich von weniger als einem Nanometer liegt.

Die Computersimulation bietet eine elegante Möglichkeit, mehr über die Gebilde in diesem Größenbereich zu erfahren. Die vergleichsweise geringe Anzahl der Teilchen, die im Prozess der Keimbildung beteiligt sind, macht es möglich, diese Simulationen auf den heute vorhandenen Computersystemen mit akzeptablen Rechenzeiten durchzuführen. Da besonderes Interesse an der Dynamik der Keimbildung besteht, fiel die Wahl auf molekulardynamische Simulationen, denn nur hier kann man die zeitliche Entwicklung des Prozesses verfolgen.

1.1 Keimbildung und Wachstum

Bei der Bildung eines makroskopischen Tröpfchens aus einer metastabilen, übersättigten Dampfphase lassen sich prinzipiell folgende Phasen unterscheiden:

- $10^{-12} \ldots 10^{-9}$ s – Clusterbildung
- $10^{-9} \ldots 10^{-6}$ s – Keimbildung
- $10^{-6} \ldots 10^{0}$ s – Wachstum
- $10^{0} \ldots 10^{3}$ s – Alterung

Die angegebenen Zeitbereiche können sich je nach betrachteter Substanz und gewählter Bedingungen um mehrere Größenordnungen verschieben. Abbildung 1.1 zeigt eine Übersicht über das Verhalten des Systems über diese Zeitbereiche.

Die Clusterbildung ist der Prozeß, bei dem sich spontan kleine, unterkritische Cluster aus Dichtefluktuationen bilden, die aber nur eine geringe Lebensdauer haben. Es dauert mehrere Größenordnung länger, bis einer

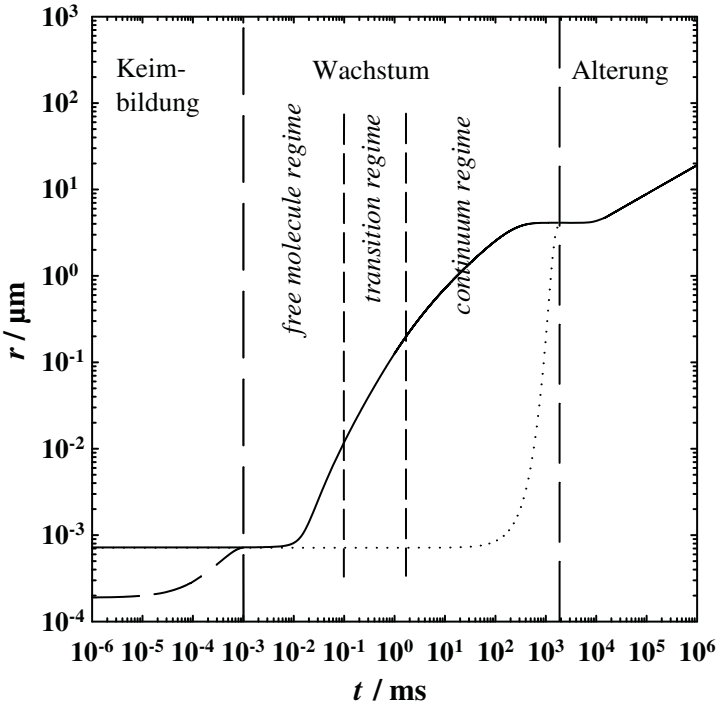

Abbildung 1.1: Zeitliche Entwicklung des mittleren Radius einer Tröpfchenpopulation (durchgezogene Linie) von der Keimbildung über das Wachstum bis hin zur Alterung. Die gepunktete Linie gibt den kritischen Radius an. Abbildung ist aus [2] entnommen.

dieser Cluster eine überkritische Größe erreicht. Dieser Zeitbereich ist in Abbildung 1.1 kollektiv mit „Keimbildung“ überschrieben.

Nach der Keimbildung schließt sich das Teilchenwachstum an. Dieser Zeitbereich läßt sich wiederum in drei Phasen einteilen. Der erste Bereich bei Radien bis etwa 10 nm ist das kinetisch bestimmte *free molecule regime*, in dem das Wachstum von der Stoßzahl der Gasmoleküle auf den Cluster abhängt. Im *continuum regime* bei Radien ab etwa 200 nm ist das Wachstum diffusionsbestimmt. Zwischen diesen beiden Bereichen liegt das *transition regime*, in dem sich das Wachstumsverhalten kontinuierlich vom einen zum anderen Extrem ändert. Das Ende des Tröpfchenwachstums erfolgt durch den Abbau der Übersättigung, und der kritische Teilchenradius wird dem aktuellen Teilchenradius gleich. Damit ist ein intermediäres Gleichgewicht erreicht.

Nach abgeschlossenem Wachstum kommt es zu Alterungsprozessen in der gebildeten Tröpfchenpopulation. Hierbei unterscheidet man prinzipiell zwei verschiedene Prozesse. Dies ist zum einen die Koagulation mit anschließender Koaleszens (also das Zusammenfließen zweier Tröpfchen) [1, 3] und zum anderen die OSTWALD-Reifung, bei der der Dampfdruckunterschied durch die unterschiedliche Krümmung der Tröpfchen dafür sorgt, daß die größeren Tröpfchen auf Kosten der kleineren wachsen [4, 5].

Mit molekulardynamischen Simulationen lassen sich üblicherweise Zeitbereiche von einigen zehn Nanosekunden überstreichen, daß diese Methode besonders zur Untersuchung der Keimbildung und des kinetisch kontrollierten Wachstums geeignet sind.

1.2 Experimentelle Untersuchungen

Computersimulationen allein haben *a priori* keine besondere Aussagekraft, wenn sie nicht an der Realität überprüft werden können. Nur wenn die Simulation zutreffende Voraussagen liefert, kann man auch den nicht aus dem Experiment hervorgehenden Daten vertrauen.

Zu diesem Zweck ist es von Interesse, die historische Entwicklung der Untersuchung der Keimbildung zu betrachten. Die ersten Arbeiten, die auf das Phänomen der Keimbildung aufmerksam machten, stammen aus dem frühen 18. Jahrhundert (vgl. Kapitel 1 in [6]). Die ersten Untersuchungen der Kondensation aus der Gasphase wurden von COULIER [7,8] durchgeführt. In den folgenden Jahren führten weitere Verbesserungen und Entwicklungen [9–12] schließlich 1897 zu den bahnbrechenden Untersuchungen von WILSON [13] mit seiner neu entwickelten Expansionskammer, bei der die Expansion durch eine Volumenänderung der Kammer erreicht wurde.

Erste quantitative Messungen mit dieser Technik wurden zunächst von Powell und im weiteren Verlauf mit der 1933 ebenfalls von Wilson gebauten druckdefinierten Nebelkammer [14] durchgeführt. Bei dieser Technik wird die Expansion des Gases dadurch erreicht, daß durch Öffnen eines Ventils das Gas in einen Behälter mit geringerem Druck strömen kann. Diese und spätere Messungen [16–18] zeigten ungefähre Übereinstimmungen mit der klassischen Keimbildungstheorie. Mit all diesen Messungen wurde jedoch nur die kritische Übersättigung bestimmt, bei der das Einsetzen der homogenen Keimbildung beobachtet werden konnte (*onset*-Messungen). Besser für den Vergleich mit der Theorie ist eine Messung der Keimbildungsrate als Funktion der Übersättigung und Temperatur.

Dieses Problem wurde 1965 von Allard und Kassner [19] mit der Entwicklung einer neuen Expansionskammer in Angriff genommen. Sie konnten Keimbildung und Wachstum entkoppeln, indem sie die Keimbildung nach einer kurzen Zeitspanne im Millisekundenbereich durch eine kleine Rekompression wieder abstoppten. Anschließend bestimmten sie die Anzahldichte der entstandenen Tröpfchen. Diesem Funktionsprinzip folgend entwickelten Wagner und Strey eine Nukleations-Pulskammer [1, 20–22]. Mit dieser Apparatur lassen sich Keimbildungsraten zwischen $J = 10^5$ und 10^9 $\mathrm{cm}^{-3}\mathrm{s}^{-1}$ als Funktion der Übersättigung bei konstanter Temperatur messen.

Für Messungen bei anderen Keimbildungsraten wurden noch eine Reihe weiterer Meßmethoden entwickelt, wie etwa das Stoßrohr (*shock tube*) [23–26], die Überschalldüse [27–29] oder verschiedene Versionen von Diffusionskammern [30, 31]. Mit all diesen Meßmethoden läßt sich ein Bereich zwischen $J = 10^{-5}$ und 10^{20} $\mathrm{cm}^{-3}\mathrm{s}^{-1}$ abdecken, daß für den Vergleich mit Theorien und aus Computerexperimenten zu erhaltenen Ergebnissen ein reicher Datenstamm vorhanden ist. Eine Übersicht über alle bis Anfang der 90er Jahre entwickelten Meßmethoden und untersuchten Systeme findet sich in [32].

1.3 Keimbildungstheorie

Eine der ersten Beschreibungen der Keimbildung auf theoretischer Basis wurde 1935 durch Becker und Döring formuliert [33]. Diese sogenannte klassische Theorie versucht das Keimbildungsverhalten mit Hilfe makroskopischer Größen wie der Grenzflächenspannung γ und der Dichte ρ zu beschreiben. Dabei wird vorausgesetzt, daß der Keim ein kugelförmiges Gebilde mit einer scharf definierten Grenzfläche und den gleichen physikalischen Eigenschaften wie ein makroskopisches System ist. Diese Annahme wird in der Literatur als Kapillaritätsnäherung bezeichnet [3].

Die klassische Theorie wurde in neuerer Zeit von Girshick und Chiu zur selbstkonsistenen klassischen Theorie weiterentwickelt [34] und von Reiss, Kegel und Katz erweitert [35]. Eine Zusammenstellung der bis 1992 diskutierten theoretischen Methoden und Vergleiche mit Experimenten findet sich in [41]; eine umfassende Abhandlung über Keimbildungstheorie wird von Kashchiev in seinem Buch [42] gegeben.

Versucht man, die klassische Keimbildungstheorie oder ihre moderneren Weiterentwicklungen zur Beschreibung der für viele Substanzen gemessenen Keimbildungsraten-Daten zu verwenden, so zeigt sich ein eher ernüchterndes Bild. Die Vorhersage der Theorie liegt zwar oft in der Nähe der Meßwerte, zeigt aber eine falsche Temperaturabhängigkeit. Bei den Messungen von Wölk und Strey an Wasser [43] beispielsweise findet sich bei 240 K Übereinstimmung von theoretischer Voraussage und Meßwerten. Bei niedrigeren Temperaturen wird die Keimbildungsrate unterschätzt, bei höheren überschätzt. Die neueren Theorien liefern nur unwesentlich bessere Ergebnisse.

Für die dennoch qualitativ recht gute Übereinstimmung der Voraussage mit den Meßergebnissen macht Oxtoby [44] zwei von der klassischen Theorie unberücksichtigte Effekte verantwortlich, die sich oftmals innerhalb des experimentellen Meßfensters gegenseitig kompensieren. Es sind dies die Krümmungsabhängigkeit der Grenzflächenspannung und die verschwindende Keimbildungsarbeit an der Spinodalen.

Es ist zu vermuten, daß die Kapillaritätsnäherung das eigentliche Problem der klassischen Keimbildungstheorie darstellt. Die Annahme von Eigenschaften makroskopischer Systeme für Gebilde, die aus weniger als 100 Atomen oder Molekülen bestehen, ist sicher so nicht haltbar. Es müssen daher neue Wege der Beschreibung gefunden werden, um das Verständnis des Keimbildungsvorganges zu erweitern.

Von der klassischen Theorie unabhängige theoretische Ansätze wie etwa die Dichtefunktional-Theorie [37, 38] oder molekulardynamische Simulationen [39, 40] sind in ihrer Anwendung zur Zeit noch auf einfache Systeme wie Edelgase begrenzt. Trotzdem stellt insbesondere die molekulardynamische Simulation schon heute ihr Potential zur Untersuchung mikroskopischer Vorgänge bei der Keimbildung unter Beweis.

1.4 Simulationen

Der Einsatz von Computern bei der Lösung wissenschaftlicher Probleme im zivilen Bereich begann kurz nach dem zweiten Weltkrieg, als die ersten Rechner außerhalb des Militärs zur Verfügung standen. Die erste Simulation eines