

KfK 4036
Februar 1986

Keimbildung in binären übersättigten Gasphasen

H. Bunz
Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik

KfK 4036

KEIMBILDUNG IN BINÄREN ÜBERSÄTTIGTEN GASPHASEN

Helmut Bunz

Dissertation genehmigt von der Fakultät für
Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH)

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Obersicht

Keimbildung kann prinzipiell in allen metastabilen Phasen auftreten. Für die Entstehung von Aerosolpartikeln ist dabei die Bildung von Keimen aus übersättigten Gasphasen von besonderer Bedeutung. Die Untersuchung der Clusterbildung als der Anfangsphase der Aerosolbildung steht im Mittelpunkt dieser Arbeit.

Als dafür besonders geeignete Methoden erwiesen sich dabei seit dem Vorhandensein großer Computer die Computersimulationen. Alle bisherigen derartigen Arbeiten beschäftigten sich aber ausschließlich mit der Keimbildung in homomolekularen Systemen, während sowohl in der Natur als auch in Experimenten verschiedene Gase anwesend sind. Erstmals wurden daher in der vorliegenden Arbeit die Keimbildung in einem binären Gasgemisch mittels der Molecular-Dynamics-Methode untersucht, wobei als wesentlicher Parameter das Verhältnis der Dampfdrücke der beiden Gase bzw. das Verhältnis der Potentialtiefen variiert wurde. Generell wurde ein Lennard-Jones-(6/12)-Potential als Wechselwirkungspotential zwischen den Molekülen verwendet.

Die Rechnungen zeigten einen nur geringen Einfluß des Gases mit höherem Dampfdruck auf die sich bildenden Cluster, solange der Unterschied der Sättigungsdrücke der beiden Gase groß ist, wie dies auch bei vielen Experimenten zur Keimbildung der Fall ist. Erst bei sich stark verringerter Differenz der Dampfdrücke wurde Mischclusterbildung beobachtet, wobei die Bindungstypen der verschiedenen Moleküle untereinander weitgehend unabhängig voneinander konfigurierten, so daß sich für die Gesamtbindungsenergie der Mischcluster ein einfaches Skalierungsgesetz aufbauend auf den Einzelbindungsenergien angeben ließ.

NUCLEATION IN BINARY SUPERSATURATED GAS MIXTURES

Abstract

In principle, nucleation may occur in all metastable phases. As the nucleation in supersaturated gases is the most important early stage of aerosol formation, the research of cluster formation in supersaturated gases is the main subject of this work.

Since computers of appropriate size have been available, computer simulations have been used as quite successful methods to examine these processes. But all computer programs up to now deal only with nucleation in unary systems, whereas different gases are present in the nature as well as in the experiments. In this work, for the first time, the nucleation in a binary gas mixture was researched using the molecular-dynamics method. The main parameters varied were the ratio of the vapour pressures or the depth of the interaction potentials of the two gases, respectively. In all calculations a Lennard-Jones-(6/12)-potential was used as interaction potential.

The calculations showed that the cluster formation is influenced only little by the more volatile gas as long as the ratio of the vapour pressures is large, as is the case in many experiments. The formation of mixed clusters could be observed only if the ratio of the vapour pressures is drastically reduced. In these cases the intermolecular structures of the different binding types are nearly independent of each other so that the total binding energy of the mixed cluster may be expressed by a simple scaling law based on the binding energies of the pure components.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Übersicht	i
Abstract	ii
Inhaltsverzeichnis	iii
Abbildungsverzeichnis	v
Tabellenverzeichnis	viii
Liste der verwendeten Symbole	ix
1. Einleitung	1
1.1 Problemstellung	1
1.2 Stand der Kenntnis	2
1.3 Ziel der Untersuchungen	4
2. Grundlagen	6
2.1 Klassische Nukleationstheorie	6
2.2 Computereperimente	10
2.2.1 Motivation zur Durchführung von Computereperimenten	10
2.2.2 Monte-Carlo-Methode	17
2.2.3 Molecular-Dynamics-Methode	20
2.2.4 MC- und MD-Methode im Vergleich	22
3. Das Computerprogramm UTILA	23
3.1 Physikalische Voraussetzungen	23
3.2 Numerische Lösung	27
3.3 Numerische Auswertung der Molekülkonfigurationen	29

4. Keimbildung in homomolekularen Systemen	36
4.1 Kenngrößen homomolekularer Systeme	36
4.2 Auswahlkriterien für die homomolekularen Rechnungen	37
4.3 Ergebnisse	38
4.3.1 Behandelte Fälle	38
4.3.2 Kristalline Cluster	39
4.3.3 Flüssige Cluster	42
5. Keimbildung in heteromolekularen Systemen	48
5.1 Kenngrößen heteromolekularer Systeme	48
5.2 Definition der Cluster bei heteromolekularen Rechnungen	48
5.3 Auswahlkriterien für die heteromolekularen Rechnungen	50
5.4 Ergebnisse	52
5.4.1 Behandelte Fälle	52
5.4.2 Kristalline Cluster in binären Mischungen mit Anwendung der Mischungsregel	54
5.4.3 Flüssige Cluster in binären Mischungen mit Anwendung der Mischungsregel	62
5.4.4 Spurengasclusterbildung in einem leichten Trägergas mit starker Wechselwirkung zwischen Spurengas und Trägergas	66
6. Zusammenfassung	72
Literaturverzeichnis	75

Abbildungsverzeichnis

	Seite
Abb. 1.1 Clustergrößenverteilung als Funktion der Systemenergie aus /4/ a) $\tilde{E}_{\text{ges}} = 0,5$; b) $\tilde{E}_{\text{ges}} = 0,3$; c) $\tilde{E}_{\text{ges}} = 0$; d) $\tilde{E}_{\text{ges}} = -0,2$	3
Abb. 2.1 Clusterbildungsenthalpie als Funktion der Clustergröße für Argon bei $T = 84$ K und verschiedenen Übersättigungen	8
Abb. 2.2 Lennard-Jones-(6/12)-Potential	15
Abb. 2.3 2. Virialkoeffizient für ein Lennard-Jones-Gas als Funktion der reduzierten Temperatur	15
Abb. 3.1 Blockschema des Clusteridentifikationsprogramms	31
Abb. 4.1 Paarverteilungsfunktion für Cluster für Größe 4 bei ($\tilde{T} = 0,2$; $\tilde{V}/N = 150$)	40
Abb. 4.2 Paarverteilungsfunktion für Cluster der Größe 5 bei ($\tilde{T} = 0,2$; $\tilde{V}/N = 150$)	40
Abb. 4.3 Moleküldichte im Cluster der Größe 5 bei ($\tilde{T} = 0,2$; $\tilde{V}/N = 150$)	41
Abb. 4.4 Paarverteilungsfunktion für Cluster der Größe 17 bei ($\tilde{T} = 0,2$; $\tilde{V}/N = 150$)	41
Abb. 4.5 Clustergrößenverteilung bei $\tilde{T} = 0,7$; $\tilde{V}/N = 20$) mit Ergebnissen aus /5/	43
Abb. 4.6 Moleküldichte im stabilen Cluster bei ($\tilde{T} = 0,7$; $\tilde{V}/N = 20$) als Funktion des Schwerpunktabstands	43
Abb. 4.7 Mittlere Größe des stabilen Clusters bei ($\tilde{T} = 0,7$; $\tilde{V}/N = 20$) innerhalb aufeinanderfolgender zeitlicher Mittelungsintervalle	45

Abb. 4.8	Paarverteilungsfunktion im stabilen Cluster bei ($\tilde{T} = 0,7$; $\tilde{V}/N = 20$)	45
Abb. 4.9	Verteilung der Residenzzeiten der Moleküle im stabilen Cluster bei ($\tilde{T} = 0,7$; $\tilde{V}/N = 20$; Mittelungsintervall $\Delta\tilde{t} = 281$)	46
Abb. 5.1	Dichte der A- und B-Moleküle im Cluster der Größe 13 bei ($\tilde{T} = 0,2$; $\tilde{V}/N = 150$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 10$)	55
Abb. 5.2	Dichte der A- und B-Moleküle im Cluster der Größe 13 bei ($\tilde{T} = 0,2$; $\tilde{V}/N = 150$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 4$)	55
Abb. 5.3	Paarverteilungsfunktion der B-Moleküle im Cluster der Größe 25 bei ($\tilde{T} = 0,2$; $\tilde{V}/N = 150$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 4$)	57
Abb. 5.4	Paarverteilungsfunktion der A-Moleküle im Cluster der Größe 25 bei ($\tilde{T} = 0,2$; $\tilde{V}/N = 150$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 4$)	57
Abb. 5.5	Mittlere Clustergröße als Funktion der Zeit bei ($\tilde{T} = 0,2$; $\tilde{V}/N = 150$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 10$) mit und ohne Trägergas	58
Abb. 5.6	Dichte der A- und B-Moleküle im Cluster der Größe 37 bei ($\tilde{T} = 0,2$; $\tilde{V}/N = 150$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 1,8$)	59
Abb. 5.7	Paarverteilungsfunktion der A-B-Bindung im Cluster der Größe 37 bei ($\tilde{T} = 0,2$; $\tilde{V}/N = 150$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 1,8$)	59
Abb. 5.8	Paarverteilungsfunktion der B-Moleküle im Cluster der Größe 37 bei ($\tilde{T} = 0,2$; $\tilde{V}/N = 150$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 1,8$)	61
Abb. 5.9	Paarverteilungsfunktion der A-Moleküle im Cluster der Größe 37 bei ($\tilde{T} = 0,2$; $\tilde{V}/N = 150$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 1,8$)	61
Abb. 5.10	Dichte der A- und B-Moleküle im stabilen Cluster bei ($\tilde{T} = 0,7$; $\tilde{V}/N = 20$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 10$)	63

Abb. 5.11	Paarverteilungsfunktion der B-Moleküle im stabilen Cluster bei ($\tilde{T} = 0,7$; $\tilde{V}/N = 20$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 10$)	63
Abb. 5.12	Dichte der A- und B-Moleküle im stabilen Cluster bei ($\tilde{T} = 0,7$; $\tilde{V}/N = 20$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 1,8$)	64
Abb. 5.13	Paarverteilungsfunktion der B-Moleküle im stabilen Cluster bei ($\tilde{T} = 0,7$; $\tilde{V}/N = 20$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 1,8$)	64
Abb. 5.14	Paarverteilungsfunktion der B-Moleküle im stabilen Cluster bei ($\tilde{T} = 0,7$; $\tilde{V}/N = 20$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 8$, $m_B/m_A = 65$)	65
Abb. 5.15	Verteilung der Residenzzeiten der A- und B-Moleküle im stabilen Cluster bei ($\tilde{T} = 0,7$; $\tilde{V}/N = 20$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 10$; $m_B/m_A = 1$; Mittelungsintervall $\Delta\tilde{t} = 106$)	67
Abb. 5.16	Verteilung der Residenzzeiten der A- und B-Moleküle im stabilen Cluster bei ($\tilde{T} = 0,7$; $\tilde{V}/N = 20$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 8$; $m_B/m_A = 65$; Mittelungsintervall $\Delta\tilde{t} = 31$)	67
Abb. 5.17	Paarverteilungsfunktion der B-Moleküle im Cluster der Größe 8 bei ($\tilde{T} = 0,2$; $\tilde{V}/N = 150$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 57$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AB} = 1,2$)	69
Abb. 5.18	Moleküldichte im Cluster der Größe 68 bei ($\tilde{T} = 0,2$; $\tilde{V}/N = 150$) ohne Trägergas	69
Abb. 5.19	Dichte der A- und B-Moleküle im Cluster der Größe 8 bei ($\tilde{T} = 0,2$; $\tilde{V}/N = 150$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 57$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AB} = 1,2$)	70
Abb. 5.20	Paarverteilungsfunktion der A-B-Bindung im Cluster der Größe 8 bei ($\tilde{T} = 0,2$; $\tilde{V}/N = 150$; $\epsilon_{BB} = 57$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AB} = 1,2$)	70

Tabellenverzeichnis

	Seite
Tab. 4.1 Lennard-Jones-(6/12)-Potentialparameter, Molekularmassen und charakteristische Größen für einige einfache Gase nach /51/	37
Tab. 5.1 Dampfdruck und Potentialtiefe für einige Edelgase nach /51/ und /61/	52

Liste der verwendeten Symbole

a_i	Aktivitätskoeffizient der Komponente i
B_2	2. Virialkoeffizient
β	Stoßrate der Moleküle
$\beta = 1/kT$	reziproke Temperatur
ϵ	Potentialtopftiefe
F	freie Energie
G	freie Enthalpie
$g(r)$	Paarverteilungsfunktion
h	Planck'sches Wirkungsquantum
I	Nukleationsrate
J	Gesamtzahl von Zeitschritten bei Mittelwertbildung
k	Boltzmannkonstante
L	Kantenlänge der Primärzelle
λ	Molekülzahl im Cluster
LJ	Lennard-Jones
m	Molekularmasse
MC	Monte-Carlo
MD	Molecular-Dynamics
μ	chemisches Potential
N	Gesamtanzahl Moleküle
n	Moleküldichte
p	Druck
$p_{\text{sat}}(T)$	Sättigungsdruck bei der Temperatur T
Q	Konfigurationsintegral eines Teilsystems
Φ	Wechselwirkungspotential
R	Gaskonstante
r	Radius

r_{ij}	Abstand der Moleküle i und j
\vec{r}	Ortsvektor
r_0	Abschneidedistanz für WW-Potential
r_c	kritischer Abstand für Clustergrößenbestimmung
S	Entropie
$S = p/p_{\text{sat}}$	Übersättigung
σ	Moleküldurchmesser bzw. charakteristische Länge des WW-Potentials
T	absolute Temperatur
t	Zeit
V	Volumen
\vec{v}	spezifisches Molvolumen
v_j	i -te Komponente des Geschwindigkeitsvektors
v	Geschwindigkeitsvektor
w	Wahrscheinlichkeit
x_c	charakteristische Länge des Gesamt-WW-Potentials
x_j	i -te Komponente des Ortsvektors
Z	Zeldovich-Faktor
Z	Konfigurationsintegral des Gesamtsystems

untere Indizes:

A	Molekülsorte A
akt	Momentanwert
B	Molekülsorte B
G	gasförmige Phase
L	flüssige Phase
o	Anfangswert

obere Indizes:

- ~ dimensionslose Größen
- Mittelwert
- * kritische Größen

1. Einleitung

1.1 Problemstellung

Die Bildung von Partikeln aus Gasphasen ist ein in der Natur häufig zu beobachtender Prozeß, ja er kann als die Hauptquelle der in der Erdatmosphäre luftgetragenen ultrafeinen Partikeln betrachtet werden, die aufgrund ihrer außerordentlich langen Lebensdauer (Wochen bis Jahre) einen bedeutenden Einfluß etwa auf den Strahlungshaushalt der Erde und damit das Klima haben. Im Gegensatz dazu sind die Partikeln, die durch mechanische Fraktionierung entstehen, im Mittel erheblich größer und besitzen, begünstigt auch durch ihre bodennahe Freisetzung, eine erhebliche kürzere Verweildauer in der Atmosphäre.

Aber auch in vielen technischen Prozessen ist die Bildung von Partikeln oder Tröpfchen bzw. Clustern durch spontane Phasenübergänge von großer Bedeutung. Dazu zählen im Prinzip fast alle durch technische Verbrennungsprozesse entstehenden ultrafeinen Partikeln mit Durchmesser deutlich unter $1 \mu\text{m}$, die sich überwiegend über den Umweg metallischer und oxidischer Dampfphasen durch spontane Nukleation bilden in den Zonen rasch abfallender Temperatur nach Verlassen der eigentlichen Verbrennungszonen.

Auch in thermischen Wärmekraftmaschinen kann spontane Tröpfchenbildung stattfinden, wie zum Beispiel in Turbinenendstufen, wo diese zu großen Schäden durch Tropfenerosion führt, so daß ein großes Interesse darin besteht, zu wissen, wie diese Tröpfchenbildung zu verhindern ist. Dies ist nur ein Beispiel für die generelle Beobachtung, daß Clusterbildung als Vostufe zur Bildung makroskopischer Tröpfchen oder Partikeln in Strömungen mit rasch abfallenden Druck- und Temperaturgradienten vorkommt, ja daß diese Expansionsströmungen zur experimentellen Untersuchung von Clusterbildung bzw. Kondensation besonders geeignet sind.

Bereits dieser kurze Überblick zeigt, daß an einer quantitativen Beschreibung von Nukleationsvorgängen aus den verschiedensten Gründen großes Interesse besteht. Wie später in Abschnitt (2.1) noch erläutert werden soll, besitzen die klassischen Ansätze eine Reihe von Unzulänglichkeiten, die im wesentlichen in den Schwierigkeiten begründet sind, die thermodynamischen Eigenschaften der Mikrocluster zu bestimmen, die am Anfang jedes Nuklea-

tionsvorgangs stehen. Deshalb traten sehr bald, nachdem entsprechend große und schnelle Rechner zur Verfügung standen, neben den Bemühungen die klassischen Gleichungen zu verbessern, Versuche, die Struktur und die thermodynamischen Eigenschaften der Mikrocluster, sowie ihren Entstehungsprozeß durch direkte Simulation mittels Monte-Carlo-Simulationsrechnungen (MC) oder Molecular-Dynamics-Rechnungen (MD) - wie in dieser Arbeit - zu untersuchen.

1.2 Stand der Kenntnis

Die Behandlung thermodynamischer Fragestellungen und speziell auch von Phasenübergängen mit Hilfe der Computersimulation, auch Computereperiment genannt, ist inzwischen eine in der Literatur eingeführte Methode. Die in der vorliegenden Arbeit verwendete MD-Methode wurde erstmals von Alder und Wainright /1/ zum Studium eines Fluids, dessen molekulare Wechselwirkung mit einem Harte-Kugel-Potential simuliert wird, eingesetzt. Später wurden diese Arbeiten auch auf Systeme mit einem Kasten-Potential ausgedehnt. Generell kann festgestellt werden, daß diese beiden einfachsten Wechselwirkungspotentiale für Untersuchungen zum grundsätzlichen Verständnis vom Verhalten von Vielteilchensystemen besonders geeignet sind, da sie besonders günstige Real- zu Rechenzeitverhältnisse erlauben.

So wurden von Schieve und Zurek /2,3,4/ eine umfangreiche Studie zur Clusterbildung in einem 2-dimensionalen System mit Hilfe der MD-Methode unter Annahme eines Kasten-Potentials durchgeführt. Sie fanden bei $kT = 0,5 \cdot \epsilon$ einen Phasenübergang des Systems, der sich zum einen in einer ausgeprägten Singularität der spezifischen Wärme, sowie einer grundlegenden Veränderung der Clustergrößenverteilung (siehe Abb. 1.1) äußert. Es zeigt sich die für das Auftreten von Nukleation in endlichen Systemen typische bimodale Größenverteilung. Ausgehend von diesen Ergebnissen unternahmen die Autoren Versuche, die zur Bildung eines Clusters notwendige freie Energie aus ihren MD-Daten mittels einer mikroskopischen statistischen Theorie direkt zu berechnen ohne Zuhilfenahme der sonst üblichen klassischen Kapillaritätstheorie. Ihre mit diesem Ansatz gewonnenen Clustergrößenverteilungen stimmen zumindestens qualitativ mit den direkt in den Rechnungen ermittelten Clustergrößenverteilungen überein.

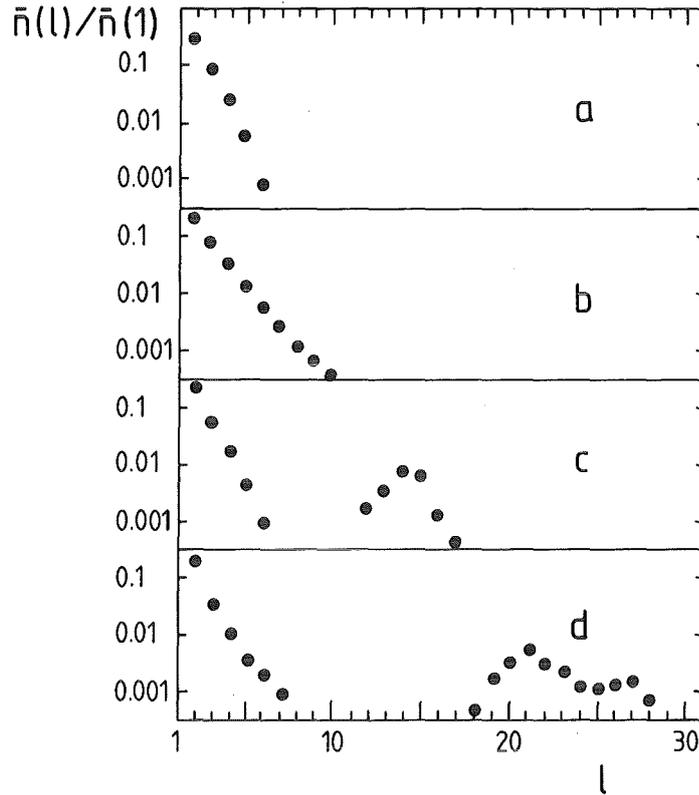


Abb. 1.1 Clustergrößenverteilung als Funktion der Systemenergie aus /4/
a) $\tilde{E}_{\text{ges}} = 0,5$; b) $\tilde{E}_{\text{ges}} = 0,3$; c) $\tilde{E}_{\text{ges}} = 0$; d) $\tilde{E}_{\text{ges}} = -0,2$

Untersuchungen sowohl mittels der MD- als auch der MC-Methode mit einem mehr realistischen Potential und in einem 3-dimensionalen System führten Rao, Berne und Kalos /5/ durch. Sie benutzten ein abgeschnittenes Lennard-Jones-(6/12)-Potential, wie es auch in den der vorliegenden Arbeit zugrundeliegenden Rechnungen angewendet wurde. Die Ergebnisse dieser Autoren sind deshalb mit den Ergebnissen dieser Arbeit für homomolekulare Fälle unmittelbar vergleichbar.

Alle ihre Rechnungen wurden bei $kT = 0,7 \cdot \epsilon$ durchgeführt. Umfangreiche Variationen erfolgten dagegen bezüglich der Molekülkonzentration, sowie des Weges wie der Gleichgewichtszustand erreicht wurde. Zum einen wurde dazu vom flüssigen komprimierten Zustand aus die gewünschte Molekülkonzentration durch Expansion eingestellt, zum anderen wurde direkt von der übersättigten Gasphase ausgegangen. Dabei wurde in den Fällen geringerer Übersättigung Hysterese gefunden, so daß je nach Ausgangszustand verschiedene Ergebnisse erzielt wurden. Bei Vorgabe großer Übersättigung ($S > 10$) ver-

schwand dieser Effekt, so daß sich unabhängig vom Ausgangszustand ein Cluster bestimmter Größe einstellte, das mit dem umgebenden Gas im Gleichgewicht steht. Zwischen den Ergebnissen der MC- und MD-Methode konnte kein signifikanter Unterschied festgestellt werden.

Untersuchungen, die zusätzlich zu dem angeführten LJ-Potential ein 3-Körper-Potential berücksichtigen, wurden in jüngerer Zeit zur Nukleation vom übersättigtem Argon und Xenon von Polymeropoulos und Brickmann /6,7/ durchgeführt. Sie fanden, daß die Stabilität bzw. die Lebensdauer der größeren Cluster durch die Hinzunahme des 3-Körper-Potentials insbesondere bei niedrigen Temperaturen gesteigert wird. Wegen des erheblichen zusätzlichen Rechenaufwands durch die Berücksichtigung des 3-Körper-Potentials ist die Systemgröße, die simulierbar ist, allerdings erheblich kleiner als bei sonstigen Programmen. Aus diesem Grunde kommt die Anwendung von 3-Körper-Potentialen bei der Simulation von binären Gemischen wie in der vorliegenden Arbeit nicht in Frage, da sonst die Zahl der möglichen Moleküle der beiden Sorten zu klein wäre.

Arbeiten zur Keimbildung in binären Gemischen existieren dagegen nur auf dem experimentellen Gebiet bzw. im Rahmen einer mehr phänomenologischen Theorie. Computerexperimente zu dieser Problematik wurden noch nicht durchgeführt, sondern nur einige Untersuchungen zu den Eigenschaften homogener binärer Phasen /8,9/.

1.3 Ziel der Untersuchungen

Wie schon im vorigen Abschnitt erwähnt, wurde die MD-Methode bis jetzt noch nicht auf binäre Gemische angewandt. Erst in jüngster Zeit wurde von Hoheisel und Lucas /9/ einige thermodynamische Eigenschaften binärer, homogener Phasen mittels der MD-Methode bestimmt. Als erstes galt es daher die Anwendbarkeit der MD-Methode auf binäre Systeme unter besonderer Berücksichtigung der Clusterbildung zu zeigen. Dazu wurde ein eigenes Computerprogramm UTILA entwickelt, dessen numerische Schema bei der Berechnung des multidimensionalen Kraftvektors, sowie bei der Auswertung der im Laufe der Iteration entstehenden Konfigurationen speziell auf binäre Systeme ausgelegt ist.

Nach der Verifizierung des Computerprogramms durch Vergleiche mit Literaturergebnissen zur Keimbildung in homomolekularen Systemen, war es die erste Aufgabe, zu zeigen, inwieweit die Nukleation eines Gases durch die Anwesenheit eines zweiten nur schwach kondensierenden Gases beeinflußt wird, zumal dies der üblichen experimentellen Vorgehensweise sehr nahe kommt.

Durch entsprechende Variation des Dampfdruckverhältnisses der beiden Gase galt es als nächstes auszuloten, ab welchem Verhältnis mit Mischclusterbildung zu rechnen ist. Bei der Bearbeitung dieser Fragestellung galt es dann zu klären, wo sich abhängig von jeweils vorgegebenen Wechselwirkungspotentialen und der Temperatur die jeweiligen Moleküle der beiden Sorten in den sich bildenden Clustern einlagern. Von zusätzlichem Interesse war dabei, ob Rückschlüsse aus den gefundenen Konfigurationen auf die Clusterbildungsenergie oder andere Eigenschaften der Mischcluster möglich sind.

2. Grundlagen

2.1 Klassische Nukleationstheorie

Der Ausgangspunkt jeder Art von Nukleation sind metastabile Zustände, die dadurch ausgezeichnet sind, daß sie zwar eine erhebliche manchmal sogar unendliche Lebensdauer besitzen, daß aber ein anderer Zustand des Systems unter den gleichen thermodynamischen Bedingungen energetisch günstiger ist und damit den thermodynamischen Gleichgewichtszustand entspricht. Derartige metastabile Zustände treten nicht nur in Form der in dieser Arbeit im Vordergrund stehenden übersättigten Gasphasen auf, sondern bei fast allen übrigen Systemen, die einen Phasenübergang durchlaufen können. Die Zielrichtung einer Nukleationstheorie wird daher die Entwicklung eines Formalismus zur Beschreibung des Zusammenbruchs derartiger metastabiler Zustände bzw. die Beantwortung der Frage sein, unter welchen Umständen mit diesem Zusammenbruch und der Bildung der neuen Phase zu rechnen ist.

Im Hinblick auf die Thematik dieser Arbeit sollen sich die im folgenden wiedergegebenen Ansätze auf die Nukleation aus übersättigten Gasphasen beschränken, obwohl sich die generellen Formalismen auch auf andere Systeme übertragen lassen.

Der Grund für den Zusammenbruch der metastabilen Phase ist entweder eine äußere Störung des Systems, im konkreten Fall z. B. durch die Anwesenheit von Ionen oder in Submikronpartikeln in der übersättigten Gasphase oder aber durch eine thermische Fluktuation hinreichender Größe. Im Gegensatz dazu brechen instabile Zustände bereits bei infinitesimalen Fluktuationen /10/ zusammen. Den zweiten Fall bezeichnet man als homogene Nukleation, die hier behandelt werden soll, den ersten als heterogene Nukleation.

Anzustreben sind also zunächst Gleichungen, die Aussagen für die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Fluktuation bestimmter Größe, im Falle der Keimbildung aus übersättigten Gasphasen von Clustern entsprechender Größe liefern. Da es sich um ein metastabiles System handelt, muß zur Bildung einer Fluktuation einer bestimmten Größe eine gewisse Arbeit aufgewendet werden, die, wenn man, wie in der klassischen Nukleationstheorie üblich, von isobar-isothermen Verhältnissen ausgeht, gleich der freien Enthalpie ΔG ist, die mit der Fluktuation verbunden ist. Da die Entropie-

änderung ΔS des Gesamtsystems gleich $-\Delta G/T$ ist, ergibt sich für die Wahrscheinlichkeit w der Fluktuation /11/

$$\ln w \sim \Delta S = -\Delta G/T \quad (2.1)$$

Die Bildungsenthalpie ΔG für ein Cluster des Radius r , die somit als erste entscheidende Größe zu berechnen ist, ergibt sich nach /12/ und /13/ für homomolekulare Systeme als Summe eines Oberflächen- und eines Volumenterms:

$$\Delta G(r) = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4\pi}{3} r^3 \cdot n_L \cdot (\mu_L - \mu_G) \quad (2.2)$$

$$\mu_L - \mu_G = kT \cdot \ln(p/p_{\text{sat}}) = kT \cdot \ln S \quad (2.3)$$

$$\frac{4\pi}{3} r^3 \cdot n_L = \ell \quad (2.4)$$

Diese Formel läßt sich für ideale Mischungen, bei denen die Molvolumina durch die Anwesenheit der anderen Komponenten nicht verändert werden, unschwer auch auf N-komponentige System übertragen /14,15/:

$$\Delta G(\ell_1, \dots, \ell_N) = \sum_{i=1}^N \ell_i \cdot v_i^{2/3} \cdot (36\pi)^{2/3} \cdot \gamma - kT \sum_{i=1}^N \ell_i \ln \frac{p_i}{a_i p_{\text{sat},i}} \quad (2.5)$$

Wie Abb. 2.1 steigt ΔG mit wachsender Molekülzahl ℓ abhängig von der Übersättigung S zunächst an, um dann nach Überschreitung eines gewissen Schwellenwertes bei $\ell = \ell^*$ wieder abzufallen. Dies bedeutet, daß alle Fluktuationen kleiner als ℓ^* tendenziell wieder zerfallen und daß erst wenn die Wahrscheinlichkeit (2.1) für eine kritische Fluktuation groß genug ist, die metastabile Phase unter Bildung eines Clusters von wachsender Größe zerfällt. Die erste entscheidende Frage, die von einer Nukleationstheorie zu beantworten ist, ist daher die Berechnung der Schwellenenergie $\Delta G^* = \Delta G(\ell^*)$. Im Rahmen der in (2.2) für homomolekulare Systeme und in (2.5) allgemeiner für mehrkomponentige Systeme aufgestellten Gleichungen

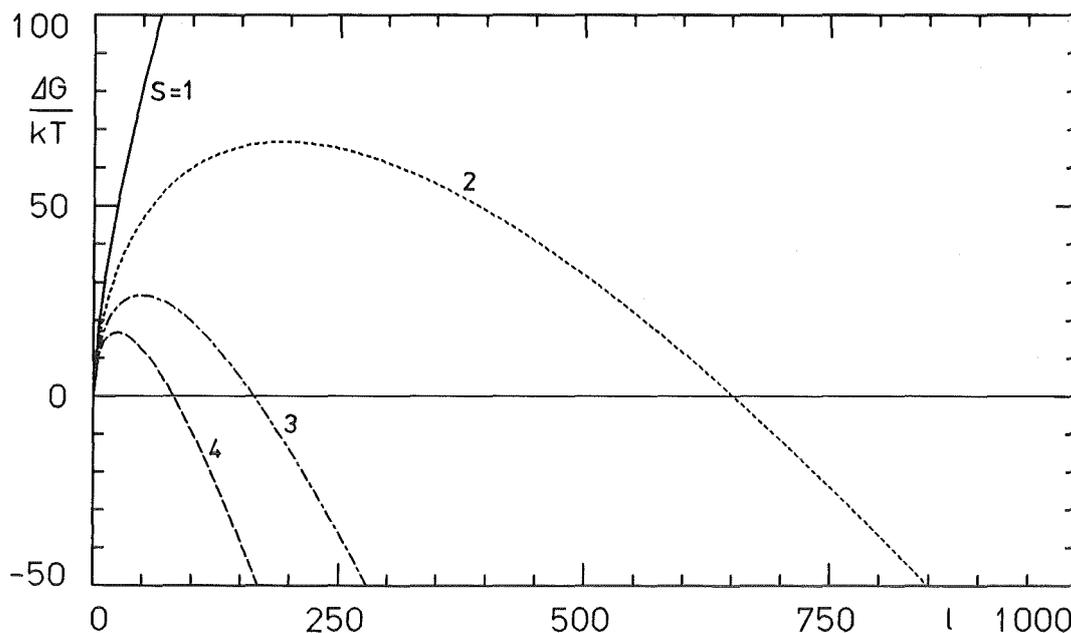


Abb. 2.1 Clusterbildungsenthalpie als Funktion der Clustergröße für Argon bei $T = 84$ K und verschiedenen Übersättigungen

läßt sich dies verhältnismäßig einfach beantworten durch Lösung der Gleichungen

$$\frac{\partial}{\partial r} G(r) = 0 \quad (2.6)$$

was dann das Maximum in Abb. 2.1 ergibt und

$$\frac{\partial}{\partial l_1} \Delta G(l_1, \dots, l_N) = \dots = \frac{\partial}{\partial l_N} \Delta G(l_1, \dots, l_N) = 0 \quad (2.7)$$

Letzteres entspricht dabei einem Sattelpunkt der durch die Funktion $\Delta G(l_1, \dots, l_N)$ definierten Hyperfläche. Aufgrund des Massenwirkungsgesetzes ist aber die Gleichgewichtskonzentration von kritischen Clustern bei der Annahme von Monomeraddition und -subtraktion als vorherrschender Reaktion

$$n(l_1^*, \dots, l_N^*) = n \cdot e^{-\Delta G^*/kT} \quad (2.8)$$

Nun ist aber speziell die Gleichgewichtsclustergrößenverteilung für die Beschreibung eines metastabilen Zustandes eine rein formale Größe, da ja ein

metastabiler Zustand per definitionem gar kein Gleichgewichtszustand ist. Der Gleichgewichtszustand ist vielmehr fiktiv nur dadurch aufrechtzuerhalten, daß man voraussetzt, daß sämtliche Cluster größer als das kritische aus dem System entfernt werden /16/. Die Gleichgewichtsgrößenverteilung ist aber trotzdem nützlich, da sie die Reaktionskonstanten zwischen den Monomeren und den subkritischen Clustern liefert, die für die Berechnung der stationären Nukleationsrate notwendig sind, wobei darunter die zeitlich konstante Produktionsrate von kritischen Clustern bei konstant gehaltenen thermodynamischen Bedingungen zu verstehen ist. Wegen des ständigen Abbaus der kritischen Cluster ist deren Konzentration im stationären Fall um einen Faktor Z , genannt Zeldovich-Faktor, niedriger als im Gleichgewichtsfall (Gl. (2.8)). Berechnungen dieses Faktors, der typischerweise in der Größenordnung von 10^{-2} bis 10^{-1} liegt, wurden für homomolekulare Systeme in /17,18,19,20/ durchgeführt, für binäre Mischungen in /15/. Die eigentliche Nukleationsrate I ergibt sich dann aus der stationären Konzentration der kritischen Cluster durch Multiplikation mit der integralen Stoßrate von Monomeren auf das kritische Cluster

$$I = \beta \cdot 4\pi r^*{}^2 \cdot Z \cdot n \cdot e^{-\Delta G^*/kT} \quad (2.9)$$

Die Problematik in der Anwendung der durch die Gleichungen (2.5), (2.7), (2.9) definierten Nukleationsrate auf die Realität liegt zum einen in den idealisierten isobar-isothermen thermodynamischen Randbedingungen, die in Experimenten im allgemeinen nur sehr kurzzeitig erreichbar sind, da der Druck nach Einsetzen der Nukleation durch die Bildung größerer Cluster bzw. makroskopischer Tröpfchen sehr rasch abfällt und die hohe Übersättigung zusammenbricht, so daß die Anwendbarkeit von Gleichung (2.9) davon abhängt, ob die Zeit zur Erreichung der notwendigen Übersättigung klein ist gegen die Relaxationszeit zur Erreichung der vorausgesetzten Stationarität. Diese Bedingung kann zum Beispiel in Experimenten in expandierenden Düsenströmungen (z. B. /21,22,23,24,25/) oder in Stoßrohren (z. B. /26,27/) erreicht werden.

Zum anderen ist die Berechnung der Bildungsenthalpie selbst in Form der Gleichungen (2.1) und (2.5) fraglich, da zu ihrer Berechnung Größen wie das chemische Potential μ_L und die Oberflächenspannung γ verwendet werden, deren Werte aber nur für kompakte Flüssigkeiten bekannt bzw. überhaupt definiert sind. So gibt es in der Literatur eine lebhaft diskutierte

lich der Berechnung von ΔG , die aber im wesentlichen Modifikationen der klassischen Gleichung durch Hinzufügung verschiedener Terme zur Berücksichtigung etwa der Desaktivierung von Freiheitsgraden, die die Cluster-moleküle hätten, wenn sie Teil einer kompakten Flüssigkeit wären, sowie der Aktivierung der Translations- und Rotationsfreiheitsgrade des gebildeten Clusters (siehe dazu z. B. /28,29,30,31/. Je nach Art der Berechnung dieser Terme ergeben sich Abweichungen gegenüber (2.9) zwischen 10^2 bis 10^{16} . Experimentell sind diese Abweichungen wegen der oben angedeuteten Schwierigkeiten aber nicht ohne weiteres aufzulösen, zumal sie von der Problematik der Anwendbarkeit der Stoffgrößen überdeckt wird. In diesem Lichte erscheint die direkte Berechnung der Bildungsenthalpie über die approximative Lösung der Zustandsintegrale durch Näherungslösungen wie die Normalschwingungsanalyse oder aber wie in jüngerer Zeit mittels Computersimulation sinnvoller. Letztere Punkte sollen im nächsten Abschnitt noch etwas ausführlicher angesprochen werden.

2.2 Computereperimente

2.2.1 Motivation zur Durchführung von Computereperimenten

Die Nukleation bzw. Clusterbildung aus übersättigten Gasen ist ein Spezialfall aus der großen Gruppe der Vielteilchenprobleme, so daß sie sich mit den Mitteln der statistischen Physik behandeln läßt. Dies setzt voraus, daß zum einen die Wechselwirkungspotentiale der Teilchen bzw. der Hamiltonoperator des Gesamtsystems bekannt sind, zum anderen, daß diese von einer Form sind, daß sie einer mathematischen Behandlung zugänglich sind. Beides kann für reale Systeme nicht ohne weiteres vorausgesetzt werden.

Wechselwirkungspotentiale zwischen Atomen bzw. Molekülen können durch Auswertung von Streuexperimenten mit Wellen- oder Korpuskelstrahlen, durch Analyse der Kristallstruktur, sowie aus Messungen des Virialkoeffizienten, der verschiedenen Diffusionskoeffizienten und anderen Transporteigenschaften bestimmt werden /32/. Das Ergebnis derartiger Messungen sind dann im allgemeinen Bestfitparameter für vorher gewählte Modellpotentiale, wobei durch Auswertung verschiedener Experimente herauszufinden ist, welches Potential für das betrachtete Material das geeignetste ist. Drei der insbesondere für Computereperimente am meisten benutzten Modellpotentiale sind:

das "Harte-Kugel-Potential"

$$\phi_{HK}(r) = \begin{cases} \infty & \text{für } r \leq \sigma \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.10)$$

das "Kasten-Potential"

$$\phi_{SW}(r) = \begin{cases} \infty & \text{für } r \leq \sigma_1 \\ -\varepsilon & \text{für } \sigma_1 \leq r \leq \sigma_2 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.11)$$

und das "Lennard-Jones-Potential"

$$\phi_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (2.12)$$

Daneben sind noch eine Reihe weiterer Potentiale wie z. B. das Buckingham-Potential, sowie spezielle Potentiale für polare Materialien wie Wasser, Ammoniak u. a. gebräuchlich. Zu bemerken ist dabei, daß alle genannten Potentiale nur Potentiale zwischen Molekülpaaren sind, wobei das Potential des Gesamtsystems sich durch paarweise Addition der Einzelpotentiale ergibt. Diese Annahme soll später noch etwas ausführlicher diskutiert werden.

Wenn man nun voraussetzt, daß die Wechselwirkungspotentiale des Systems bekannt sind, läßt sich daraus im Prinzip das Systemverhalten und seine Eigenschaften mit Hilfe der Methoden der statistischen Thermodynamik berechnen. Da es sich bei der Keimbildung aus übersättigten Gasphasen in fast allen Fällen um rein klassische Systeme handelt, kann man sich im allgemeinen auf die Anwendung der klassischen statistischen Mechanik beschränken.

Die Ausgangsbasis dafür ist die Berechnung des Zustandsintegrals des betrachteten Systems, da sich aus diesem Systemgrößen wie Druck, Volumen, Kompressibilität etc. berechnen lassen.

$$Z = \frac{1}{N!} \int e^{-\beta H} d\Gamma = \underbrace{\frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \int e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m_i}} dp_1 \dots dp_{3N}}_{Z_{id}} \underbrace{\frac{1}{V^N} \int e^{-\beta \sum_{kj} \phi_{ij}} dx_1 \dots dx_{3N}}_{Z_{korr}} \quad (2.13)$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß die Hamilton-Funktion sich durch einfache Summation aus kinetischer Energie und nur ortsabhängigem Potential gewinnen läßt und kein geschwindigkeitsabhängiges Potential vorkommt, wie es etwa bei Berücksichtigung von elektromagnetischen Wechselwirkungen auftreten würde. Der erste Teil des Integrals (Integration über die Impulskoordinaten) läßt sich leicht berechnen und ist gleich dem Zustandsintegral eines idealen, wechselwirkungsfreien Gases; der zweite Teil berücksichtigt die Wechselwirkung der Moleküle und ist nur für wenige idealisierte Spezialfälle (z. B. 2-dim. Ising-Modell) exakt berechenbar. Aus diesem Grunde wurden eine ganze Reihe von Näherungsmethoden entwickelt, um trotz dieser Schwierigkeit zumindestens approximative Aussagen über das Systemverhalten machen zu können.

Eine der wichtigsten für die im Rahmen dieser Arbeit im Vordergrund stehenden realen Gase ist die bekannte Mayer'sche Cluster- bzw. Virialentwicklung /33/. Dabei wird für praktische Anwendungen im allgemeinen, wie bereits angedeutet, angenommen, daß das gesamte Systempotential sich durch paarweise Addition der Einzelpotentiale ergibt, obwohl dies vom Prinzip der Clusterentwicklung keineswegs notwendig ist. Das Gesamtpotential eines Systems aus N Teilchen läßt sich damit wie folgt schreiben:

$$\phi_s(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i < j} \phi(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = \sum_{i < j} \phi_{ij} \quad (2.14)$$

Als erste vom idealen Gas abweichende Näherung ergibt sich mittels der Virialentwicklung für Z_{korr}

$$Z_{korr} = 1 - \frac{N^2}{V} B_2(T) \quad \text{mit} \quad B_2(T) = \frac{1}{2} \int (1 - e^{-\beta \phi(r)}) dV \quad (2.15)$$

In (2.15) wird bereits eine weitere häufig benutzte Vereinfachung ausgenutzt, daß das Wechselwirkungspotential nur vom Abstand r zwischen den Teilchen abhängen soll.

Für die freie Energie $F = -kT \ln Z$ ergibt sich somit unter Verwendung von $\ln(1+x) \approx x$

$$F = F_{id} + \frac{N^2 kT}{V} \cdot B_2(T) \quad (2.16)$$

und den Druck

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = \frac{N \cdot kT}{V} \left(1 + \frac{N \cdot B_2(T)}{V} \right) \quad (2.17)$$

Da $B_2(T)$ für anziehende Potentiale negativ ist, ergibt sich somit eine Reduzierung des Drucks gegenüber dem idealen Gas. Andererseits kann durch Messung der Zustandskurve (2.17) der Virialkoeffizient B_2 bestimmt werden und daraus unter Benutzung von (2.15) Rückschlüsse auf das intermolekulare Wechselwirkungspotential gezogen werden.

Es ist im übrigen darauf hinzuweisen, daß die Definition des Clusters in der Mayer'schen Clusterentwicklung sich grundlegend von derjenigen des physikalischen Clusters wie sie später verwendet werden soll, unterscheidet. Der Mayer'sche Clusterbegriff ist ein rein mathematischer und dient lediglich dazu, Wechselwirkungsmöglichkeiten zwischen Teilchen nach Anzahl und topologischer Gestalt auseinanderzusortieren und somit die Bestimmung der Virialkoeffizienten zu ermöglichen. Unter den späteren physikalischen Clustern sind dagegen konkrete Ansammlungen von Teilchen zu verstehen, die physikalisch und geometrisch zusammenhängen.

Im Hinblick darauf, daß in den später beschriebenen Molecular-Dynamics-Rechnungen Lennard-Jones-Potentiale verwendet werden, soll nun als Beispiel die Berechnung des Virialkoeffizienten für ein derartiges Gas gegeben werden. Zusätzlich wird der Virialkoeffizient für ein bei einem bestimmten Abstand abgeschnittenes Potential mit dem des vollen Potentials verglichen, da ein solches "Cut-off"-Potential in den späteren Rechnungen zur Anwendung kommt.

Das bei der Entfernung r_0 abgeschnittene LJ-Potential ergibt sich aus (2.12)

$$\phi_{LJ}^{r_0}(r) = \begin{cases} \phi_{LJ}(r) - \phi_{LJ}(r_0) & \text{für } r < r_0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.18)$$

Der Verlauf der beiden Potentiale kann der Abb. 2.2 entnommen werden. Für praktische Anwendungen muß r_0 natürlich in jedem Fall so gewählt werden, daß $|\phi_{LJ}(r_0)| \ll \epsilon$ ist, im Gegensatz zu dem in der Abbildung dargestellten Beispiel. Der Grenzwert $r_0 = \infty$ entspricht dann wieder (2.12).

Den Verlauf des sich mittels dieser Potentiale ergebenden Virialkoeffizienten als Funktion der reduzierten Temperatur kT/ϵ läßt sich der Abb. 2.3 entnehmen, wobei einmal der sich durch Anwendung von $r_0 = 2,5 \cdot \sigma$ und einmal der sich mit $r_0 = \infty$ ergebende Virialkoeffizient aufgetragen ist. Bemerkenswert ist dabei, daß zum einen die prinzipielle Art der Temperaturabhängigkeit durch das Abschneiden des Potentials nicht wesentlich geändert wird, zum anderen aber die Abweichung der beiden Kurven voneinander erheblich größer ist, als es von der Verminderung der Potentialtopftiefe her um nur 1,6 % zu erwarten wäre. Die Abweichung ist also wesentlich durch die Vernachlässigung des langreichweitigen Potentialanteils verursacht. Da der Koeffizient B_2 zu den Koeffizienten der Van-der-Waals-Zustandsgleichung korreliert ist, läßt sich unmittelbar einsehen, daß damit auch die Sättigungsdruckkurve entsprechend verschoben ist, was beim Gebrauch von tabellierten Dampfdruckkurven zu Bestimmung von thermodynamischen Zuständen, bei denen Rechnungen durchgeführt werden sollen, unter Umständen zu beachten ist. Ein physikalischer Grund für den Gebrauch eines abgeschnittenen Potentials besteht darin, daß in Wirklichkeit die Fernwirkung des WW-Potentials durch andere Teilchen abgeschirmt wird. Dies bedeutet auch, daß dadurch die Wechselwirkungen nicht mehr unabhängig voneinander sind, was eine der Voraussetzungen für die übliche Form der Clusterentwicklung ist. Insofern erscheint auch im Hinblick auf die Selbstkonsistenz der gemachten Voraussetzungen ein in endlicher Distanz verschwindendes WW-Potential sinnvoller. Wenn jedoch Effekte mit großer Kohärenzlänge untersucht werden (wie zum Oberflächenwellen), muß der langreichweitige Anteil des Potentials möglicherweise in Form einer Störungsrechnung mit berücksichtigt werden /34/, unter Umständen sind dann sogar 3-Körper-Wechselwirkungen mitzubedenken.

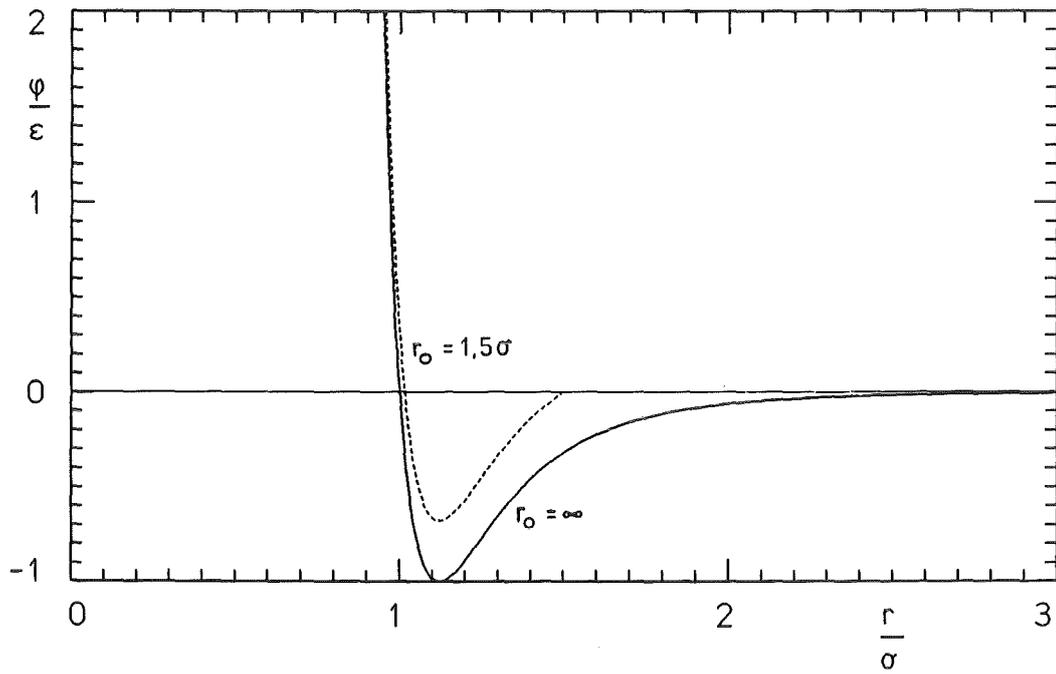


Abb. 2.2 Lennard-Jones-(6/12)-Potential

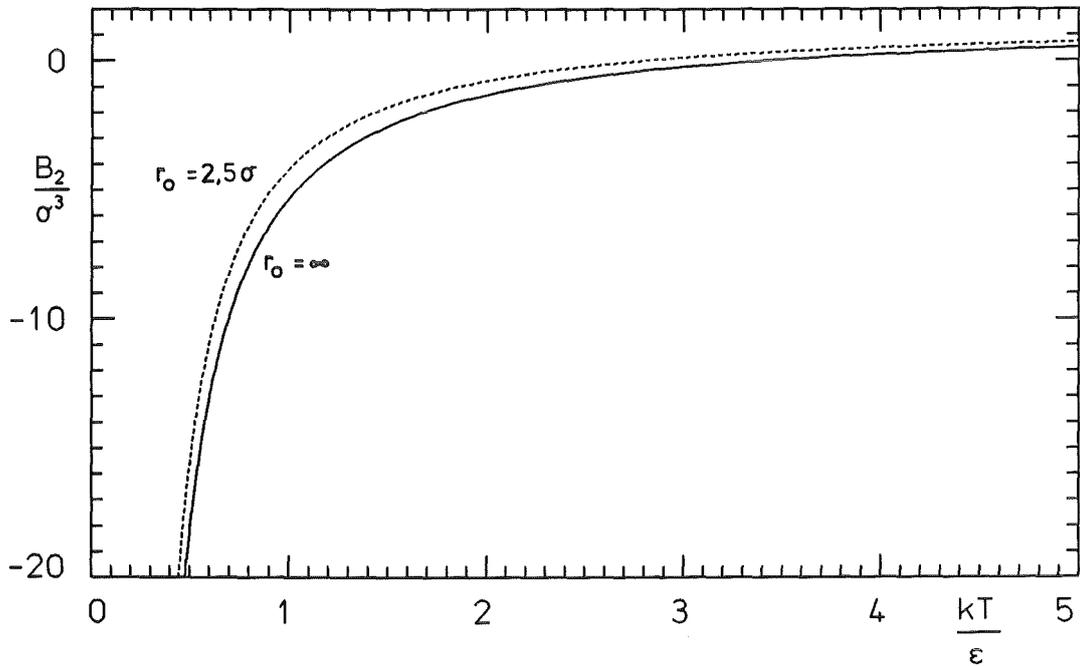


Abb. 2.3 2. Virialkoeffizient für ein Lennard-Jones-Gas als Funktion der reduzierten Temperatur

Für metastabile Zustände, wie in Abschnitt (2.1) beschrieben, die Voraussetzung für das Auftreten von Nukleation sind, ist die Mayer'sche Clusterentwicklung allerdings nicht ohne weiteres brauchbar. Dies aus zwei Gründen:

- 1) Die Virialentwicklung ist nicht mehr konvergent. Dies ist leicht verständlich, da die neue Phase energetisch stabiler ist als die alte und somit die Voraussetzung, daß topologisch zusammenhängende Konfigurationen mit steigender Größe unwichtiger werden, verletzt ist.
- 2) Da es sich bei den Mayer'schen Clustern nur um eine mathematische Abstrahierung möglicher Wechselwirkungskonfigurationen handelt, können daraus auch keine Informationen über die Verteilung oder die Existenz der bei der Beobachtung von Nukleationsvorgängen wichtigen physikalischen Clustern gewonnen werden.

Deshalb wurde bereits 1939 von Frenkel und Band /35,36/ eine Entwicklung des Zustandsintegrals nach physikalischen Clustern vorgeschlagen, wobei das Gesamtsystem aus Teilsystemen, die nicht miteinander wechselwirken, aber miteinander im chemischen Gleichgewicht stehen, besteht. Jedes Teilsystem besteht aus den Clustern einer bestimmten Größe. Das Zustandsintegral (wegen des Teilchenaustausches zweckmäßigerweise das großkanonische Zustandsintegral) ergibt sich damit zu:

$$\lambda n Z = \sum_{\ell} Q_{\ell} \cdot y^{\ell} \quad \text{mit} \quad y = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot e^{-\pi/RT} \quad (2.19)$$

Von Stillinger /37/ wurde diese Gleichung noch durch Terme ergänzt, die sich daraus ergeben, daß bei Vorhandensein eines Clusters einer bestimmten Größe für die übrigen Teilchen nicht mehr der volle Konfigurationsraum zur Verfügung steht. Dies führt zu einer Erhöhung der zur Bildung der Cluster notwendigen freien Energie (vgl. Abschnitt (2.1) abhängig von der Teilchenkonzentration. In jedem Falle, ob der ursprüngliche Frenkel-Band-Ansatz oder deren Modifikation nach Stillinger verwendet wird, bleibt die Aufgabe die Konfigurationsintegrale Q_{ℓ} der Einzelcluster zu berechnen.

$$Q_{\ell} = \frac{1}{\ell!} \int e^{-\beta \sum_{i < j} \phi_{ij}} dx_1 \dots dx_{3\ell} \quad (2.20)$$

Die Lösung dieser Integrale ist nur für kleine Werte von λ und stark vereinfachte Modellpotentiale wie das Square-well-Potential (Gl. (2.11)) möglich. So gibt es analytische Berechnungen für Q_λ bis zu einer Molekülzahl von $\lambda = 10$ für sogenannte "Gittergase" mit Nächster-Nachbar-Wechselwirkung. Aufbauend auf diese Rechnungen wurde von Dickman und Schieve /38/ ein näherungsweise Skalierungsgesetz entwickelt, das für große λ in den klassischen Ansatz (Gl. (2.2)) übergeht. Eine weitere vor allem bei niedriger Temperatur anwendbare Methode ist die Normalschwingungsanalyse /39/, wobei nach Bestimmung der Clusterkonfiguration minimaler potentieller Energie die Kraftmatrix und daraus die entsprechenden Frequenzen berechnet werden.

Da nun, wie bereits aus diesem kurzen und unvollständigen Überblick hervorgeht, das Verhalten einer Vielteilchensystems selbst unter stark vereinfachenden Voraussetzungen exakt kaum berechenbar ist, liegt es nahe zu versuchen, das Zustandsintegral numerisch zu lösen oder das Systemverhalten durch direkte Simulation des Einzelteilchenverhaltens zu berechnen.

Dazu wurden zwei Methoden entwickelt, die direkte Simulations-Monte-Carlo-(MC)-Methode und die Molecular-Dynamics-(MD)-Methode. Quasi als Kombination beider Methoden gibt es zusätzlich noch die Methode der stochastischen Dynamik, die aber vor allem für die Simulation der Bewegung von größeren Partikeln in Trägergasen oder Flüssigkeiten verwendet wird /40/. Diese soll deshalb an dieser Stelle nicht näher erläutert werden.

In den folgenden Abschnitten sollen die MC-Methode und die in der vorliegenden Arbeit verwendete MD-Methode beschrieben werden.

2.2.2 Monte-Carlo-Methode

Die MC-Methode ist prinzipiell eine von vielen Methoden zur numerischen Berechnung von Integralen, die aber speziell geeignet ist, hochdimensionale Mehrfachintegrale zu berechnen, was auch der Ausgangspunkt zu ihrer Entwicklung war, da die normalen standardmäßigen Integrationsmethoden zu deren Berechnung wenig geeignet sind. Dies gilt insbesondere auch für das Zustandsintegral eines Vielteilchensystems (Gl. (2.13)).

Die MC-Methode besteht nun im Prinzip ganz einfach darin, aus dem Konfigurationsraum völlig beliebig Punkte herauszugreifen und den Wert des Integrals durch den Mittelwert der Funktionswerte an diesen Punkten zu approximieren. Für den Fall der Gleichung (2.13) bedeutet dies (nur den Ortsanteil betrachtet):

$$Z_{\text{korr}} = \frac{1}{V^N} \int_V e^{-\beta\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)} d^3\vec{r}_1, \dots, d^3\vec{r}_N \approx \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M e^{-\beta\Phi(\vec{r}_1^i, \dots, \vec{r}_N^i)} \quad (2.21)$$

Dabei soll M die Anzahl der zufälligen ausgewählten Punkte ("samples") sein. In Wirklichkeit ist die in Gl. (2.21) beschriebene Methode allerdings wenig brauchbar, da ihre Konvergenz zu schlecht ist. Aus diesem Grunde wählt man die Punkte des Phasenraums nicht gleichverteilt, sondern nach einer Wahrscheinlichkeit, die den Eigenschaften des Integranden angepaßt ist (siehe dazu u. a. /41,42,43/). Die Details der Durchführung sind grundlegend in /43/ beschrieben. Vom physikalischen Standpunkt aus kann man die MC-Methode mit der Ermittlung von Ensemble-Mittelwerten vergleichen, d. h. im Prinzip wird der Wert irgendeiner Variablen dadurch gemessen, daß man sehr viele gleichartige Systeme untersucht, die sich aber gerade zufällig in einer anderen Konfiguration befinden. In der Literatur wird diese Methode deshalb auch manchmal mit der Durchführung von Reihen von Experimenten an gleichartigen Systemen verglichen. Im übrigen muß natürlich betont werden, daß aus Rechenzeit- und Speicherplatzgründen die Berechnung wirklich makroskopischer Systeme, wie sie oben angesprochen wurden, nicht möglich ist, sondern man sich auf Systeme, bestehend aus typischerweise $10^3 - 10^4$ (bis zu 10^6 für extrem einfache Systeme, wie Perkolation /44/) Teilchen, beschränken muß. Um nun trotzdem Aussagen über das Verhalten makroskopischer Systeme machen zu können, müssen geeignete Randbedingungen gewählt werden. Dazu werden in der Literatur 4 Möglichkeiten genannt, die im folgenden kurz beschrieben werden sollen /41/. Diese Betrachtungen über die Wahl der Randbedingungen gelten natürlich genauso für die MD-Rechnungen.

1) Freie Oberflächen

Hier wird bewußt nur ein kleines, isoliertes System betrachtet, wobei keine Wechselwirkungen über die Zellengrenzen hinaus betrachtet werden. Dadurch ist diese Art der Randbedingungen auf das Studium kleiner Par-

tikeln, wobei deren Oberfläche als Zellengrenze festgehalten wird, beschränkt. Für die Untersuchung etwa der Wechselwirkung eines Tröpfchens mit dem umgebenden Dampf muß das untersuchte System so groß sein, daß das Tröpfchen als Untersystem enthalten ist.

2) Stochastische Randbedingungen

Das untersuchte System wird als Untersystem eines großen Systems behandelt. Dabei wird die Umgebung dieses Systems durch Zufallskräfte simuliert, deren zeitliche und örtliche Korrelationen mit denjenigen übereinstimmen, wie sie in Systemen der zu untersuchenden Art üblicherweise gefunden werden. Diese Methode ist allerdings noch wenig verbreitet und wird deshalb in der Literatur auch wenig zitiert.

3) Periodische Randbedingungen

Diese Art der Randbedingungen wird derzeit am meisten benutzt. Dabei wird das gesamte als unendlich ausgedehnt betrachtete System durch sich periodisch fortsetzende Zellen approximiert. Dies bedeutet für eine beliebige Größe $A(\mathbf{r})$:

$$A(\vec{r}) = A(\vec{r} + \underline{M} \cdot \vec{L}) \quad \text{mit} \quad \underline{M} = \begin{pmatrix} m_1 & & 0 \\ & m_2 & \\ 0 & & m_3 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad L = (L_1, L_2, L_3) \quad (2.22)$$

m_1, m_2, m_3 seien dabei beliebige ganze Zahlen, L_1, L_2, L_3 die drei Kantenlängen der betrachteten Zelle (kartesische Koordination vorausgesetzt). Die Wahl der Konstanten L_1, L_2, L_3 kann bei der Berechnung von Eigenschaften kristalliner Strukturen (wie etwa Änderung deren Symmetrieeigenschaften) von Bedeutung sein und muß deswegen in solchen Fällen sehr sorgfältig überlegt werden. Eventuell muß man diese Parameter variieren, um ihren Einfluß zu untersuchen. Für amorphe Systeme wie Flüssigkeiten oder Gase ist dagegen der Einfluß gering, wenn man vom Einfluß der Systemgröße absieht. Klar ist weiterhin, daß die Untersuchung von Korrelationen über Distanzen, die die halbe Zellenlänge überschreiten, nicht möglich ist, ebensowenig wie langreichweitige Fluktuationen irgendwelcher Größen.

4) Freie Oberflächen mit selbstkonsistentem effektivem Feld

Diese Art der Randbedingungen wird bis heute ausschließlich für ferromagnetische Systeme verwendet. Dabei wird die Umgebung des betrachteten kleinen Systems durch ein Feld simuliert, das ausschließlich an den Oberflächen wirkt. Dieses Feld wird dabei im allgemeinen als konstant angenommen und mittels der Randbedingung bestimmt, daß der Gradient des Ordnungsparameters in Richtung der Oberfläche verschwinden soll.

Da nun, wie bereits angedeutet, Einflüsse der Systemgröße auf die Ergebnisse möglich sind, muß man die erhaltenen Resultate je nach Fragestellung zu den im allgemeinen wirklich interessierenden großen System hin extrapolieren, wozu unter Umständen Rechnungen mit verschiedenen Systemgrößen durchgeführt werden müssen. In vielen Fällen ist es auch möglich, das Verhalten einzelner Parameter als Funktion der Systemgröße aufgrund phänomenologischer Theorien abzuschätzen, was die Art der durchzuführenden Extrapolation natürlich erleichtert.

2.2.3 Molecular-Dynamics-Methode

Eine zweite Möglichkeit der Simulation eines realen Vielteilchensystems ist die MD-Methode. Man stellt sich dabei das zu betrachtende System als aus Einzelteilchen zusammengesetzt vor, die den Gesetzen der klassischen Physik gehorchen und deren Bahnen und Geschwindigkeiten sich deshalb mittels der Newton'schen Bewegungsgleichungen berechnen lassen. Man gibt sich deshalb die Anfangsbedingungen (Koordinaten und Geschwindigkeiten) für jedes einzelne Teilchen vor und integriert davon ausgehend die Bewegungsgleichungen.

Die Anfangsbedingungen können im Prinzip beliebig gewählt werden, lediglich durch die Systemvorgaben (z. B. Volumen, Anfangstemperatur, Teilchenzahl etc.) eingeschränkt. Zweckmäßigerweise wird man aber Anfangsbedingungen wählen, die bereits einigermaßen vernünftigen thermodynamischen Verteilungsfunktionen gehorchen (z. B. Maxwellverteilung für die Geschwindigkeiten). Trotzdem wird man jede Rechnung anfangs solange vorantreiben, bis ein thermodynamisches Gleichgewicht erreicht ist. Dadurch soll eine weitgehende Unabhängigkeit von den Anfangsbedingungen erreicht werden. Die

Entwicklung des Systems kann dann in seiner genauen zeitlichen Abfolge verfolgt werden. Werte irgendwelcher thermodynamischen Größen lassen sich durch zeitliche Mittelwerte gewinnen. Man kann deshalb die MD-Methode im Sinne der Ergodenhypothese als Gegenstück zur MC-Methode betrachten, wo im Prinzip Ensemble-Mittelwerte gebildet werden.

Da natürlich bezüglich der Beschränkung in der Anzahl der Teilchen zumindestens das Gleiche gilt wie für die MC-Methode, ergibt sich hier, wie bereits erwähnt, die gleiche Problematik bezüglich der Randbedingungen. In der Literatur werden im wesentlichen die 1. Möglichkeit (freie Oberflächen) und die 3. Möglichkeit (periodische Randbedingungen) verwendet. Freie Oberflächen dienen wie im Falle der MC-Rechnungen zum Studium des Verhaltens definierter kleiner Systeme (etwa Clustern festgelegter Größe siehe z. B. /45,46/). In den Arbeiten aber (z. B. /1,5/), die zum Ziel haben, Eigenschaften makroskopischer Systeme zu simulieren, werden periodische Randbedingungen verwendet wie auch in dem später beschriebenen Computerprogramm UTILA. Die Bemerkungen, die bezüglich der Übertragbarkeit der Ergebnisse auf reale makroskopische Systeme für MC-Rechnungen gemacht wurden, gelten sinngemäß natürlich auch für die MD-Rechnungen.

Bezüglich der WW-Potentiale gibt es zunächst keine Einschränkungen. So sind selbst nichtkugelsymmetrischer Potentiale möglich. Die Einschränkungen werden in erster Linie durch die erforderliche Rechenzeit bedingt, da etwa die Einführung nichtkugelsymmetrischer Potentiale 3 zusätzliche Freiheitsgrade bzw. 6 zusätzliche Differentialgleichungen pro Teilchen bedeutet. Deshalb wurden derartige Rechnungen /45/ bis jetzt nur für sehr kleine Systeme durchgeführt. Dies gilt auch, wenn Mehrkörperpotentiale berücksichtigt werden, wie dies in neueren Arbeiten teilweise geschieht /6/. Die meisten Rechnungen verwenden vereinfachte kugelsymmetrische WW-Potentiale, die außerdem noch ab einer bestimmten Distanz abgeschnitten werden. Dieses Abschneiden erscheint auch deshalb sinnvoller, da sonst über Teilchen in unendlich vielen Zellen summiert werden müßte, während man sonst mit der Berücksichtigung der Teilchen in den Nachbarzellen auskommt.

2.2.4 MC- und MD-Methode im Vergleich

Trotz der genannten Einschränkungen stehen damit in der MC-Methode und der MD-Methode Verfahren zur Verfügung, die es erlauben Vielteilchensysteme ohne die Anwendung von Näherungsverfahren zu berechnen. Die Einschränkungen, die notwendig sind, sind dabei nicht vom Prinzip der Methode her bedingt, sondern meist durch Beschränkungen, die sich aus der Nichtverfügbarkeit entsprechender großer Computer ergeben. Beide Methoden lassen sich im Prinzip als experimentelle Methoden bezeichnen, da man eigentlich nichts Anderes tut, als das zu untersuchende System zu beobachten. Der Vorteil dieser Rechnerexperimente im Vergleich zu wirklichen Experimenten liegt darin, daß sich sämtliche "Meß"ergebnisse erheblich leichter und genauer gewinnen lassen und die experimentellen Randbedingungen überschaubarer und leichter reproduzierbar sind. Der Nachteil liegt selbstverständlich darin, daß die volle Komplexität der Natur nicht simuliert werden kann. Deshalb werden wirkliches und Computerexperiment wohl immer nur eine wechselseitige Ergänzung sein können. Hervorragend geeignet sind MC- und MD-Methode zur gezielten Untersuchung von Einzeleffekten an relativ überschaubaren Systemen wie z. B. die Nukleation aus übersättigten Gasphasen oder auch die spontane Magnetisation in Ferromagnetika. Die Effekte entziehen sich z. T. auch wegen ihrer extrem kurzen Relaxationszeit einer experimentellen Untersuchung, womit die Rechnersimulation in diesen Fällen besonders nützlich zum Verständnis dieser Vorgänge ist.

Im Vergleich beider Methoden ist die MC-Methode im allgemeinen besser geeignet zur Berechnung thermodynamischer Gleichgewichtszustände, da sie diese in meist kürzerer Rechenzeit liefert. Die Stärke der MD-Methode liegt dagegen in der Möglichkeit der Verfolgung dynamischer Vorgänge in zeitlicher Auflösung. Im übrigen ist darauf hinzuweisen, daß sich die MD-Methode und die MC-Methode nach Metropolis-Rosenbluth /43/ trotz ihrer grundsätzlich verschiedenen numerischen Schemata prinzipiell nicht so stark unterscheiden, da auch bei der MC-Methode aufgrund des Auswahlverfahrens der Samples im Phasenraum praktisch in Richtung der Kraftvektoren des Systems gegangen wird.

3. Das Computerprogramm UTILA

3.1 Physikalische Voraussetzungen

Das Computerprogramm UTILA, das für die vorliegende Arbeit geschrieben wurde, basiert auf der MD-Methode, d. h. der direkten Integration der Bewegungsgleichungen der Einzelmoleküle des Systems:

$$\dot{x}_i = v_i \quad i=1, \dots, 3N \quad (3.1)$$

$$\begin{aligned} \dot{v}_i &= - \frac{1}{m_i} \frac{\partial}{\partial x_i} \sum_{k < j} \phi_{kj}(r_{kj}) \\ &= - \frac{1}{m_i} \sum_{j \neq i} \frac{\partial}{\partial x_i} \phi_{ij}(r_{ij}) \quad i=1, \dots, 3N \end{aligned} \quad (3.2)$$

Prinzipiell ist es nun möglich, für jedes Molekülpaar i, j ein eigenes Potential einzusetzen. Dies aber ist nicht nur aufwendig, wenn auch rechen-technisch nicht unmöglich, sondern auch wenig sinnvoll, da die Anzahl der eingehenden Parameter und deren Variationsmöglichkeit zu groß wäre, um systematische und auswertbare Ergebnisse zu erzielen. Aus diesem Grunde kommen in den meisten in der Literatur genannten MD-Programmen nur von i, j unabhängige Potentiale zur Anwendung, das heißt, es werden homomolekulare Systeme simuliert. Diese Einschränkung wurde bei UTILA dahingehend abgeschwächt, daß hier zwei verschiedene Stoffe in beliebigen Molanteilen eingesetzt werden können. Da nun statt $(N-1) \times N/2$ wie im allgemeinen Fall nur 3 Potentiale notwendig sind, kann Gl. (3.2) wie folgt vereinfacht werden

$$\dot{v}_i = - \frac{1}{m_{A(i)}} \sum_{j \neq i} \frac{\partial}{\partial x_i} \phi_{A(i)+A(j)-1}(r_{ij}) \quad i=1, \dots, 3N \quad (3.3)$$

Die Funktion $A(i)$ soll dabei wie im Programm selbst die Werte 1 oder 2 je nach Molekülsorte annehmen. Dadurch ergeben sich als Indizes für das Potential die Werte 1 (Moleküle der Sorte A untereinander), 2 (Moleküle A mit Molekülen B), und 3 (Moleküle der Sorte B untereinander).

Da die Aufgabe des Programms die Berechnung von Nukleationsvorgängen bzw. Clusterbildung ist unter Vorgabe der Partialdrücke der Einzelkomponenten und der Temperatur, ist klar, daß Randeffekte soweit möglich ausgeschaltet

werden müssen und ein unendlich ausgedehntes System zu simulieren ist. Da dies aber aus den in (2.2.3) geschilderten Gründen nicht möglich ist, kommt nur die Anwendung periodischer Randbedingungen in Frage. Da außerdem bei einem Fluid, dessen Wechselwirkungen durch radialsymmetrische Potentiale beschrieben werden, keine Raumrichtung besonders ausgezeichnet ist, kann die gleiche Längeneinheit für alle 3 Kanten der betrachteten Primärzelle gewählt werden, so daß nur noch deren Volumen als Parameter vorzugeben ist. Gleichung (2.22) vereinfacht sich damit zu

$$A(\vec{r}) = A(\vec{r} + L \cdot \vec{M}) \quad \text{mit} \quad \vec{M} = \begin{pmatrix} m_1 \\ m_2 \\ m_3 \end{pmatrix}$$

und L der Kantenlänge des Würfels (3.4)

Da nun die Rechnungen einerseits möglichst dicht an der Realität liegen sollen, andererseits aber die Durchführung der Rechnungen einfach und schnell sein soll, ist ein Wechselwirkungspotential zu wählen, das beide Voraussetzungen so gut wie möglich erfüllt. Zudem ist zu beachten, daß keine Konsistenzprobleme mit den periodischen Randbedingungen (Gl. (3.4)) dadurch entstehen, daß Moleküle über mehr als eine halbe Kantenlänge miteinander wechselwirken.

Als Kompromiß wurde deswegen das in Gl. (2.18) gegebene abgeschnittene Lennard-Jones-Potential gewählt, das auch in den vielen vergleichbaren Arbeiten in der Literatur verwendet wird (siehe z. B. /5/). Eine zusätzliche Begründung dafür, die Reichweite des Potentials zu begrenzen, besteht darin, daß in Wirklichkeit die Fernwirkung des Potentials durch andere Moleküle abgeschirmt bzw. beeinflußt wird, so daß man konsistenterweise bei deren Berücksichtigung auch zu Mehrkörperpotentialen übergehen müßte. In der vorliegenden Arbeit soll aber von paarweise additiven Potentialen ausgegangen werden. Ein weiterer, positiver Effekt der Beschränkung der Potentialreichweite besteht darin, daß ausgehend von der Primärzelle nur Wechselwirkungen in den direkt benachbarten Zellen zu berücksichtigen sind. Wenn man also ohne Beschränkung der Allgemeinheit voraussetzt, daß Molekül *i* sich in der Primärzelle befindet, kann man Gl. (3.3) in die nun endgültige Form überführen:

$$\dot{v}_i = - \frac{1}{m_{A(i)}} \frac{\partial}{\partial x_i} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \sum_{k=1}^3 \sum_{m_k=-1}^1 \phi_{A(i)+A(j)-1}(|\vec{r}_i - (\vec{r}_j + L \cdot \vec{M})|) \quad (3.5)$$

mit $i=1, \dots, 3N$ und $\vec{M} = \begin{pmatrix} m_1 \\ m_2 \\ m_3 \end{pmatrix}$

Die Gleichungen (3.1) und (3.5) in Verbindung mit (2.18) definieren ein 6N-dimensionales gekoppeltes Differentialgleichungssystem, das die Basis des Programms darstellt.

Gemäß den oben erwähnten Randbedingungen ist es möglich, folgende physikalische Parameter vorzugeben:

- Anfangstemperatur : T_0
- Volumen : $V = L^3$
- Zahl der Moleküle der Sorte A und der Sorte B : N_A, N_B
- Tiefen der 3 Potentiale : $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$
- Nullstellen der Potentiale : $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$
diese entsprechen anschaulich in etwa den Moleküldurchmesser
- Massen der 2 Molekülsorten : m_A, m_B
- Angabe, ob eine adiabatische oder eine isotherme Rechnung durchgeführt werden soll.

Ersteres bedingt keinen Eingriff in die Rechnung, da MD-Rechnungen vom Prinzip her, die Gesamtenergie des Systems konstant lassen. Deswegen müssen im zweiten Fall die Geschwindigkeiten der Moleküle von Zeit zu Zeit so neu skaliert werden, daß die mittlere kinetische Energie der Moleküle der vorgegebenen Temperatur entspricht. Da dies ein künstlicher Eingriff ist, sollten zum einen diese Zeitpunkte später leicht identifiziert werden können, um eventuell dadurch verursachte Effekte erkennen und eliminieren zu können und zum anderen sollte dem System nach jeder

Neuskalierung Zeit gelassen werden, um wieder zu einem Gleichgewichtszustand zurückzukehren. Erfahrungsgemäß hält das System, nachdem der der Temperatur entsprechende Zustand erreicht ist, die Temperatur bis auf kleine Fluktuationen selbst konstant, so daß die Bedeutung dieser Eingriffe zurückgeht.

Während die Potentialdaten und die Massen im allgemeinen von dem zu simulierenden Materialien vorgegeben werden, es sei denn, daß ausgesprochene Parameterstudien durchgeführt werden, können mittels der Angabe der Temperatur, des Volumens und der Molekülzahlen, beliebige Molekülkonzentration bzw. Partialdrücke eingestellt werden. Die Grenzen dieser Beliebigkeit sind zum einen in Beschränkung der Gesamtmolekülzahl (in UTILA: $N_A + N_B = N \leq 500$) sowie darin zu sehen, daß es zu statistisch insignifikanten Ergebnissen führt, wenn N_A und/oder N_B zu klein gewählt werden. Welche Zahl dabei als zu klein anzusehen ist, hängt stark von der zu untersuchenden Fragestellung ab.

Da die Lösung des Gleichungssystems (3.1) und (3.5) ein Anfangswertproblem ist, müssen solche zu Beginn jeder Rechnung vorgegeben werden. Eine eindeutige Ableitung von Anfangsbedingungen für das $6N$ -dimensionale Gleichungssystem ist aber aus den angeführten Eingabeparametern nicht möglich, sondern nur einige Bedingungen für diese.

- Die mittlere kinetische Energie muß T_0 entsprechen.
- Die Summe der Impulse aller Moleküle sollte verschwinden, im entgegengesetzten Falle würde dies einer völlig überflüssigen Translation des Gesamtsystems entsprechen.
- Die geometrische Konfiguration sollte so sein, daß nicht von Anfang an schon Clusterbildung gegeben ist, was sich natürlich nur bis zu einer bestimmten Molekülkonzentration vollkommen erreichen läßt. Man wird die Moleküle deshalb möglichst gleichmäßig über das zur Verfügung stehende Volumen verteilen.

Im übrigen aber sind die Anfangsbedingungen frei wählbar. Um keine unnötige Rechenzeit zur Erreichung eines thermodynamisch vernünftigen Zustands zu verbrauchen, sollten Anfangsbedingungen gewählt werden, die einem derartigen Zustand zumindestens nahekommen. In UTILA werden deshalb die Geschwindigkeiten der Moleküle zu Beginn der Rechnung so gewählt, daß

sie einer Maxwell-Verteilung entsprechen, da die betrachteten Systeme der normalen klassischen Statistik gehorchen. Bezüglich des Orts werden die Moleküle auf regelmäßige Gitterplätze mit zusätzlichen kleinen, statistisch unregelmäßigen Versetzungen plazierte. Trotzdem sind in jedem Falle mehrere tausend Integrationsschritte als Vorlauf zu Erreichung eines thermodynamischen Gleichgewichtszustands zu werten und können nicht zur Bildung von Mittelwerten irgendwelcher Größen herangezogen werden.

3.2 Numerische Lösung

Da das gekoppelte Differentialgleichungssystem (3.1) und (3.5) analytisch nicht lösbar ist, muß es numerisch integriert werden. In UTILA wird dazu ein Runge-Kutta-Verfahren 4. Ordnung mit variablem Zeitschritt angewandt.

$$(\vec{r}(t+\Delta t), \vec{v}(t+\Delta t)) = \frac{\Delta t}{6} ((\vec{r}_1, \vec{v}_1) + 2(\vec{r}_2, \vec{v}_2) + 2(\vec{r}_3, \vec{v}_3) + (\vec{r}_4, \vec{v}_4)) \quad (3.6)$$

mit

$$(\vec{r}_1, \vec{v}_1) = (\vec{v}(t), \vec{v}(\vec{r}(t)))$$

$$(\vec{r}_2, \vec{v}_2) = (\vec{v}(t) + \frac{\Delta t}{2} \vec{v}_1, \vec{v}(\vec{r}(t) + \frac{\Delta t}{2} \vec{r}_1))$$

$$(\vec{r}_3, \vec{v}_3) = (\vec{v}(t) + \frac{\Delta t}{2} \vec{v}_2, \vec{v}(\vec{r}(t) + \frac{\Delta t}{2} \vec{r}_2))$$

$$(\vec{r}_4, \vec{v}_4) = (\vec{v}(t) + \Delta t \cdot \vec{v}_3, \vec{v}(\vec{r}(t) + \Delta t \cdot \vec{r}_3))$$

Da die Stabilität des Verfahrens durch die Wahl des Zeitschritts gesichert werden soll, ist es notwendig, ein Kriterium zu haben, um diesen sowie die Einhaltung der Fehlertoleranz abzuschätzen. In UTILA wird dazu ein Verfahren aus /47/ benutzt, wobei Gleichung (3.6) einmal auf den vollen Zeitschritt Δt (Grobrechnung) und einmal auf zwei hintereinander geschalteten Rechnungen mit jeweils $\Delta t/2$ (Feinrechnung) angewendet wird. Da das Runge-Kutta-Verfahren selbst von 4. Ordnung ist, ist der Fehler von 5. Ordnung. Für die Feinrechnung ergibt sich somit ein Fehler, der proportional ist zu $2 \cdot \left(\frac{\Delta t}{2}\right)^5$ (Faktor 2 wegen der zwei hintereinander geschalteten Rechnungen), und für die Grobrechnung ein Fehler proportional zu Δt^5 , d. h. 16mal

so groß wie der Fehler der Feinrechnung. Aus der Differenz der Grobrechnung und der Feinrechnung läßt sich damit eine Abschätzung des Diskretisierungsfehlers der Feinrechnung gewinnen

$$\Delta(\vec{r}, \vec{v}) \approx \frac{1}{15} ((\vec{r}, \vec{v})_{\text{grob}} - (\vec{r}, \vec{v})_{\text{fein}}) \quad (3.7)$$

Nach /48/ kann diese Differenz zur Korrektur der Feinrechnung herangezogen werden, so daß sich als endgültige Lösung ergibt:

$$(\vec{r}(t+\Delta t), \vec{v}(t+\Delta t)) = (\vec{r}, \vec{v})_{\text{fein}} - \Delta(\vec{r}, \vec{v}) \quad (3.8)$$

Diese Lösung ist damit quasi von 5. Ordnung in Δt , obwohl das Lösungsverfahren selbst nur von 4. Ordnung ist.

Die wichtigste Funktion des nach (3.7) berechneten Fehlers ist aber die Abschätzung, ob der Diskretisierungsfehler für irgendeine Komponente von (\vec{r}, \vec{v}) eine vorgegebene Größe überschreitet oder nicht. In ersterem Falle wird mittels des maximalen Fehlers

$$\Delta(\vec{r}, \vec{v})_{\text{max}} = \text{Max}_{i=1,3N} \left(\frac{\Delta x_i}{x_c}, \frac{\Delta v_i}{\bar{v}} \right) \quad (3.9)$$

nach

$$\Delta t_{\text{neu}} = \Delta t_{\text{alt}} / \sqrt[5]{16 \cdot \Delta(\vec{r}, \vec{v})_{\text{max}} / \text{EPS}} \quad (3.10)$$

einer neuer Zeitschritt berechnet und mit diesem die Rechnung wiederholt. Im zweiten Falle wird die Rechnung akzeptiert und der nach (3.10) berechnete neue Zeitschritt als nächster Zeitschritt verwendet. Die Größe x_c ist eine für das betrachtete System charakteristische Länge, welche zweckmäßigerweise gleich dem Minimum der 3 Potentialparameter $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ ist, \bar{v} ist die der Systemtemperatur entsprechende mittlere thermische Geschwindigkeit. Der Fehler $\Delta(\vec{r}, \vec{v})_{\text{max}}$ ist damit dimensionslos und kann mit dem eingegebenen dimensionslosen Genauigkeitsparameter EPS verglichen werden. Dieser sollte sich an der benutzten Maschinengenauigkeit orientieren. Im Falle des Programms UTILA mit Real*4-Arithmetik sollte EPS in der Größenordnung von 10^{-6} gewählt werden.

Die damit gefundenen Lösungen der Bewegungsgleichungen (3.1) und (3.5) bewiesen sich in der Praxis als numerisch stabil, was sich an der Erhaltung der Gesamtenergie (unter Berücksichtigung der bei Neuskalierung entnommen oder zugefügten Energie), sowie an der Drehimpulserhaltung einzelner über gewisse Zeiträume identischer Cluster erkennen läßt. Die für ein klassisches, konservativen Kräften gehorchendes System geltenden Erhaltungssätze werden damit auch durch die numerische Lösung der Bewegungsgleichungen verifiziert.

3.3 Numerische Auswertung der Molekülkonfigurationen

Am Ende jedes der in 3.2 beschriebenen Lösungsschritte liegen zwei 3N-dimensionale Vektoren vor, der eine die Orts- der andere die Geschwindigkeitskoordinaten der N Moleküle enthaltend. Diese aber sind für sich allein wenig aussagekräftig und es ergibt sich deshalb das Problem, wie aus diesen Daten physikalisch sinnvolle Ergebnisse gewonnen werden können.

Der umfangmäßig (wenn auch nicht bezüglich der Rechenzeit) größte Teil des Programms UTILA dient deshalb ausschließlich der Berechnung der gewünschten physikalischen Größen aus den Molekülkonfigurationen.

Da die Aufgabe des Programms die Untersuchung von Nukleationsvorgängen bzw. der Clusterbildung ist, ist als erstes die Clustergrößenverteilung aus der Molekülkonfiguration zu berechnen. Damit ergibt sich als erste Frage, wie Moleküle überhaupt als zu irgendeinem Cluster gehörig erkannt werden können. Dafür werden in der Literatur im wesentlichen zwei Definitionen genannt. Die erste bezeichnet alle Moleküle als zu einem Cluster gehörend, wenn sie innerhalb einer Kugel mit vorgebenem Radius um den Schwerpunkt der Moleküle liegen /49/. Diese Methode erfordert aber von vorne herein eine gewisse Kenntnis über die Clustergröße, da im Prinzip das Molekülensemble, das ein Cluster bildet, bereits feststehen muß, um den Massenschwerpunkt festlegen zu können (siehe dazu auch /50/). Diese Methode der Clusterdefinition wurde in /49/ auch nur benutzt, um Konfigurationsintegrale für Cluster vorgegebener Größe zu berechnen (Definition des Integrationsvolumens) und ist für die Analyse einer zunächst völlig unbekanntem Konfiguration weniger geeignet. Deshalb wird hier wie in den meisten anderen Arbeiten die Clusterdefinitionen, wie sie von Stillinger /37/

entwickelt wurde, verwendet. Dabei wird um jedes Molekül ein bestimmter Wechselwirkungsbereich definiert, dergestalt daß, wenn irgendein anderes Molekül (genau dessen Schwerpunkt) innerhalb dieses Bereiches liegt, es als zum gleichen Cluster zählend gerechnet wird wie das erste Molekül. Im Falle kugelsymmetrischer Potentiale sind diese Bereiche konzentrische Kugeln um den Schwerpunkt der Moleküle. Ein Cluster ist in dieser Definition folglich eine Ansammlung von Molekülen, die im Sinne dieser Bindung topologisch zusammenhängend sind. Diese Definition erscheint auch physikalisch sinnvoller, da im allgemeinen mit den Unterschreiten eines bestimmten Abstandes zweier Moleküle ein entsprechend niedriger Wert der potentiellen Energie und damit eine physikalische Bindung verbunden ist.

Zur Auswertung der Molekülkonfiguration nach der Stillinger-Definition wurde ein eigener Programmteil entwickelt. Dazu ist es notwendig, den Abstand von jedem Molekül zu jedem anderen zu prüfen mit der einen Einschränkung, daß die Bindung zwischen zwei Molekülen, die aufgrund einer indirekten Bindung bereits als zum selben Cluster zugehörig erkannt wurden, nicht mehr geprüft zu werden braucht. Aus diesem Grunde wird in UTILA wie in dem Blockschema (Abb. 3.1) beschrieben vorgegangen (vorausgesetzt ist dabei, daß die Moleküle durchnummeriert sind).

Am Ende des Prozesses stehen sämtliche Moleküle, die zu einem Cluster gehören, auf hintereinanderfolgenden Plätzen, was die spätere weitere Auswertung außerordentlich erleichtert, außerdem ist die Clustergrößenverteilung bestimmt. Zu beachten ist hierbei, daß eventuell Verbindungen zu Molekülen in Nachbarzellen bestehen, d. h. der Cluster über die (willkürliche) Zellengrenze hinausragt. Die so gewonnene aktuelle Clusterverteilung wird dazu benutzt, eine zeitlich gemittelte zu berechnen nach

$$\bar{n}(\ell, t) = \frac{1}{t} \sum_{i=1}^J n_{\text{akt}}(\ell, t_i) \cdot \Delta t_i \quad (3.11)$$

$$t_i = \sum_{k=1}^i \Delta t_k ; \quad t = t_J \quad (3.12)$$

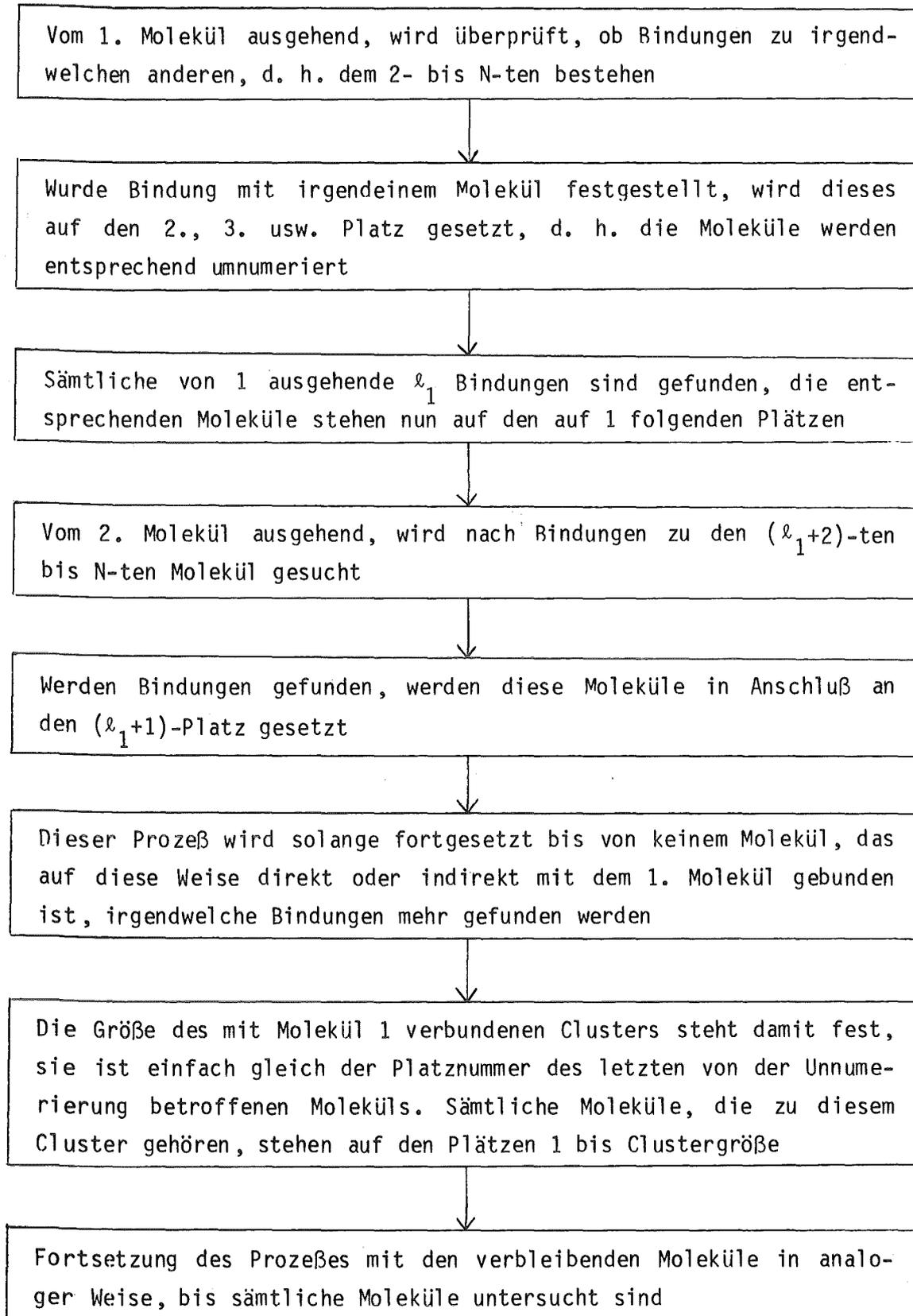


Abb. 3.1 Blockschema des Clusteridentifikationsprogramms

Bei einem System, das sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, wird die Abhängigkeit von t in (3.11) mit wachsendem t und der damit verbundenen Herausmittlung von Fluktuationen verschwinden.

Die mittlere, sowie die aktuelle Clusterverteilung werden in vorzugebenden Outputzyklen ausgedruckt. Daneben werden in diesen Zyklen eine Reihe weiterer Clustereigenschaften berechnet und ausgedruckt. Für das Gesamtsystem werden die kinetische Gesamtenergie, daraus die Temperatur, sowie die Gesamtbindungsenergie berechnet. Diese Größen bieten gleichzeitig auch eine gute Gelegenheit, die Genauigkeit des Integrationsverfahrens zu prüfen, da die Summe aus kinetischer und potentieller Energie bei einem konservativen System vernünftigerweise konstant bleiben muß. Für jedes einzelne Cluster werden folgende Größen bestimmt und ausgedruckt:

- kinetische Gesamtenergie
- Schwerpunktsenergie
- Rotationsenergie
- Energie der Radialschwingungen
- Energie der Tangentialschwingungen
- Bindungsenergie
- mittlerer Abstand zum Schwerpunkt (linear und quadratisch)
- mittlerer Abstand zwischen den Molekülen (linear und quadratisch)
- Zahl der im Cluster enthaltenen Moleküle der Sorte A bzw. B.

Da derartige Einzel- und Momentanwerte für sich aber noch eine geringe Aussagekraft haben, wurden noch weitere Auswerte- und Plotprogramme geschrieben, die aber großen Teils nicht in UTILA selbst enthalten sind, sondern von UTILA erstellte Dateien auswerten. Besondere Beachtung muß dabei dem möglicherweise unterschiedlichen Verhalten der beiden Komponenten A und B bei der Clusterbildung geschenkt werden.

Zur Erstellung von Plots der Größenverteilungen ist Gl. (3.11) deshalb noch um die Anzahl der B-Gas-Moleküle als zusätzlichen Parameter zu erweitern neben der reinen Molekülanzahl ℓ .

$$\bar{n}(\ell, \ell_B, t) = \frac{1}{t} \sum_{i=1}^J n_{\text{akt}}(\ell, \ell_B, t_i) \cdot \Delta t_i \quad (3.13)$$

Da, wie in der Diskussion in Abschnitt 5 zu sehen, die B-Gas-Clusterbildung im Mittelpunkt der Untersuchungen dieser Arbeit steht, wird noch die Verteilung der reinen B-Gas-Anteile aufgetragen nach:

$$\bar{n}_B(\ell_B, t) = \frac{1}{t} \sum_{i=1}^J \Delta t_i \sum_{\ell=\ell_B}^N n_{\text{akt}}(\ell, \ell_B, t_i) \quad (3.14)$$

Wie früher bemerkt, liegt einer der Vorteile der MD-Methode in der Verfolgung der zeitlichen Entwicklung des Systemverhaltens. Die in (3.13) und (3.14) berechneten Verteilungen sind aber zeitliche Mittelwerte, die deshalb auch kein zeitliches Verhalten, wie das Wachstum von Clustern, zeigen können. Um dies nun zumindestens für die hauptsächlich interessierenden B-Gas-Cluster untersuchen zu können, werden gleitende zeitliche Mittel zu den in (3.14) definierten B-Gas-Anteilen, sowie die mittlere Anzahl sie umgebender A-Gas-Moleküle gebildet. Gleitende Mittelwerte sind dem Auftragen der Momentanwerte vorzuziehen, da so zum einen die durch das Integrationsverfahren bedingten Schwankungen der Zeitschrittlänge ausgeglichen werden und zum anderen unverhältnismäßiges thermisches Rauschen aus der aufgetragenen Kurvenverläufen entfernt wird.

$$\bar{n}_B(\ell_B, t_j, k) = \frac{1}{t_j - t_{j-k}} \sum_{i=j-k+1}^j \Delta t_i \sum_{\ell=\ell_B}^N n_{\text{akt}}(\ell, \ell_B, t_i) \quad (3.15)$$

Der mittlere A-Gas-Anteil in B-Gas-Clustern berechnet sich in ähnlicher Weise zu:

$$\bar{x}_A(\ell_B, t_j, k) = \frac{1}{t_j - t_{j-k}} \sum_{i=j-k+1}^j \Delta t_i \frac{\sum_{\ell=\ell_B}^N n_{\text{akt}}(\ell, \ell_B, t_i) \cdot (\ell - \ell_B)}{\sum_{\ell=\ell_B}^N n_{\text{akt}}(\ell, \ell_B, t_i)} \quad (3.16)$$

Wegen des enormen Rechenaufwands und Speicherplatzbedarfs werden die nach (3.15) und (3.16) definierten Mittelungsprozesse nicht für alle Clustergrößen durchgeführt, sondern nur für das größte Cluster. Dies ist auch deshalb sinnvoll, da für endliche Systeme (d. h. konstanter mittlerer Moleküldichte) der Endzustand fast immer in einem großen Cluster besteht, der mit dem umgebenden Gasraum im Gleichgewicht steht.

Eine weitere wichtige Größe zum Verständnis der Clusterbildung und zum Clusterverhalten ist die geometrische Struktur, insbesondere die Frage, wie und wo sich die Moleküle der beiden Sorten innerhalb des Clusters befinden. Die geometrische Struktur kann darüberhinaus Informationen über den energetischen Zustand der Cluster bzw. einzelner Bildungstypen liefern. In UTILA wird dazu die Verteilung der Moleküle (für jede der beiden Molekülsorten getrennt) vom Schwerpunkt und die Paarverteilung gemittelt über die Gesamtzeit t berechnet.

$$g(r, \ell, \ell_B, t) = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{\sum_{i=1}^J \Delta t_i \sum_{k=1}^{n_{\ell, \ell_B}} g_k(r, \ell, \ell_B, t_i)}{\sum_{i=1}^J \Delta t_i \cdot n_{\text{akt}}(\ell, \ell_B, t_i)} \quad (3.17)$$

Die Mittelwertbildung bezüglich der Verteilung der Abstände von Schwerpunkt, aus der sich die Dichte als Funktion des Schwerpunktsabstandes berechnen läßt, wird in derselben Weise vorgenommen wie die für die Paarverteilungsfunktion g .

Beide Funktionen werden getrennt nach Molekülsorten bzw. Wechselwirkungsarten (für die Paarverteilungsfunktion) berechnet und geplottet. Die Paarverteilungsfunktion liefert dabei nützliche Informationen zum energetischen Zustand nicht nur des Gesamtcluster, sondern auch der einzelnen Bindungsarten (A-A, A-B, B-B).

Da die Entstehung energetisch stabiler Cluster von besonderem Interesse ist und die Untersuchung der Mechanismen, die dazu führen, in einer MD-Rechnung besonders gut möglich ist, kann am Ende jeder Rechnung eine Statistik der Entstehung und des Verschwindens energetisch stabiler Cluster ausgedruckt werden, wobei nicht nur die Zeitpunkte der Entstehung und des

Verschwindens angegeben wird, sondern auch durch welchen Mechanismus diese Cluster entstanden sind, d. h. ob durch Koagulation aus anderen Clustern oder durch Abgabe von Monomeren oder kleinen Clustern aus größeren Clustern. Dabei sind die Zeitpunkte, an denen die Geschwindigkeiten neuskaliert werden, zur Erhaltung der isothermen Bedingungen, aus der Untersuchung herauszunehmen.

4. Keimbildung in homomolekularen Systemen

Zu dieser Fragestellung existieren eine ganze Reihe von Arbeiten, wie dies in Abschnitt 1.2 beschrieben wurde. Die Aufgabe dieses Abschnittes wird es daher sein, die eigenen Ergebnisse dazu in die Reihe dieser Literaturergebnisse einzuordnen und soweit möglich zu vergleichen. Dazu sollen auch Ergebnisse herangezogen werden, die mit anderen Methoden als der hier benutzten MD-Methode gewonnen wurden.

4.1 Kenngößen homomolekularer Systeme

Wenn man von der Annahme ausgeht, daß die Wechselwirkung der Moleküle durch ein L-J-Potential beschrieben werden kann, lassen sich sämtliche Systeme durch nur zwei Kenngößen charakterisieren:

- die reduzierte Temperatur: $\tilde{T} = \frac{kT}{\epsilon}$
- die reduzierte Molekülkonzentration: $\tilde{n} = n \cdot \sigma^3$

Die Molekülmasse läßt sich durch Einführung der reduzierten Zeit eliminieren, die aber insbesondere bei der Betrachtung von Gleichgewichtszuständen unwesentlich ist und deren Einfluß auch bei transienten Vorgängen durch einfache lineare Umskalierung der Zeit berücksichtigt werden kann.

Die das System beschreibenden Bewegungsgleichungen (Gl. 3.1,2) lassen sich daher für homomolekulare Systeme in der zweckmäßigen dimensionslosen Form schreiben:

$$\frac{d^2}{d\tilde{t}^2} \tilde{x}_i = - \frac{\partial}{\partial \tilde{x}_i} \sum_{k < j} \Phi(\tilde{r}_{kj}) \quad (4.1)$$

mit $t = \sqrt{\frac{m\sigma^2}{\epsilon}} \tilde{t}$, $x_i = \sigma \cdot \tilde{x}_i$, $r_{kj} = \sigma \cdot \tilde{r}_{kj}$

Größen, die für ein bestimmtes Gas berechnet wurden, lassen sich somit unschwer auf ein anderes Gas übertragen, wenn die Zustände im Sinne dieser dimensionslosen Kenngößen übereinstimmen. Daher sollen im weiteren, soweit möglich, sämtliche Zahlenwerte in dimensionloser Form angegeben werden.

Im Tab. 4.1 sind gemessene Potentialparameter einiger einfacher Gase sowie die daraus abgeleiteten charakteristische Zeit und der charakteristische Druck $\frac{\epsilon}{\sigma^3}$ angegeben.

Gas	ϵ [K]	σ [Å]	m [A.U.]	$\sqrt{\frac{m\sigma^2}{\epsilon}}$ [psec]	$\frac{\epsilon}{\sigma^3}$ [MPa]
He	10,8	2,64	4	1,77	8,1
Ne	34,9	2,78	20	2,32	22,42
Ar	119,8	3,405	40	2,17	41,89
Kr	171	3,60	84	2,78	50,59
Xe	221	4,10	131	3,48	44,26
N ₂	95	3,698	28	2,21	25,93
O ₂	118	3,46	32	1,98	39,32
CH ₄	148,2	3,817	16	1,38	36,78

Tab. 4.1 Lennard-Jones-(6/12)-Potentialparameter, Molekularmassen und charakteristische Größen für einige einfache Gase nach /51/

4.2 Auswahlkriterien für die homomolekularen Rechnungen

Die zunächst beliebige Wahl der beiden vorzugebenden Parameter wird dadurch eingeschränkt, daß im Mittelpunkt der Untersuchungen die Bildung zu Clustern stand und somit bevorzugt Zustände ausgewählt wurden, bei denen mit Clusterbildung zu rechnen ist, während Zustände homogener Phasen nicht Gegenstand dieser Arbeit sein sollen, obwohl sie selbstverständlich auch mittels Computersimulation untersucht werden können und auch werden (z. B. /52,53,54/).

Als wesentlicher Parameter wurde die Systemtemperatur variiert, die Molekülkonzentration wurde davon abhängig so eingestellt, daß zu Beginn der Rechnung jeweils eine übersättigte Gasphase vorlag. Weiterhin sollten die homomolekularen Rechnungen eine Vergleichsbasis für die späteren heteromolekularen Rechnungen bilden, um sowohl Veränderungen beim Cluster-

bildungsprozeß als auch in der Clusterstruktur durch die Anwesenheit eines zweiten Gases erkennen zu können. Nicht zuletzt bieten die homomolekularen Rechnungen aber eine Gelegenheit zum Vergleich eigener Ergebnisse mit Literaturergebnissen, da hierzu, wie in Abschnitt 1.2 bereits ausgeführt, eine Reihe von Arbeiten erschienen sind.

4.3 Ergebnisse

4.3.1 Behandelte Fälle

Mit gewissen Variationen wurden die zwei Fälle der Clusterbildung untersucht, wie sie ähnlich auch in der Natur beobachtet werden, nämlich die direkte Bildung kristalliner Cluster aus der Gasphase und die Bildung flüssiger Cluster. Ob der Übergang in die feste oder die flüssige Phase erfolgt, läßt sich insbesondere bei einem relativ einfachen System wie einem L-J-Gas fast ausschließlich durch die Temperatur bestimmen.

Verschiedene Rechnungen zeigten nun, daß bei einer reduzierten Temperatur, die deutlich unter 0,5 liegt, die Cluster als Kristalle vorliegen, oberhalb dieser Temperatur als Flüssigkeit. Um nun die Struktur kristalliner Cluster untersuchen zu können, wurden Bedingungen gewählt, die zum einen bezüglich der Temperatur diese Anforderungen erfüllen, zum anderen aber das Nebeneinanderexistieren von Clustern unterschiedlicher Größe garantieren, wozu die Molekülkonzentration entsprechend niedrig sein muß. Wie die Ergebnisse von Parameterstudien zeigten, werden diese Bedingungen durch folgende Vorgaben recht gut erfüllt

$$\begin{aligned} \tilde{T} &= 0,2 \\ \tilde{V}/N &= 150 \end{aligned} \tag{4.2}$$

Um flüssige Cluster zu erhalten, muß sowohl die Temperatur als auch die Konzentration erheblich erhöht werden, da sonst die notwendige Übersättigung nicht erreicht wird. Ein zusätzliches Kriterium bei der Auswahl der Anfangsbedingungen war aber auch die mögliche Vergleichbarkeit mit Literaturergebnissen, die speziell zu der Bildung von Flüssigclustern vorliegen. Im Anschluß an /5/ wurden deswegen die thermodynamischen Bedingungen zu

$$\begin{aligned}\tilde{T} &= 0,7 \\ \tilde{V}/N &= 20\end{aligned}\tag{4.3}$$

gewählt. Dies entspricht einer Übersättigung von etwa 15. Die hohe Konzentration hat zudem den Vorteil, daß aufgrund der hohen Stoßfrequenz zwischen den Molekülen in relativ kurzer Real- und damit auch Rechenzeit der Gleichgewichtszustand erreicht wird.

4.3.2 Kristalline Cluster

Cluster, die als Kristalle vorliegen, besitzen gegenüber flüssigen Clustern die Eigenschaft einer definierten Struktur, weswegen sie auch gerne als Basis zur Berechnung der Clusterenergien herangezogen werden selbst wenn diese Struktur schon weitgehend aufgelöst ist /39/, da die Zustandssummen durch Aufspaltung nach den Normalschwingungen des Gitters verhältnismäßig einfach (einfach im Vergleich zur vollständigen Lösung der dazu korrespondierenden Integrale) gewonnen werden können. Um eine derartige Normalschwingungsanalyse durchführen zu können, muß allerdings die Konfiguration minimaler potentieller Energie bekannt sein, die mit besonderem Gewicht in die Zustandssumme eingeht. Die Bestimmung dieser Minimalkonfiguration ist speziell für größere Cluster nicht einfach und wird von einer Reihe Autoren mittels eines Variationsprinzips durchgeführt /46,55,56,57,58/.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß auch die MD-Methode zur Bestimmung dieser Clusterkonfigurationen sehr gut geeignet ist und die Ergebnisse mit denen der Variationsmethode hervorragend übereinstimmen. In /57/ werden die Konfigurationen minimaler potentieller Energie für Cluster bis zur Größe 9 exakt und für größere Cluster näherungsweise angegeben. Die Autoren zeigen, daß die primäre Struktur eines kristallinen L-J-Clusters der Tetraeder und die daraus sich ergebende fünfeckige Doppelpyramide ist. Die Kantenlänge des Tetraeders entspricht dabei dem Minimumabstand des L-J-Potentials r_{\min} , der im übrigen in diesem Abschnitt als Längeneinheit verwendet werden soll und wo sich das erste ausgeprägte Maximum der Paarverteilungsfunktion befindet. Für Cluster bis zu einer Größe von 4 wird dies auch das einzige Maximum sein, wie dies auch Abb. 4.1 zeigt, die die mittels UTILA berechnete Paarverteilung der Cluster der Größe 4 darstellt, wobei die Rechnung unter den in (4.2) gegebenen Bedingungen durchgeführt

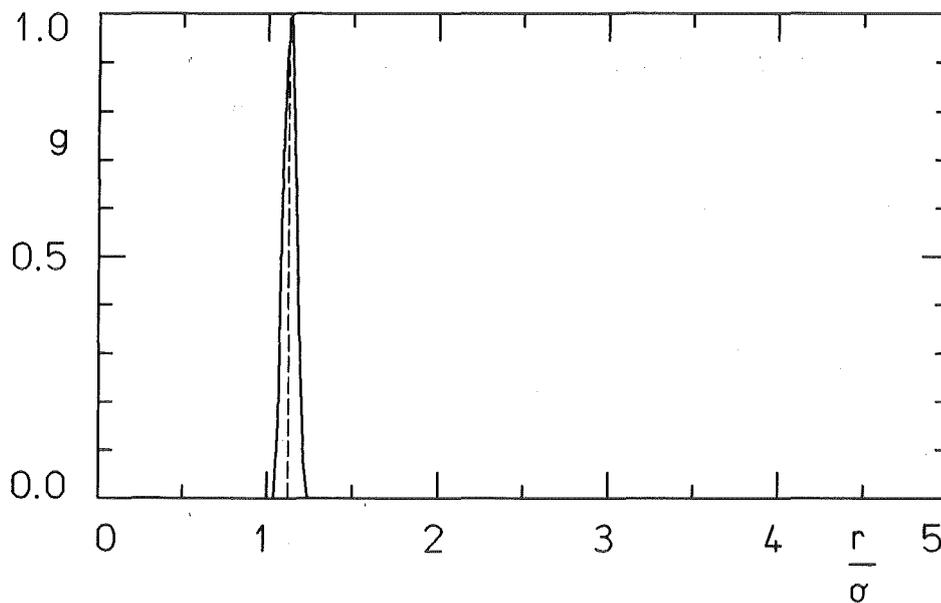


Abb. 4.1 Paarverteilungsfunktion für Cluster der Größe 4
bei ($\tilde{T} = 0,2$; $\tilde{V}/N = 150$)

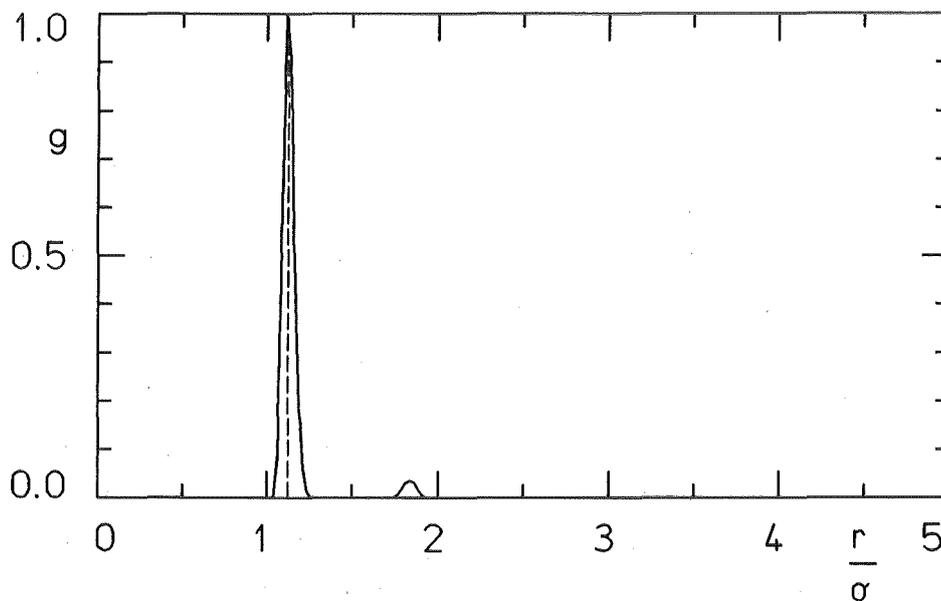


Abb. 4.2 Paarverteilungsfunktion für Cluster der Größe 5
bei ($\tilde{T} = 0,2$; $\tilde{V}/N = 150$)

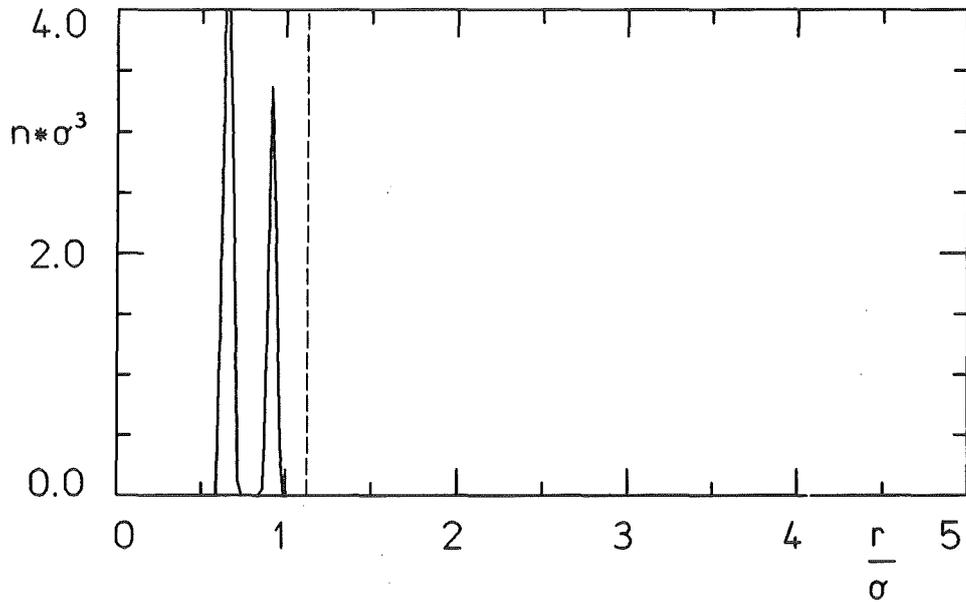


Abb. 4.3 Moleküldichte im Cluster der Größe 5 bei ($\tilde{T} = 0,2$; $\tilde{V}/N = 150$)

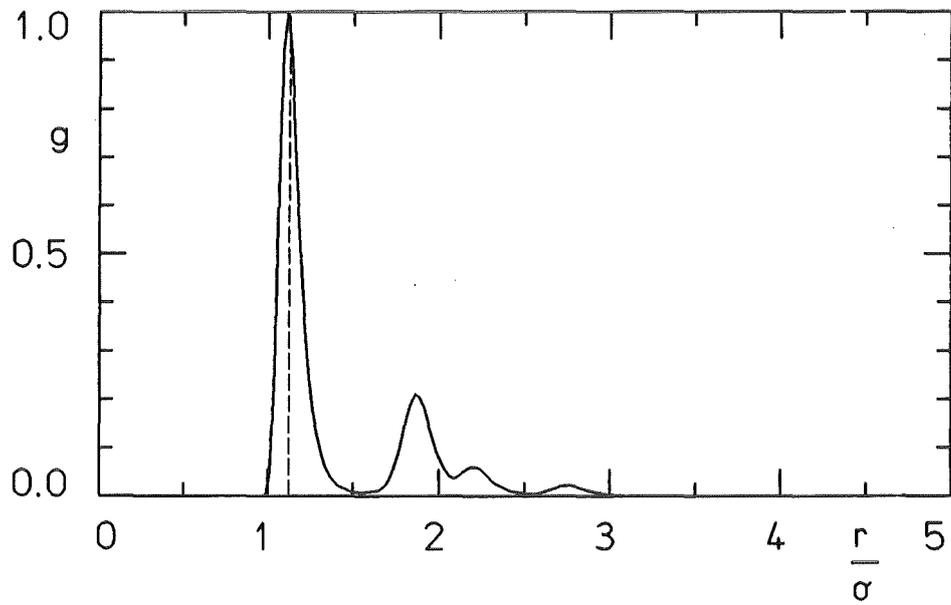


Abb. 4.4 Paarverteilungsfunktion für Cluster der Größe 17
bei ($\tilde{T} = 0,2$; $\tilde{V}/N = 150$)

wurde. Für größere Strukturen wird sich ein zweites Maximum bei $\sqrt{8/3}$, der doppelten Tetraederhöhe bilden, wie dies die Paarteilung für das Cluster der Größe 5 (Abb. 4.2) zeigt, während die Dichteverteilung (Abb. 4.3) die 2 für einen Doppeltetraeder typischen Maxima bei $1/\sqrt{3}$ und $\sqrt{2/3}$ aufweist. Bei noch größeren Clustern lagern sich die Tetraeder zu einer fünfeckigen Doppelpyramide zusammen, was bewirkt, daß die Tetraedergrundstruktur etwas verzerrt wird, was das zweite Maximum geringfügig nach außen verschiebt (von $\sqrt{8/3} = 1,63$ nach 1,67, siehe Abb. 4.4). Die Clusterstruktur, die mittels der MD-Rechnungen berechnet wurde, stimmt also mit Struktur, die durch Variationsmethode ermittelt wurde, sehr gut überein. Die Ergebnisse zeigen im übrigen die Dominanz des Potentialminimums auf die Clusterstruktur, was die Analyse nach harmonischen Normalschwingungen zumindestens für die kristallinen Cluster rechtfertigt.

Die MD-Rechnungen können somit ein wichtiges Hilfsmittel bei der Bestimmung der Struktur insbesondere größerer Cluster sein, da für diese die Anwendung der Variationsmethode schwierig ist.

4.3.3 Flüssige Cluster

Bei Erhöhung der Temperatur wird die kristalline Struktur der Cluster aufgelöst und sie werden bei zu geringer Molekülkonzentration bzw. zu geringem Druck verdampfen. Zur Untersuchung flüssiger Cluster ist deshalb wegen des mit der Temperatur stark steigenden Dampfdrucks eine im Vergleich zum vorigen Abschnitt beträchtliche Erhöhung der Konzentration bzw. des Drucks erforderlich, wie dies in der Anwendung der Bedingungen (4.3) zum Ausdruck kommt. Außerdem gestatten die Rechnungen unter diesen Bedingungen einen hervorragenden Vergleich mit den Ergebnissen in /5/, wie in 4.3.1 bereits angedeutet, da sowohl die Randbedingungen als auch das physikalische Modell (L-J-Gas mit paarweise additivem Potential) den in diesem Abschnitt beschriebenen Rechnungen entsprechen.

Die unter diesen Bedingungen sich ergebende Clustergrößenverteilung (Abb. 4.5) zeichnet sich durch ihre bimodale Struktur aus. Eine derartige Größenverteilung ist typisch für die Nukleation eines übersättigten Gases in einem endlichen System im Gegensatz zum Ansatz in der klassischen Theorie, in der von konstantem Druck ausgegangen wird /59/. Der Endzustand ist

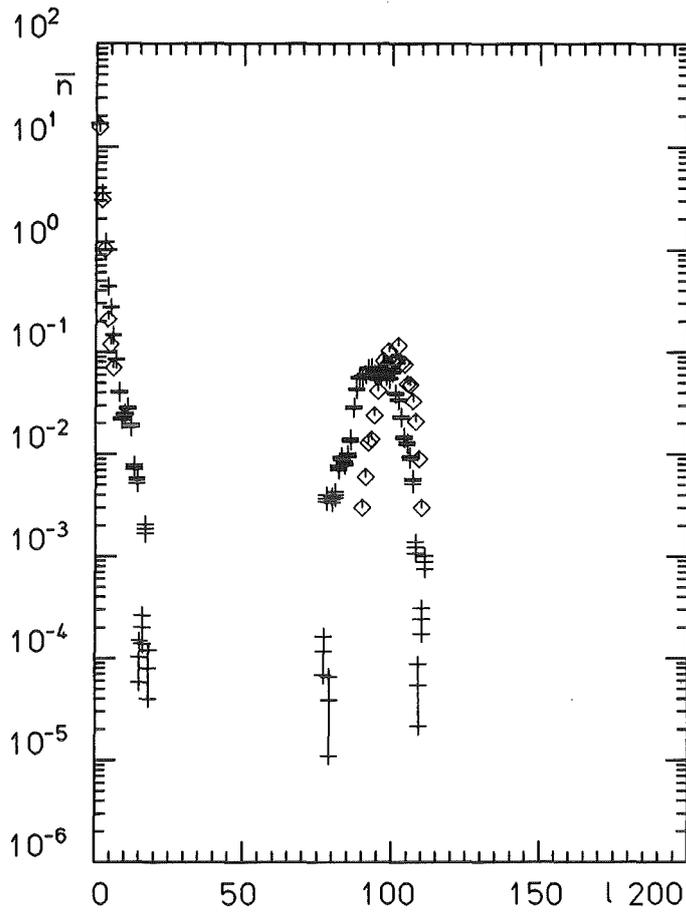


Abb. 4.5 Clustergrößenverteilung bei $\tilde{T} = 0,7$; $\tilde{V}/N = 20$) mit Ergebnissen aus /5/ (\diamond)

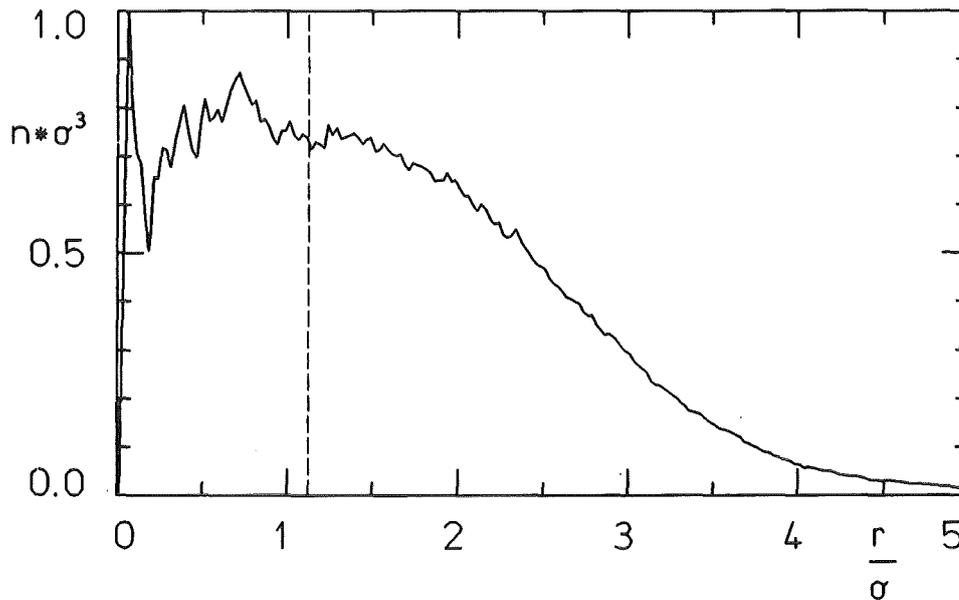


Abb. 4.6 Moleküldichte im stabilen Cluster bei ($\tilde{T} = 0,7$; $\tilde{V}/N = 20$) als Funktion des Schwerpunktabstands

durch die Existenz eines großen Clusters pro Zelle (im Sinne der periodischen Randbedingungen) gekennzeichnet, der sich im Gleichgewicht mit dem umgebenden Gas befindet, d. h. der größenabhängige Dampfdruck des Clusters entspricht dem Druck des umgebenden Gases.

$$p_{\text{gas}} = p_0 \frac{N_0 - \ell}{V_0 - V(\ell)} \frac{V_0}{N_0} = p_{\text{sat}}(T) \exp\left(\frac{2\gamma}{n_L kT r(\ell)}\right) \quad (4.4)$$

Aus Gleichung (4.4) läßt sich prinzipiell die stabile Clustergröße berechnen, wobei in (4.4) vorausgesetzt ist, daß Nicht-Ideal-Gaseffekte vernachlässigbar sind und die Kelvin-Gleichung für die Erhöhung des Dampfdrucks auch für Mikrocluster anwendbar ist.

Nach /40/ läßt sich eine vergleichbare Bestimmungsgleichung auch durch Minimierung der freien Energie des Systems angeben, die sich aus der Bildungsenthalpie des Clusters und der freien Energie des umgebenden Gases zusammensetzt. In beiden Fällen muß aber die Oberflächenspannung bekannt sein, wobei bereits deren Definition und erst recht ihr numerischer Wert als Funktion der Größe für Mikrocluster fraglich ist. Wie die Dichteverteilung (Abb. 4.6) als Funktion des Radius des Clusters zeigt, bereitet auch die Definition der Grenzfläche zum Gas bzw. der Oberfläche Schwierigkeiten. Gl. (4.4) wie auch Gl. (4.38) aus /40/ können deshalb nur als grobe Näherung zur Bestimmung der Clustergröße dienen. Für ein System, das pro Zelle 128 Moleküle enthält, womit 128 auch als Maximum der Clustergröße gegeben ist, ergibt sich bei Verwendung von $\gamma = 0,42 \text{ e}/\sigma^2$ /60/ aus (4.3) und (4.4) 115 als Größe des stabilen Clusters, was mit dem sich aus Abb. 4.5 ergebendem Mittelwert von 96 aus den eigenen Rechnungen, sowie dem Mittelwert von 102 aus den ebenfalls eingetragenen Ergebnissen aus /5/ zu vergleichen ist. Dies ist eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung, insbesondere wenn man berücksichtigt wie sensitiv die Oberflächenspannung in Gl. (4.4) eingeht und wie stark die Clustergröße um den Mittelwert fluktuiert. Der Unterschied zwischen den Ergebnissen aus /5/ und den eigenen Rechnungen erklärt sich durch die verschiedenen Anfangsbedingungen der Rechnungen, da in /5/ von einer kompakten Flüssigkeit, die dann expandiert wurde, ausgegangen wurde, während hier direkt aus der übersättigten Gasphase gestartet wurde. Wie auch in /5/ bereits angemerkt wird, besitzt ein derartiges System eine gewisse Hysterese, so daß die endgültige Annäherung an die Gleichgewichtsclustergröße sehr langsam erfolgt (siehe Abb. 4.7) und vom Startpunkt abhängen kann.

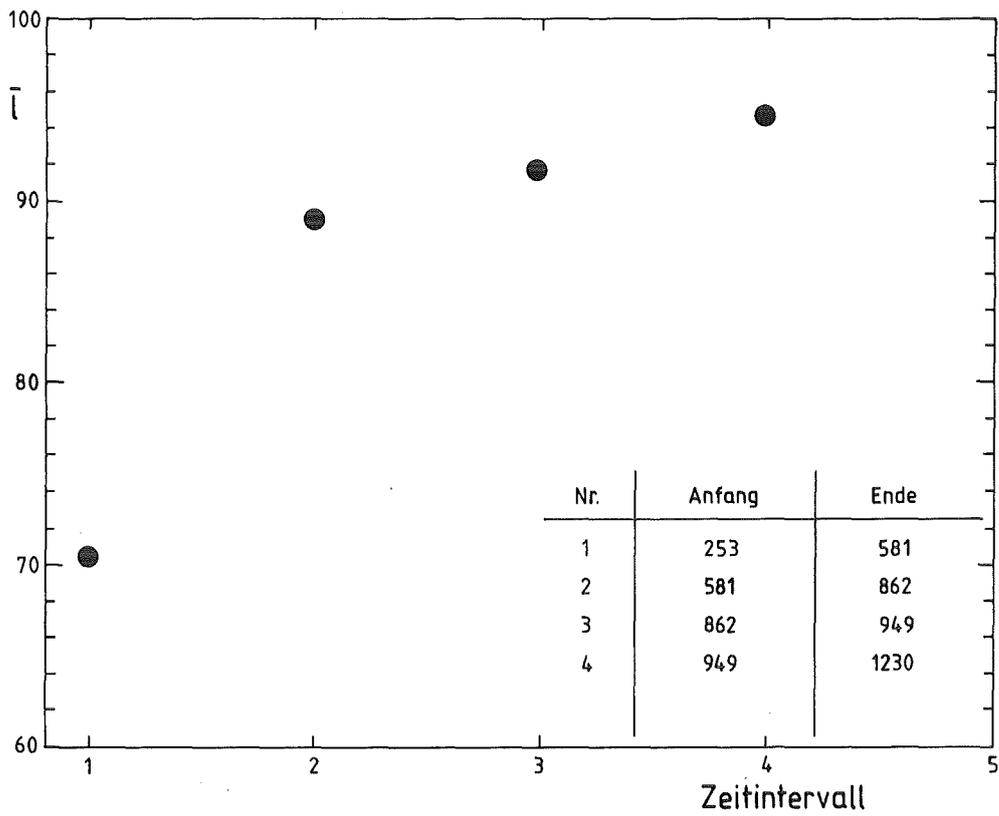


Abb. 4.7 Mittlere Größe des stabilen Clusters bei ($\tilde{T} = 0,7$; $\tilde{V}/N = 20$) innerhalb aufeinanderfolgender zeitlicher Mittelungsintervalle

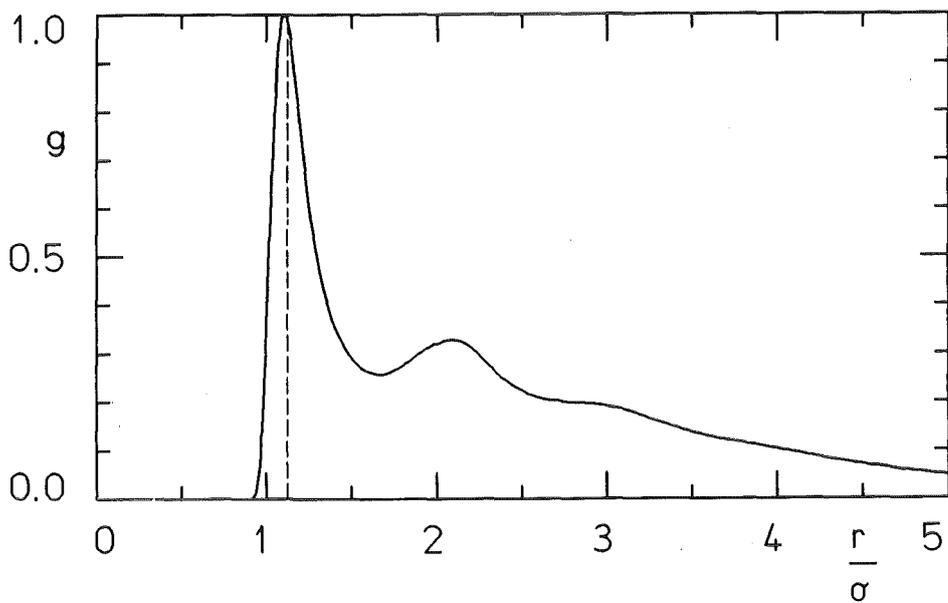


Abb. 4.8 Paarverteilungsfunktion im stabilen Cluster bei ($\tilde{T} = 0,7$; $\tilde{V}/N = 20$).

Daß der Aggregatzustand, der in diesem Abschnitt beschriebenen Cluster sich grundlegend von den in (4.3.2) kristallinen Clustern unterscheidet, läßt sich unschwer an der Paarverteilungsfunktion (Abb. 4.8) erkennen. Diese wird neben dem immer auftretenden ersten Maximum bei r_{\min} durch ein zweites Maximum bei $1,85 r_{\min}$ gekennzeichnet, was mit dem Wert von 1,67 bei den kristallinen Clustern zu vergleichen ist. Das heißt, daß die Kristallstruktur aufgelöst ist, was sich auch dadurch zeigt, daß keine weiteren Maxima mehr auftreten. Für eine homogene flüssige Phase müßte die Paarverteilung dann für große r in eine Konstante übergehen, was bei einem Mikrocluster von ca. 100 Molekülen natürlich unmöglich ist. Die potentielle Energie pro Molekül fällt im übrigen von $4,2\varepsilon$ auf $2,4\varepsilon$ beim Übergang vom Kristall zur Flüssigkeit, wodurch das Verhältnis zwischen mittleren kinetischen Energie und Austrittsarbeit von ca. 0,05 auf 0,3 ansteigt und somit die Größenfluktuation des Clusters erhöht. So werden innerhalb eines Zeitraums von weniger als 300 entsprechend etwa 100 mittleren Stoßzeiten sämtliche Moleküle im Cluster ausgetauscht, wobei der größte Teil der auftretenden Moleküle eine Residenzzeit im Cluster annimmt, die einer Reflektion an der Clusteroberfläche entspricht. Der Akkomodationskoeffizient ist für flüssige Mikrocluster daher deutlich unter 0,1 (Abb. 4.9).

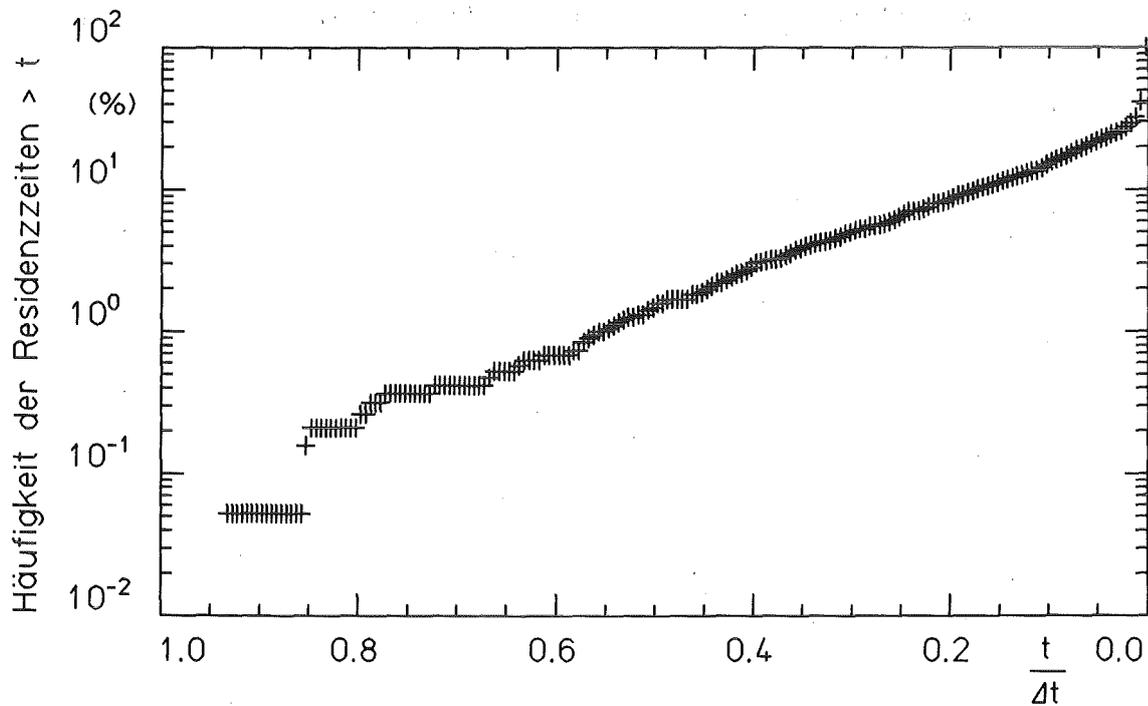


Abb. 4.9 Verteilung der Residenzzeiten der Moleküle im stabilen Cluster bei ($\tilde{\tau} = 0,7$; $\tilde{V}/N = 20$; Mittelungsintervall $\Delta\tilde{t} = 281$)

Computersimulationen können daher ein hilfreiches Instrument sein, die Bildung und das Verhalten von Mikroclustern zu untersuchen. Inwieweit sie im Moment schon geeignet sind, die Nukleation in bestimmten Gasen im Sinne einer Vergleichbarkeit mit realen Experimenten zu beschreiben, hängt maßgeblich von der Frage ab, ob derartige L-J-Systeme eine gute Approximation realer Gase sind. Dies kann aber aufgrund von Vergleichen aus Rechnungen mit Messungen nur zum Teil bejaht werden (siehe dazu u. a. /10,40/). Insbesondere für die Beschreibung der Ausbildung von Grenzflächen bei Phasentrennungen, wie sie bei der Ausbildung von Clustern eine Rolle spielen, scheint die Approximation nicht besonders realitätsnah zu sein /40,60/. Die Ergebnisse derartiger Rechnungen sollten daher bis zu dem Zeitpunkt, zu dem Wechselwirkungspotentiale, die diesen Fragestellungen besser entsprechen, zur Verfügung stehen, als Studien zu Modellsystemen angesehen werden, die aber gegenüber realen Experimenten den Vorteil bieten, Vorgänge sowohl mit hoher Zeitauflösung als auch auf der Basis der Analyse des Verhaltens einzelner Moleküle zu untersuchen.

5. Keimbildung in heteromolekularen Systemen

Die im vorigen Abschnitt wiedergegebenen Ergebnisse beschreiben die Keimbildung aus einer übersättigten Gasphase, wobei ausschließlich Moleküle einer bestimmten Sorte vorliegen. In diesem Abschnitt tritt zu diesem Gas ein zweites Gas hinzu, das o. B. d. A. einen höheren Dampfdruck besitzen soll. Ziel der Untersuchungen, die sich auf binäre Systeme beschränken sollen, soll dabei sein, inwieweit sich Eigenschaften der gebildeten Cluster unter dem Einfluß dieses zweiten Gases verändern im Vergleich zum homomolekularen Fall.

5.1 Kenngroßen heteromolekularer Systeme

Derartige Systeme lassen sich nicht mehr in der in (4.1) beschriebenen eindeutigen Weise charakterisieren, da das Wechselwirkungspotential nun durch mindestens 3 (bzw. im Falle binärer Systeme genau 3) verschiedene L-J-Potentiale gegeben ist. Dies bedeutet, daß eines dieser Potentiale auszuwählen ist, wenn man die in (4.1) eingeführte Charakterisierung beibehalten will. Für die hier untersuchte Fragestellung der Keimbildung eines Gases - im folgenden Gas B genannt - in einem anderen leichtflüchtigeren Gas - Gas A - liegt es nahe, die Potentialparameter der B-B-Wechselwirkung und die Masse von B als charakteristische Größen zu verwenden. Die Potentialparameter der A-B- und der A-A-Wechselwirkung können dann ebenso wie die Masse der A-Moleküle entsprechend in diesen Einheiten ausgedrückt werden und dimensionslos gemacht werden, was die Vergleichbarkeit von verschiedenen Rechnungen erleichtert. Sämtliche Angaben, die im folgenden in reduzierten Einheiten gemacht werden, beziehen sich daher immer auf das Gas B, es sei denn, es ist ausdrücklich anders vermerkt.

5.2 Definition der Cluster bei heteromolekularen Rechnungen

Bevor in den beiden nächsten Teilabschnitten die eigentlichen Ergebnisse der Rechnungen wiedergegeben werden, ist noch die Frage zu diskutieren, inwieweit die in Abschnitt 3 angegebene Stillinger-Definition auch bei heteromolekularen Clustern anwendbar ist, da je nach Wahl des kritischen Abstandes r_c rein geometrische Konfigurationen als Bindungen gezählt

werden, obwohl sie energetisch keineswegs gleichwertig sind. Das Problem ist also, wie die einzelnen (für jeden Bindungstyp) kritischen Abstände zu definieren sind, wenn man, was auch aus rechenökonomischen Gründen sinnvoll ist, die Stillinger-Definition zur Bestimmung des Clusters beibehalten will.

Bei homomolekularen Rechnungen wird dieser Abstand in vergleichbarer Größe zur Abschneidedistanz (Gl. 2.18) gewählt, zweckmäßigerweise etwas darunter um möglichst viele rein geometrische Zufallskonfigurationen auszuschalten (in UTILA im allgemeinen $r_c = 2,0 \cdot \sigma$ bei $r_0 = 2,5 \cdot \sigma$). Im Falle der heteromolekularen Rechnungen muß diese Distanz für jeden Bindungstyp getrennt definiert werden, in Abhängigkeit der jeweiligen Potentialparameter. Dabei erscheint es sinnvoll nicht nur den jeweiligen geometrischen Größenparameter σ heranzuziehen sondern auch eine energetische Wichtung bei der Wahl von r_c vorzunehmen. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen wurde deshalb bezüglich des eigentlich betrachteten Bindungstyps (des Gases B) diesselbe Definition wie bei den homomolekularen Rechnungen angewendet. Für alle anderen Bindungstypen zwischen den Substanzen x und y bestimmt sich der kritische Abstand $r_{c,xy}$ nach:

$$\phi_{xy}(r_{c,xy}) = \phi_{BB}(r_{c,BB} = 2,0 \cdot \sigma_{BB}) \quad (5.1a)$$

bzw.
$$r_{c,xy} = \sqrt[6]{2} \cdot \sigma_{xy} = r_{min,xy} \quad (5.1b)$$

wenn die Gleichung (5.1a) keine reelle Lösung ergibt. Für das im nächsten Teilabschnitt behandelte System mit $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 10$ ergibt dies:

$$r_{c,BB} = 2,0 \cdot \sigma_{BB} \quad \text{nach Definition} \quad (5.2a)$$

$$r_{c,AB} = 1,7 \cdot \sigma_{AB} \quad (5.2b)$$

$$r_{c,AA} = 1,45 \cdot \sigma_{AA} \quad (5.2c)$$

Die durch (5.1a,b) gegebene Definition der einzelnen Werte von r_c enthält zwar nach wie vor eine gewisse Willkür wie auch die ursprüngliche Wahl von $2,0 \cdot \sigma$, ermöglicht aber die Ausschaltung der Zählung energetisch völlig irrelevanter Konfigurationen als Cluster.

5.3 Auswahlkriterien für die heteromolekularen Rechnungen

Die prinzipiellen Variationsmöglichkeiten sind bei diesen Rechnungen noch erheblich größer als bei homomolekularen Rechnungen, da zusätzlich zu den beiden Parametern im Sinne von (4.1) in Verbindung mit den in (5.1) getroffenen Festlegungen noch die beiden Potentialparameter und die Masse des zweiten Gases vorgegeben werden können. Die Dimension der Matrix der möglichen Variationen erhöht sich damit von 2 auf 5, wobei sogar noch vorausgesetzt ist, daß sich die Parameter des A-B-Potentials nach einer Mischungsregel aus den Parametern der reinen Gase berechnen lassen. In den weiter unten beschriebenen Rechnungen soll, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben, die Mischungsregel nach /51/ verwendet werden:

$$\sigma_{BB} = \frac{1}{2} (\sigma_{AA} + \sigma_{BB}) \quad (5.3a)$$

$$\epsilon_{BB} = \sqrt{\epsilon_{AA} \cdot \epsilon_{BB}} \quad (5.3b)$$

Während die Begründung für die Regel (5.3a) klar auf der Hand liegt, nämlich die Überlappung der beiden harten Kerne der Moleküle, ist Regel (5.3b) weniger offensichtlich. Sie kann mittels einer vereinfachten quantenmechanischen Störungsrechnung zur wechselseitigen Polarisierung zweier neutraler Moleküle berechnet werden. Es existieren noch einige andere Mischungsregeln, die im wesentlichen auf verbesserten quantenmechanischen Modellen beruhen. Da aber auch diese zu keinen im Vergleich zu allen Experimenten völlig konsistenten Daten führen und das L-J-(6/12)-Potential nur ein vereinfachtes Modellpotential ist, erscheint die Anwendung der Regeln (5.3a,b) gerechtfertigt zumal die anderen Mischungsregeln keine fundamental anderen Ergebnisse liefern.

Die Auswahl der untersuchten Systeme hat ansonsten nach ähnlichen Kriterien wie bei den homomolekularen Rechnungen zu erfolgen, daß Zustände, bei denen mit Clusterbildung zu rechnen ist, im Vordergrund stehen. Den Ausgangspunkt können dabei die Rechnungen zur homomolekularen Keimbildung liefern, wobei als zusätzlicher Einflußparameter das Gas A hinzu kommen soll. Im Vordergrund soll aber immer die Keimbildung des Gases B stehen, wozu dieses von der Auswahl der Potentialparameter her auch begünstigt ist. Bezüglich des Gases B entsprechen die ausgewählten Zustände daher den unter (4.3.1) beschriebenen Fällen oder sie sind daraus abgeleitet.

Die Frage ist nun, wie die 3 übrigen freien Parameter zu wählen sind. Wie bereits erwähnt, wird der Parameter σ eines L-J-Potentials im wesentlichen durch den Moleküldurchmesser gegeben. Dieser liegt aber für sämtliche in Frage kommenden Gase (Edelgase und andere einfache Gase) im Bereich von ca. 3 - 5 Å, so daß die Variationsmöglichkeiten hier gering sind, solange man in einem physikalisch sinnvollen und realistischen Bereich bleiben will, auch wenn ein L-J-System nur ein Modellsystem mit begrenzter Gültigkeit ist.

Wie unter (4.1) bereits ausgeführt, ist die Masse der Moleküle bei den Rechnungen ein verhältnismäßig unwichtiger Parameter, der lediglich in die charakteristische Zeit des Systems eingeht. Wenn nun 2 verschiedene Molekülsorten vorliegen, ergeben sich als automatische Folge auch 2 verschiedene charakteristische Zeiten für die Bewegungen der Moleküle bzw. zwei verschiedene Relaxationszeiten bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Da der Zustand des Gesamtsystems untersucht werden soll, wird die Geschwindigkeit der Annäherung an das Gleichgewicht aber auch die Integrationszeitschritte des numerischen Lösungsverfahrens durch das leichtere der beiden Gase bestimmt sein. Es erscheint daher zunächst wenig sinnvoll, zu stark voneinander differierende Massen zu verwenden, außer in Fällen, in denen man speziell am Effekt stark disparater Massen interessiert ist. Bei den meisten durchgeführten Rechnungen liegen die Massenverhältnisse in der Größenordnung von 1 - 10, was die charakteristische Zeit wenig beeinflusst, da die Masse nur mit der Wurzel in deren Berechnung eingeht. Die gewählten Massenverhältnisse sind zum Teil rein parametrisch, zum Teil richten sie sich nach den tabellierten Massen realer Gase.

Wie nun ein Vergleich zwischen gemessenen Dampfdruckkurven und gemessenen Potentialparametern /51/ zeigt, besteht zwischen beiden eine eindeutige Korrelation, wie Tab. 5.1 zeigt. Der Dampfdruckkurve (in Torr) ist dabei eine Temperaturabhängigkeit der Form

$$\lg \frac{p_{\text{sat}}}{1 \text{ Torr}} = A - B/T \quad (5.4)$$

unterstellt, deren Parameter A und B in /61/ aus Messungen bestimmt wurden.

	flüssig			fest			ϵ [K]	ϵ/ϵ_{Ar}
	A	B [K]	B/B _{Ar}	A	B [K]	B/R _{Ar}		
Ar	6,9224	352,8	1,0	7,7353	420,9	1	120	1
Kr	6,9861	491,9	1,4	7,7447	579,6	1,4	171	1,4
Xe	7,2488	720,7	2,0	7,7371	799,1	1,9	221	1,8

Tab. 5.1 Dampfdruck und Potentialtiefe für einige Edelgase nach /51/ und /61/

Die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes folgt fast synchron der Potentialtiefe ϵ , was eine direkte Folge des auf einfache Gase anwendbaren Korrespondenzprinzips /62/ ist. Derartige Gase zeichnen sich dadurch aus, daß ihr Wechselwirkungspotential sich im wesentlichen durch zwei Größen - Reichweite und Tiefe - charakterisieren läßt. Sämtliche Gleichungen der statistischen Mechanik lassen sich unter diesen Voraussetzungen in generalisierter und dimensionloser Form aufschreiben. Dies gilt damit auch für alle daraus abgeleiteten Größen wie etwa den Dampfdruck. Anwendbar ist dieses Prinzip auf kugelsymmetrische Atome und Moleküle, die insbesondere kein permanentes Dipolmoment besitzen und bei denen Quanteneffekte keine Rolle spielen. Für die in Tab. 4.1 aufgelisteten Gase ist dies mit Ausnahme des Heliums recht gut erfüllt. Als wesentlicher Parameter wurde deshalb bei den Untersuchungen zur Clusterbildung das Verhältnis $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA}$ variiert.

5.4 Ergebnisse

5.4.1 Behandelte Fälle

Die Rechnungen in den binären Gemischen sollen auf denen in homomolekularen Systemen aufbauen. Deshalb wurden 2 Serien von Rechnungen durchge-

führt, einmal bei einer Temperatur von $0,2 \cdot \epsilon_{BB}$ und bei $0,7 \cdot \epsilon_{BB}$. Da auch die Konzentration der B-Moleküle derjenigen in den homomolekularen Systemen vergleichbar sein soll, war zu erwarten, daß die sich bildenden Cluster bezüglich der B-Moleküle einmal kristallin und einmal als Flüssigkeit vorliegen würden.

Analog zu Gl. (4.2,3) wurden die Bedingungen der Basisrechnungen gewählt zu:

$$kT = 0,2 \cdot \epsilon_{BB}$$
$$V/N|_B = 150 \sigma_{BB}^3 \quad (5.5)$$

$$kT = 0,7 \epsilon_{BB}$$
$$V/N|_B = 20 \sigma_{BB}^3 \quad (5.6)$$

Das Verhältnis der Potentialtiefen $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA}$ als dem entscheidenden Parameter wurde in beiden Serien zwischen 10 und 1,5 variiert. In Tab. 4.1 wurden einige Kombinationen von Gasen angegeben, bei denen diese Relationen in etwa erfüllt sind, obwohl in den Rechnungen die Potentialtiefe zum Teil auch parametrisch verändert wurden, so daß die Werte aus Tab. 4.1 nur als Anhaltspunkte dienen sollen. Ausgehend von der Kombination Xe-H₂ wurde zusätzlich die Keimbildung eines schweren Gases in einem leichten Gas bei $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} \sim 10$ untersucht, was einer Reihe von Situationen in der Natur recht nahe kommt.

Bei den Moleküldurchmessern wurden aus den im vorigen Abschnitt geschilderten Gründen ausschließlich die Tabellenwerte für reale Substanzen verwendet, zumal einige Parameterrechnung innerhalb der realistisch vorzugebenden Grenzen keinen großen Einfluß zeigten. Beide Gase sollen dabei im Verhältnis 1:1 bzw. 128:128 Molekülen in der Primärzelle vorhanden sein.

Als Spezialfall soll dann zum Schluß noch ein System behandelt werden, bei dem das Mischpotential völlig von den in Gl. (5.3a,b) gegebenen Mischungsregeln abweicht. Veranlaßt wurden diese Rechnungen durch Messungen, die zur Clusterbildung von Hexafluoriden in leichten Gasen /63/, sowie zum Mischviralkoeffizienten derartiger Systeme /64/ durchgeführt wurden. Das

Wechselwirkungspotential gemessen am Beispiel UF_6 -He zeichnet sich dadurch aus, daß die A-B-Wechselwirkung fast genau so stark ist wie die B-B-Wechselwirkung, gleichzeitig aber fast 2 Größenordnungen über der A-A-Wechselwirkung liegt

$$\begin{aligned}\epsilon_{AA}/k &= 10,8 \text{ K}, & \sigma_{AA} &= 2,64 \text{ \AA} \\ \epsilon_{AB}/k &= 514 \text{ K}, & \sigma_{AB} &= 4,37 \text{ \AA} \\ \epsilon_{BB}/k &= 617 \text{ K}, & \sigma_{BB} &= 4,72 \text{ \AA}\end{aligned}\tag{5.7}$$

Anzumerken ist dazu, daß die in (5.7) angegebenen Potentialparameter nicht unumstritten sind und etwa quantenmechanische Rechnungen /65/ zu völlig anderen Ergebnissen führen. Die Rechnungen sollten deshalb als interessante Parameterfälle angesehen werden, obwohl manche der in /63/ erzielten experimentellen Befunde zur Clusterbildung von SF_6 in leichten Gasen darauf hindeuten, daß derartige Potentiale doch nicht zu fern von der Realität sein könnten. Um den in den Experimenten gegebenen Bedingungen in etwa nahe zu kommen, wurde für diese Rechnungen ein Molverhältnis von 1:20 bzw. 20:400 von Molekülen in der Primärzelle gewählt.

5.4.2 Kristalline Cluster in binären Mischungen mit Anwendung der Mischungsregel

Den hierzu durchgeführten Rechnungen liegen die in Gl. (5.5) gegebenen thermodynamischen Bedingungen zugrunde. Die Frage ist nun, inwieweit die Kristallstruktur der B-Moleküle, wie sie in (4.3.2) beschrieben wurde, durch die Anwesenheit des zweiten Gases beeinflusst wird. Ob eine derartige Beeinflussung eintritt, wird eng mit der Frage verbunden sein, inwieweit Mischclusterbildung eintritt, d. h. in welchem Maße A-Moleküle in die gebildeten Cluster eingebaut werden.

Die Rechnungen zeigen nun, daß mit Mischclusterbildung bei einem Verhältnis $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} > 2$ nicht zu rechnen ist, wie den Abb. 5.1 und 5.2 entnommen werden kann. In beiden Fällen ($\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 10$ und $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 4$) werden nur in der Oberflächenschicht des Clusters geringe Spuren von A-Molekülen gefunden. Auch wird der schalenförmige Aufbau des Clusters, wie er in

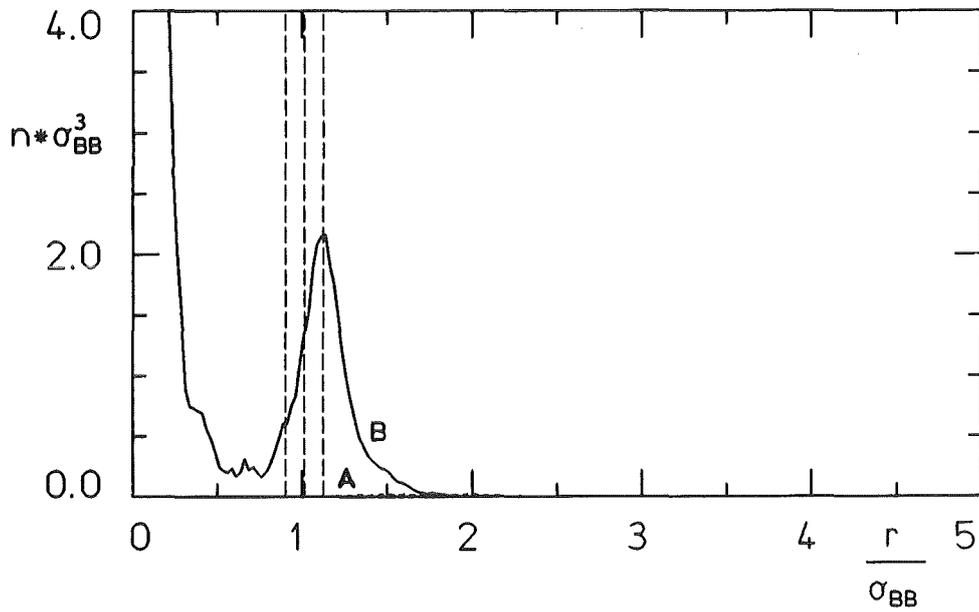


Abb. 5.1 Dichte der A- und B-Moleküle im Cluster der Größe 13 bei ($\tilde{T} = 0,2$; $\tilde{V}/N = 150$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 10$)

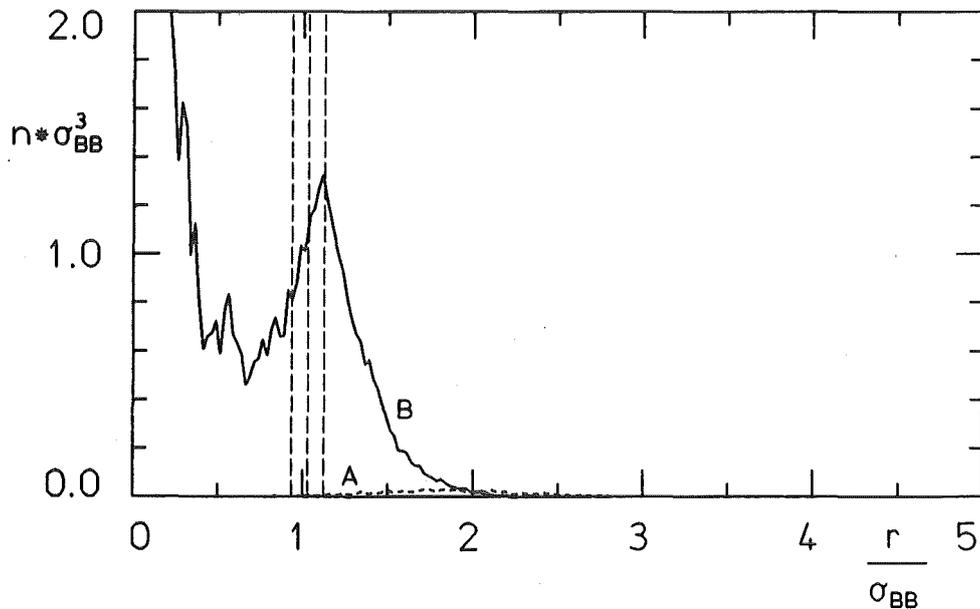


Abb. 5.2 Dichte der A- und B-Moleküle im Cluster der Größe 13 bei ($\tilde{T} = 0,2$; $\tilde{V}/N = 150$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 4$)

(4.3.2) gefunden wurde, so weitgehend reproduziert, wie es im Rahmen der Genauigkeit derartiger Rechnungen erwartet werden kann. Dies gilt in gleicher Weise für die Paarverteilungsfunktion (Abb. 5.3) der B-Moleküle, während diejenige der A-Moleküle untereinander (Abb. 5.4) keinerlei erkennbare Ordnung zeigt. Dies beweist, daß diese in keiner Weise gebunden sind und ihre Anwesenheit im Cluster lediglich Streuprozeß oder kurzfristige metastabile Bindungen mit entsprechend kurzer Aufenthaltsdauer sind. Diese beträgt im Beispiel ($\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 4$) für mehr als 95 % der A-Moleküle weniger als 14, was etwa 20mal der Schwingungsdauer 2 gebundener A-Moleküle entspricht.

Der einzige Unterschied wird für diese Bedingungen in der Clusterbildungsgeschwindigkeit gefunden (Abb. 5.5). Diese ist bei Anwesenheit des schwachwechselwirkenden Gases A etwa doppelt so groß wie ohne Trägergas. Diese Feststellung bestätigt sich tendenziell auch in allen anderen Rechnungen und erklärt sich durch die verbesserte Abfuhr der bei der Clusterbildung frei werdenden latenten Wärme (siehe dazu auch /66/). Dieses Ergebnis der Simulationsrechnungen deckt sich im übrigen auch mit Befunden in Experimenten, bei denen für manche Gase sogar Trägergas zugesetzt werden muß, um Clusterbildung zu erreichen /24/. Bei den in Abb. 5.5 dargestellten Rechnungen wurde übrigens nicht wie bei den meisten sonstigen Rechnungen mit der im Endzustand gewünschten Temperatur 0,2 gestartet sondern mit 2. Dem System wurde dann eine gewisse Zeit gegeben, um bei dieser Temperatur ins Gleichgewicht zu gelangen und somit die willkürlichen Anfangsbedingungen quasi zu vergessen. Anschließend wurde das System dann mit einer zeitlich linearen Abkühlrate (entsprechend etwa 1 % der in anderen Rechnungen ermittelten mittleren Temperaturfluktuation) auf die gewünschte Endtemperatur gebracht. Interessant ist dabei auch, daß wesentliches Größenwachstum erst kurz vor Erreichen der Endtemperatur einsetzt, was zum einen auf eine erhebliche Relaxationszeit des Systems und zum anderen darauf hindeutet, daß der Phasenübergang unter den gegebenen Bedingungen nur unwesentlich oberhalb der gewählten Temperatur einsetzt.

Die Ergebnisse zeigen, daß man das Verhältnis $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA}$ erheblich verkleinern muß, um Mischclusterbildung zu erreichen. Unter Benutzung der Potentialparametern, wie sie in Tab. 4.1 für Xe (Gas B) und Ar (Gas A) angegeben sind ($\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 1,84$), wurde eine Rechnung durchgeführt, um auszuloten, ob sich die experimentell für vergleichbare Systeme beobachtete

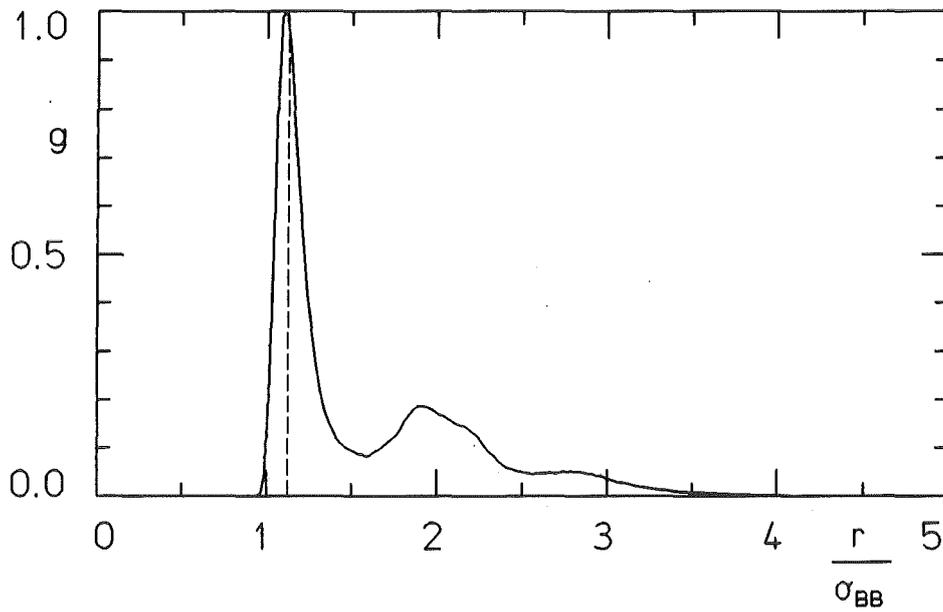


Abb. 5.3 Paarverteilungsfunktion der B-Moleküle im Cluster der Größe 25 bei ($\tilde{T} = 0,2$; $\tilde{V}/N = 150$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 4$)

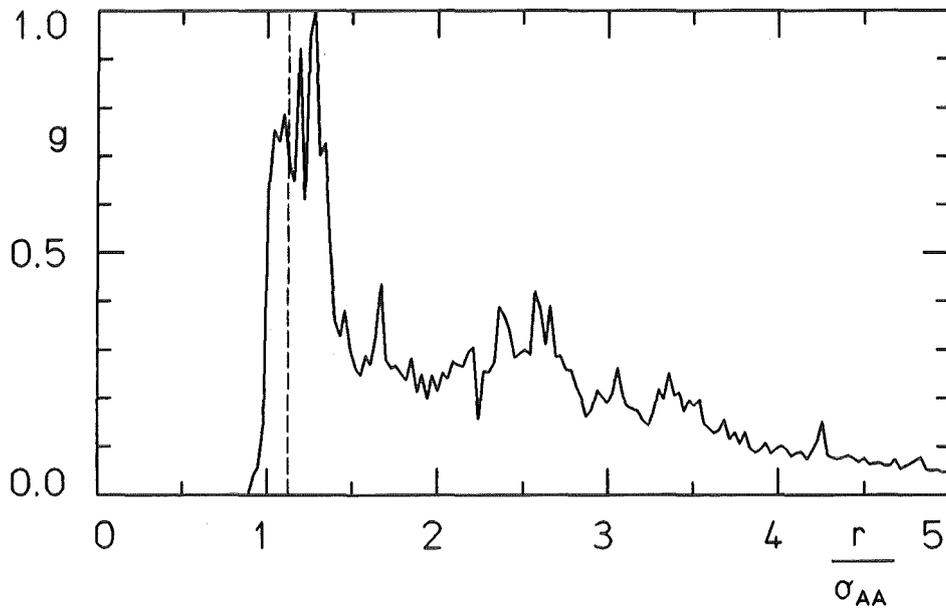


Abb. 5.4 Paarverteilungsfunktion der A-Moleküle im Cluster der Größe 25 bei ($\tilde{T} = 0,2$; $\tilde{V}/N = 150$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 4$)

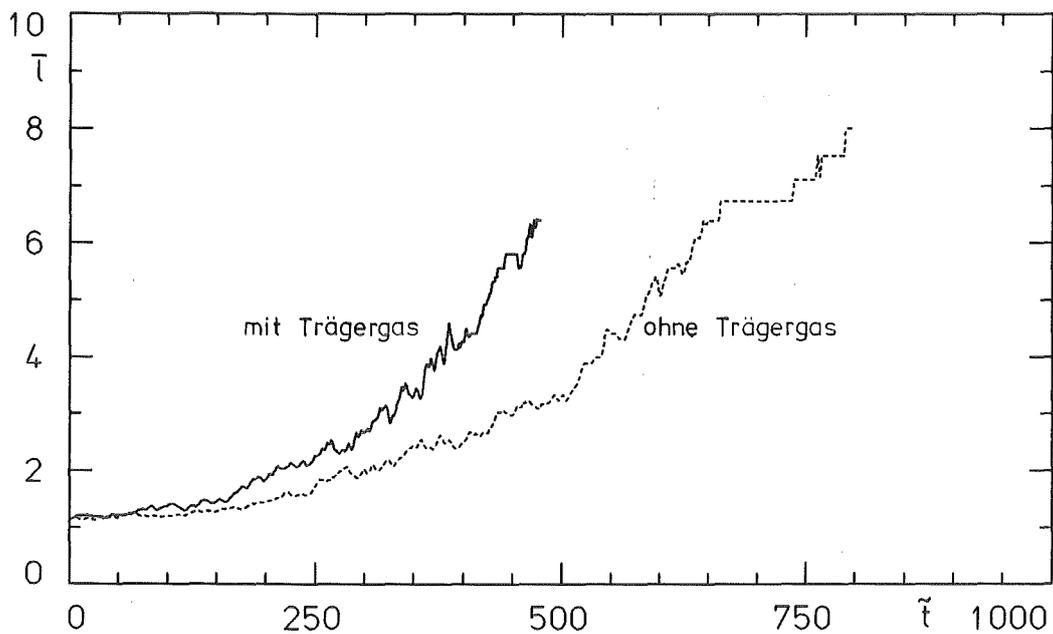


Abb. 5.5 Mittlere Clustergröße als Funktion der Zeit bei ($\tilde{T} = 0,2$;
 $\tilde{V}/N = 150$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 10$) mit und ohne Trägergas

Mischclusterbildung /67/ auch in den Rechnungen einstellt, trotz der nur unzureichenden Beschreibung des realen Potentials durch das L-J-Potential. Die Abb. 5.6 zeigt die Dichteverteilung in einem Cluster mit 32 B-Molekülen, das zunächst die für die kristallinen Cluster charakteristische Schalenstruktur aufweist (siehe Abb. 5.1 und 5.2), im Unterschied zu den vorigen Ergebnissen enthalten die Cluster aber nun eine erhebliche Anzahl an A-Molekülen (30 % Molprozent), die sich in allen Clustergrößen reproduzierbar charakteristisch in der Oberflächenschicht und auf der Oberfläche einlagern, wie sich dies wenn auch in sehr geringem Maße bereits bei den Rechnungen mit größerem $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA}$ -Verhältnis andeutete. Aufgrund des im Vergleich zum A-A-Wechselwirkungspotential stärkeren A-B-Wechselwirkungspotentials lagern sich die A-Moleküle bevorzugt um die B-Moleküle an (Abb. 5.7), so daß keine Separierung der beiden Molekülarten im Cluster eintritt. Dort wo beide Molekülsorten auftreten, bildet sich ein Mischkristall, was auch darin zum Ausdruck kommt, daß die mittlere Anzahl von B-B-Bindungen pro B-Molekül von 4,6 im reinen B-Cluster auf 3,6 im Mischcluster fällt, dafür treten 2,3 A-B-Bindungen pro B-Moleküle auf. In den vorigen Fällen schwacher A-A- und A-B-Wechselwirkung tritt dagegen keine signifikante Verminderung der B-B-Bindungen ein.

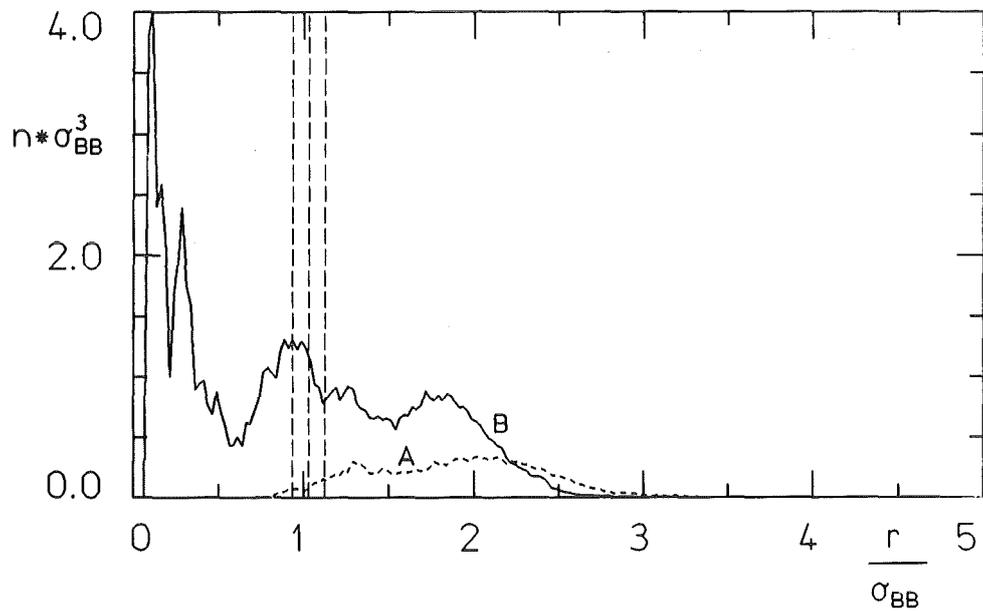


Abb. 5.6 Dichte der A- und B-Moleküle im Cluster der Größe 37 bei ($\tilde{T} = 0,2$; $\tilde{V}/N = 150$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 1,8$)

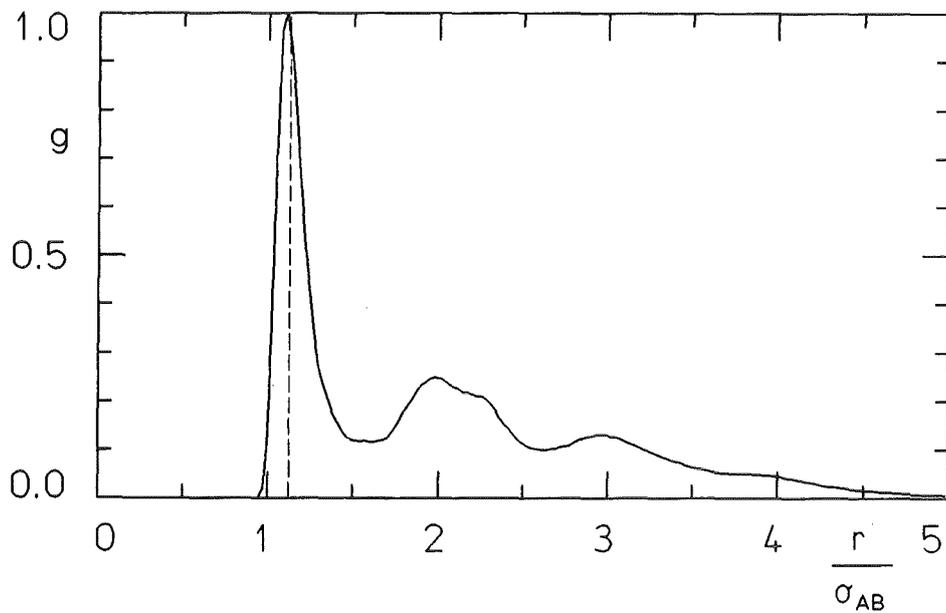


Abb. 5.7 Paarverteilungsfunktion der A-B-Bindung im Cluster der Größe 37 bei ($\tilde{T} = 0,2$; $\tilde{V}/N = 150$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 1,8$)

Die Form der Paarverteilungsfunktion der B-Moleküle (Abb. 5.8) als auch der A-Moleküle (Abb. 5.9) ist dagegen in allen Fällen weitgehend unabhängig von der Anwesenheit der 2. Komponente, lediglich die absolute Größe (in den Abbildungen nicht zu erkennen, da sie jeweils auf Maximumwert = 1 normiert sind) ist verschieden. Da aber die potentielle Energie, insbesondere für ein paarweise additives Potential vollständig durch die Paarverteilungsfunktion gegeben ist, läßt sich die gesamte Bindungsenergie (Gl. 5.8) als Summe von 3 Termen einen für jeden Bindungstyp schreiben.

$$\begin{aligned} \overline{E}_{\text{pot}} &= 2\pi \rho_A (\rho_A - 1) \int_0^{\infty} \phi_{AA}(r) g_{AA}(r) r^2 dr \\ &+ 4\pi \rho_A \rho_B \int_0^{\infty} \phi_{AB}(r) g_{AB}(r) r^2 dr \\ &+ 2\pi \rho_B (\rho_B - 1) \int_0^{\infty} \phi_{BB}(r) g_{BB}(r) r^2 dr \end{aligned} \quad (5.8)$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß die Paarverteilungsfunktionen normiert sind

$$4\pi \int_0^{\infty} g_{XY}(r) r^2 dr = 1 \quad (5.9)$$

Da aber, wie die Rechnungen zeigen (siehe Abb. 4.4, 4.8, 5.4, 5.7, 5.8, 5.9), die normierten Paarverteilungsfunktionen nur von der reduzierten Temperatur abhängen und die Normierungsbedingung (5.9) auch bei Anwendung der reduzierten Koordinaten gilt, läßt sich Gl. (5.8) umformulieren zu

$$\begin{aligned} \overline{E}_{\text{pot}} &= \frac{1}{2} \rho_A (\rho_A - 1) \cdot \epsilon_{AA} \cdot f(kT/\epsilon_{AA}) \\ &+ \rho_A \cdot \rho_B \epsilon_{AB} f(kT/\epsilon_{AB}) \\ &+ \frac{1}{2} \rho_B (\rho_B - 1) \epsilon_{BB} f(kT/\epsilon_{BB}) \end{aligned} \quad (5.10)$$

mit
$$f(kT/\epsilon_{XY}) = 4\pi \int_0^{\infty} \phi_{XY}(\tilde{r}) \cdot g_{XY}(kT/\epsilon_{XY}; \tilde{r}^2) \tilde{r}^2 d\tilde{r} \quad (5.11)$$

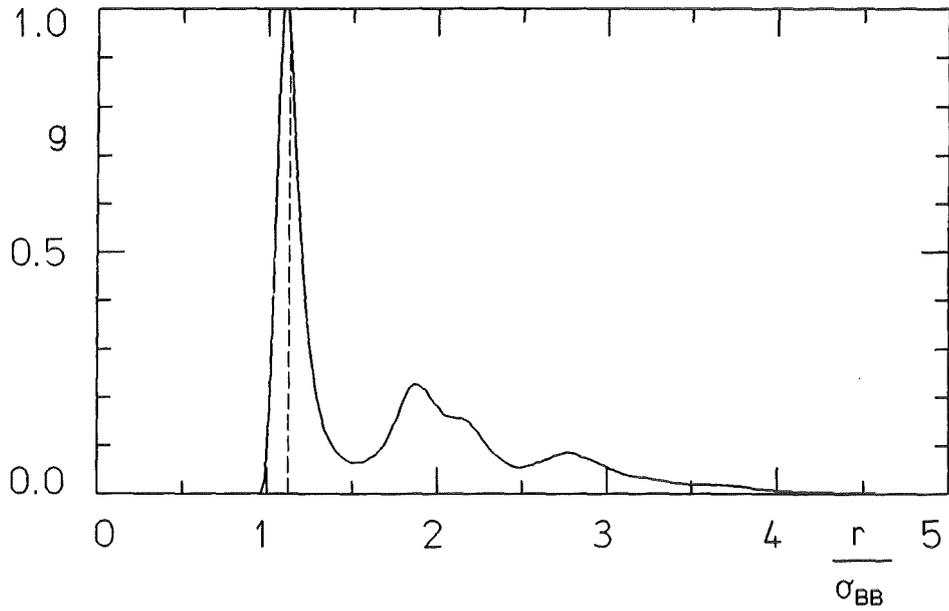


Abb. 5.8 Paarverteilungsfunktion der B-Moleküle im Cluster der Größe 37 bei ($\tilde{T} = 0,2$; $\tilde{V}/N = 150$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 1,8$)

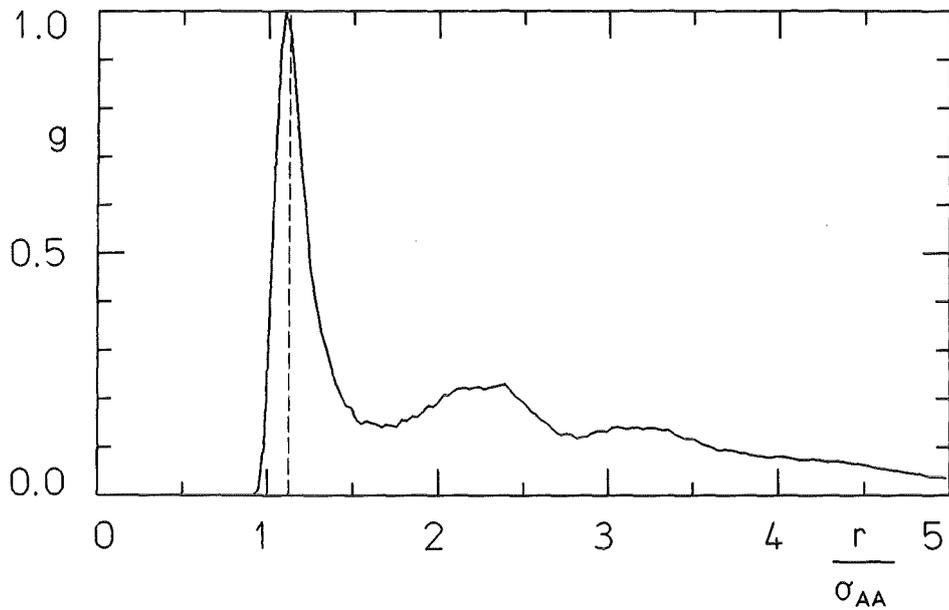


Abb. 5.9 Paarverteilungsfunktion der A-Moleküle im Cluster der Größe 37 bei ($\tilde{T} = 0,2$; $\tilde{V}/N = 150$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 1,8$)

Dabei läßt sich die zur Berechnung von (5.11) notwendige Paarverteilungsfunktion auch einer homomolekularen Rechnung bei der entsprechenden reduzierten Temperatur entnehmen. Die Gesetzmäßigkeit bestätigte sich in allen durchgeführten Rechnungen mit Anwendung der Mischungsregel, auch bei den im folgenden Abschnitt beschriebenen Rechnungen zu den flüssigen Clustern.

5.4.3 Flüssige Cluster in binären Mischungen mit Anwendung der Mischungsregel

Die Rechnungen in diesem Abschnitt basieren im wesentlichen auf den in Gl. (5.6) definierten Bedingungen und sind damit mit den in Abschnitt (4.3.3) wiedergegebenen Ergebnissen direkt vergleichbar.

Der wesentliche Unterschied zu den zuletzt behandelten Fällen besteht in der höheren Temperatur, die die Kristallstruktur der Cluster auflöst. Diese höhere Temperatur bedingt aber auch eine erheblich größere Beweglichkeit und Stoßfrequenz der Moleküle untereinander. Die Annäherung an eine dem Zustand entsprechende Gleichgewichtsclustergrößenverteilung wird damit erheblich schneller erfolgen als bei den Rechnungen bei niedriger Temperatur, bei denen die Clustergrößenverteilung nach ganz kurzer Zeit quasi eingefroren ist und sich vor allem durch Koagulation größerer Cluster, und nur zum ganzen geringen Teil durch Verdampfung und Kondensation von Einzelmolekülen ändert. Diese Beobachtung ist im übrigen bei den homomolekularen Rechnungen bei tiefer Temperatur noch ausgeprägter als bei den heteromolekularen Rechnungen, bei denen noch eine schwächer oder gar nicht gebundene zweite Komponente vorhanden ist. Der Endzustand einer Rechnung bei der höheren Temperatur wird wie bei den homomolekularen Rechnungen durch einen großen Cluster bestimmt, der mit dem umgebenden Gasraum im Gleichgewicht ist.

Die Grundtendenz in den Ergebnissen ist ähnlich wie im vorigen Abschnitt, so tritt bei großem Verhältnis $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA}$ (= 10 im Beispiel) keinerlei signifikante Änderung weder der Dichteverteilung (Abb. 5.10) noch der Paarverteilungsfunktion (Abb. 5.11) im Vergleich zum homomolekularen Fall (Abb. 4.6, 4.8) auf. Auch der Gehalt an A-Molekülen im Cluster ist sehr gering (weniger als 5 %). Dies deckt sich im übrigen mit den Erfahrungen, wie sie aus Experimenten zur Keimbildung in inerten Gasen als Trägergas gewonnen

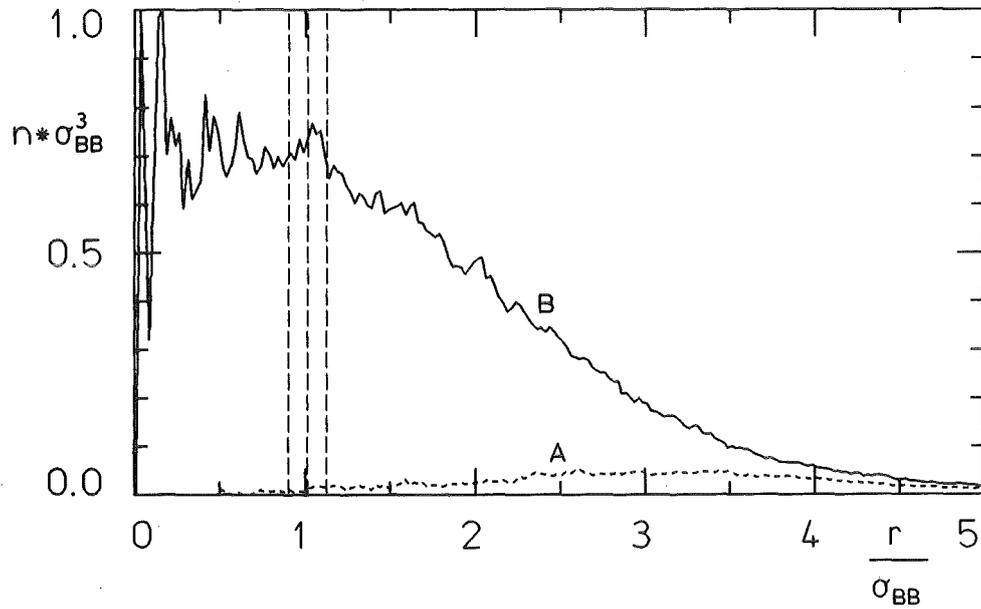


Abb. 5.10 Dichte der A- und B-Moleküle im stabilen Cluster bei ($\tilde{T} = 0,7$; $\tilde{V}/N = 20$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 10$)

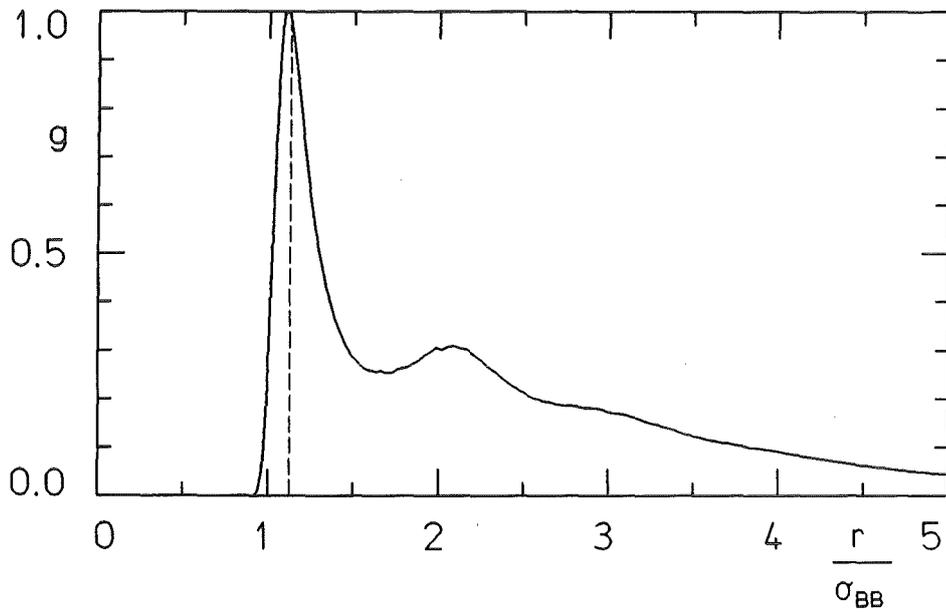


Abb. 5.11 Paarverteilungsfunktion der B-Moleküle im stabilen Cluster bei ($\tilde{T} = 0,7$; $\tilde{V}/N = 20$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 10$)

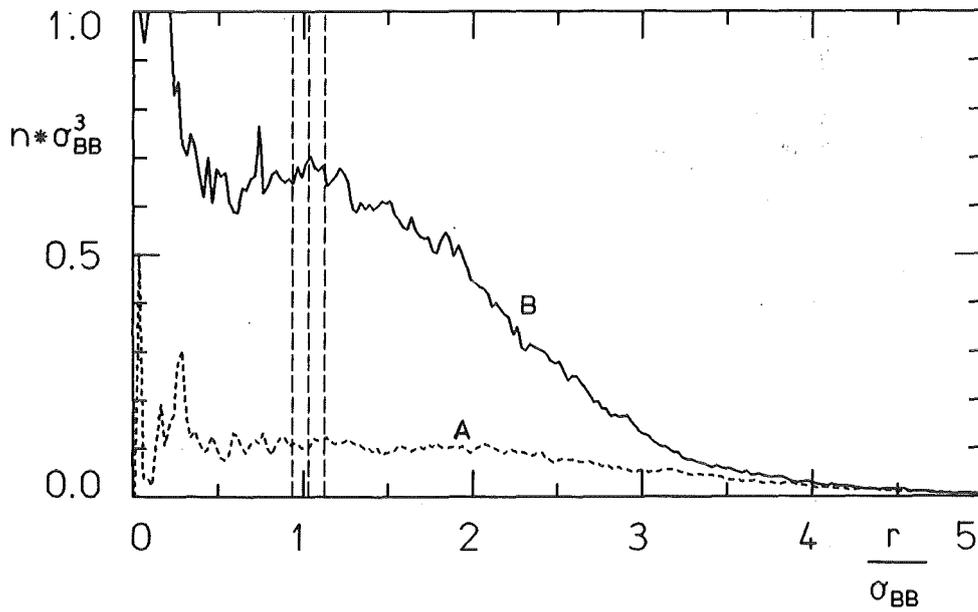


Abb. 5.12 Dichte der A- und B-Moleküle im stabilen Cluster
bei ($\tilde{T} = 0,7$; $\tilde{V}/N = 20$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 1,8$)

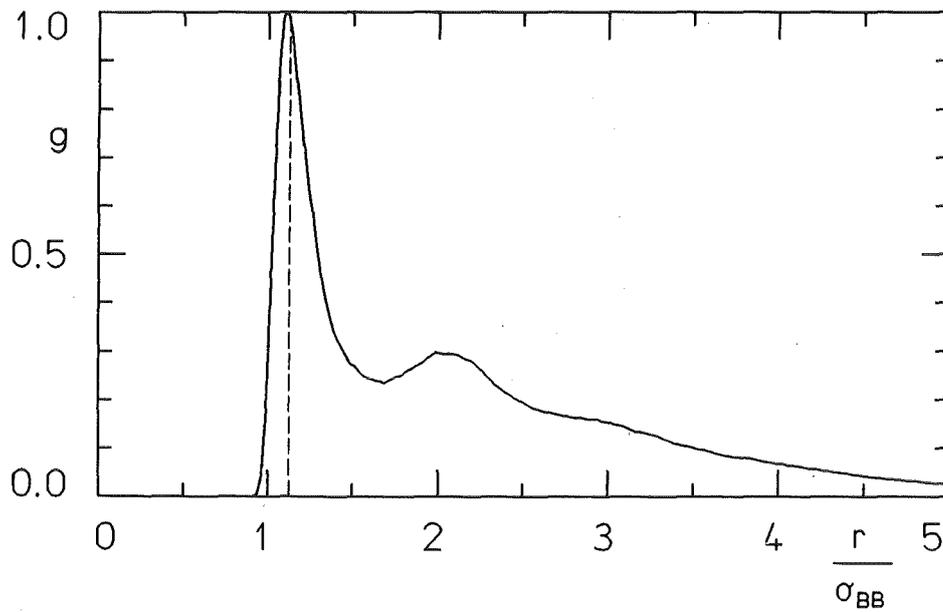


Abb. 5.13 Paarverteilungsfunktion der B-Moleküle im stabilen Cluster
bei ($\tilde{T} = 0,7$; $\tilde{V}/N = 20$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 1,8$)

wurden (z. B. /27,68,69/). Ein nennenswerter Anteil an A-Molekülen im Cluster ergibt sich erst, wenn das Verhältnis $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA}$ einen Wert von etwa 2 erreicht (Abb. 5.12). Die für die Berechnung der Bindungsenergie entscheidende Paarverteilungsfunktion (Abb. 5.13) bleibt, wie bereits erwähnt, auch hier gegenüber dem homomolekularen Fall unverändert.

Einen gewissen Sonderfall stellen die Untersuchungen zur Auswirkung stark disparater Massen zwischen Gas A und Gas B dar, wie sie etwa bei einem System aus H_2 ($m = 2$) und Xe ($m = 131$) zu finden sind. Das genannte Gasgemisch zeichnet sich zudem durch ein großes Verhältnis $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA}$ ($= 8$) aus und ist somit aus dieser Sicht unmittelbar mit den Ergebnissen zu $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 10$, aber gleichen Massen vergleichbar. Zunächst zeigt sich auch hier, daß die Paarverteilungsfunktion (Abb. 5.14) nur von der reduzierten Temperatur abhängt und deshalb im Rahmen der statistischen Genauigkeit reproduziert wird. Die Wärmeabfuhr durch das Gas A aus dem Cluster entspricht trotz der verminderten Masse derjenigen im vorigen Beispiel, da die Stoßwahrscheinlichkeit der leichteren Moleküle etwa einen Faktor 6 größer ist als die der schwereren Moleküle und somit das geringere Wärmeabfuhrvermögen aufgrund der kleinen Masse ausgeglichen wird. Die Stoßwahrscheinlichkeit auf die Clusteroberfläche ist dabei in reduzierten Zeiteinheiten

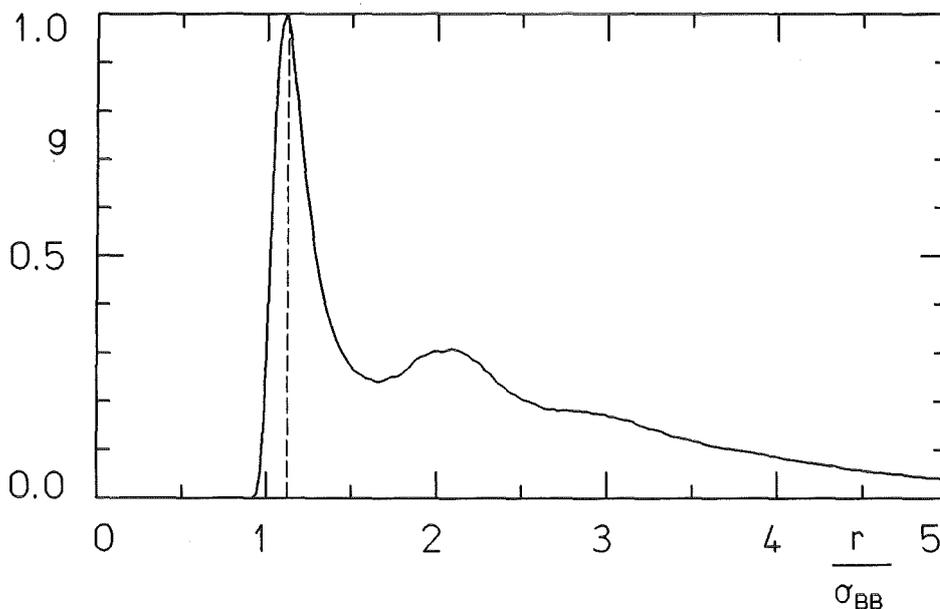


Abb. 5.14 Paarverteilungsfunktion der B-Moleküle im stabilen Cluster bei ($\tilde{T} = 0,7$; $\tilde{V}/N = 20$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 8$, $m_B/m_A = 65$)

der B-Moleküle zu berechnen. Daraus ergibt sich auch, daß die Clusterbildungsgeschwindigkeit (wiederum in reduzierten Einheiten) durch die Masse der A-Moleküle nicht erkennbar beeinflußt wird. Diese Ergebnisse bestätigen somit die unter (5.3) gemachten Festlegungen, daß man schon auch aus rechenökonomischen Gründen keine zu stark disparaten Massen verwenden sollte, zumal ihr Effekt praktisch vernachlässigbar ist. In allen untersuchten Fällen mit hohem Verhältnis $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA}$ haben die A-Moleküle nur aufgrund kurzfristiger Streuung eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Cluster (Abb. 5.15, 5.16), so daß der Akkomodationskoeffizient sehr klein ist, was aufgrund einer reduzierten Temperatur von mehr als 2 bezüglich ϵ_{AB} auch verständlich ist. Im Verhältnis zu den homomolekularen Rechnungen deuten die Ergebnisse auf einen verminderten Akkomodationskoeffizienten bzw. Aufenthaltszeit auch der B-Moleküle hin, was durch die Stöße der nicht-gebundenen A-Moleküle verursacht wird. Andererseits bestätigt sich auch hier, daß die Bildung des stabilen Clusters in etwa der halben Zeit erfolgt im Vergleich zum homomolekularen Fall, da eine zweite inerte Komponente zur Abfuhr der latenten Wärme zur Verfügung steht.

5.4.4 Spurengasclusterbildung in einem leichten Trägergas mit starker Wechselwirkung zwischen Spurengas und Trägergas

Diese Untersuchungen wurden durch eine Reihe von Experimenten angeregt, die zur Bildung von Clustern schwerer Gase in leichten Trägergasen zum Teil auch mit dem Ziel, wie diese verhindert werden könnte /63,69/, durchgeführt wurden. Leider kann in den Rechnungen das Molverhältnis nicht im gleichen Maße variiert werden wie im Experiment, da sonst die erforderliche Gesamtteilchenzahl zu groß würde, um in einer annehmbaren Rechenzeit statistisch signifikante Ergebnisse zu erzielen. Dies ist ein generelles Problem der Computerdirektsimulation, wenn binäre Systeme untersucht werden sollen (siehe dazu u. a. /70/). Das hier benutzte Molverhältnis von 1:20 ist deshalb als ein Kompromiß anzusehen und liegt im Vergleich zu Experimenten eher an der oberen Grenze. Bereits dieses Molverhältnis bedingt aber, daß nur noch 20 B-Moleküle in der Primärzelle vorhanden sind. Die erzielten Clustergrößenverteilungen können deshalb nicht mehr unbedingt als signifikant gewertet werden, sondern im Mittelpunkt der Untersuchungen wird das Verhalten einmal gebildeter Cluster irgendwelcher Größe im Trägergas (Gas A) stehen, wie dies auch durch die sehr spezielle Wahl

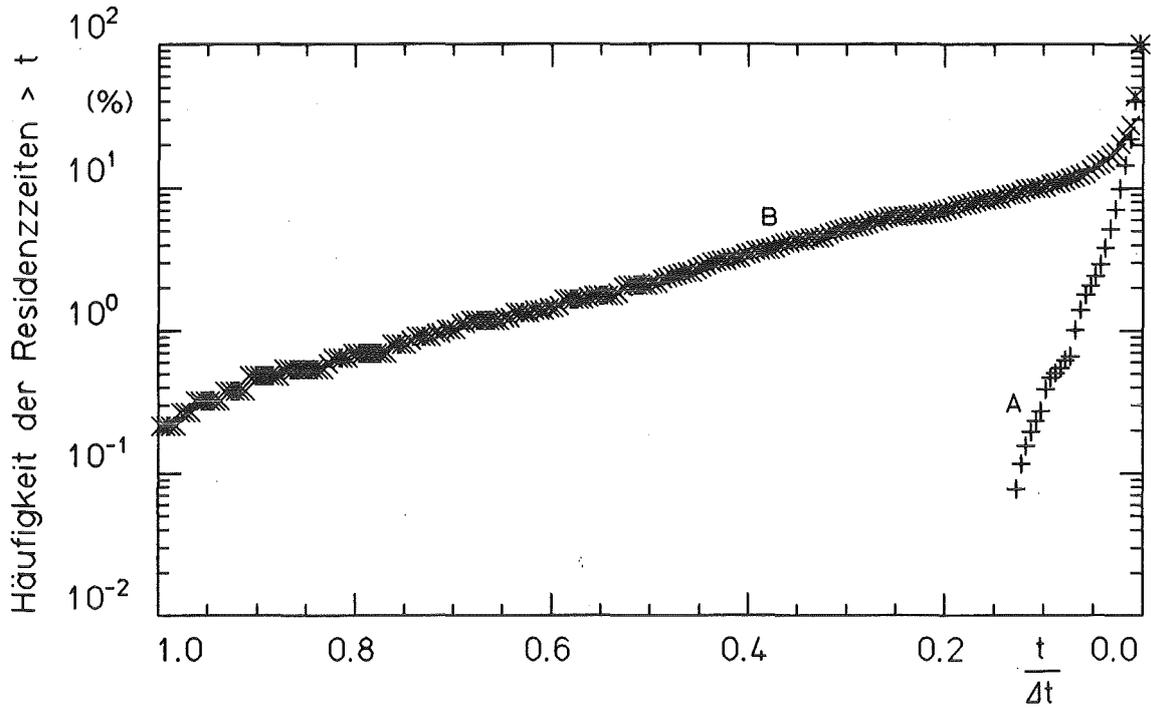


Abb. 5.15 Verteilung der Residenzzeiten der A- und B-Moleküle im stabilen Cluster bei ($\tilde{T} = 0,7$; $\tilde{V}/N = 20$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 10$; $m_B/m_A = 1$; Mittelungsintervall $\Delta\tilde{t} = 106$)

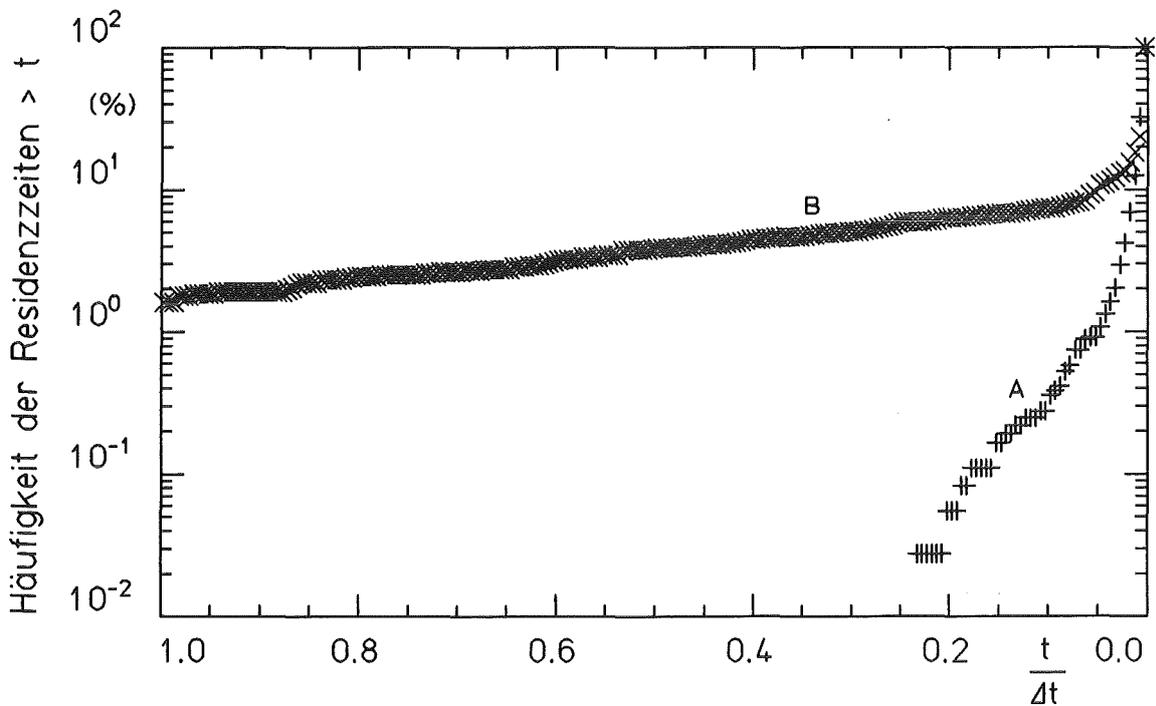


Abb. 5.16 Verteilung der Residenzzeiten der A- und B-Moleküle im stabilen Cluster bei ($\tilde{T} = 0,7$; $\tilde{V}/N = 20$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 8$; $m_B/m_A = 65$; Mittelungsintervall $\Delta\tilde{t} = 31$)

des Wechselwirkungspotentials (Gl. (5.7)) nahegelegt wird. Dazu kommt, daß die Rechnungen bei niedriger reduzierter Temperatur ($\tilde{T} = 0,2$) durchgeführt wurden, da ansonsten aufgrund des hohen zur Erreichung der notwendigen Übersättigung erforderlichen Partialdrucks des B-Gases der Partialdruck des A-Gases wegen des gewählten Molverhältnisses entsprechend so stark ansteigen würde, daß dies mehr einem dichten Fluid bestehend aus harten Kugeln entsprochen hätte als einer gasförmigen Phase. Dies aber hätte zu weit aus dem Rahmen dieser Arbeit geführt.

Wie bei den in (5.4.2) beschriebenen Rechnungen wurden deshalb auch hier die Bedingungen (5.5) angewendet. Dies bedeutet allerdings im Gegensatz zu den Rechnungen in den vorigen Abschnitten bezüglich des A-Gases bzw. der A-B-Bindung:

$$kT = 11,4 \cdot \epsilon_{AA} = 0,24 \cdot \epsilon_{AB} \quad (5.12a)$$

und $\tilde{V}/N|_A = 43 \quad (5.12b)$

Das heißt, das A-Gas wird sich untereinander wie ein Hartes-Kugel-Gas geringer Dichte verhalten, bezüglich der Bindung an das B-Gas aber starke sogar festkörperartige Bindungen eingehen. Die Molekularmassen der Gase wurden in Anlehnung an die Verhältnisse in den Experimenten stark disparat gewählt (Gas A: 4; Gas B: 352).

Zunächst zeigt sich auch hier, daß die Paarverteilungsfunktion des B-Gases (Abb. 5.17), zumindestens was die Lage der charakteristischen Maxima angeht, sehr gut reproduziert wird im Verhältnis zu anderen Rechnungen bei der gleichen reduzierten Temperatur, wobei allerdings ein Unterschied im Verhältnis des 1. und des 2. Maximums festzustellen ist, der darauf hindeutet, daß die relative Anzahl der nächste-Nachbar-Bindungen im Vergleich zum kompakten Cluster verringert ist und daß die sonst dominierende Doppeltetraederstruktur aufgelöst ist. Die B-Moleküle konfigurieren in einer Art Hohlkugel in einem Abstand vom Schwerpunkt, der der zweiten Schale in den homomolekularen Clustern (Abb. 5.18 und Abb. 5.19) entspricht. Das Basiselement der Struktur ist dabei der Doppeltetraeder, bei dem ein Molekül aus dem Basisdreieck fehlt d. h. eine Art sphärisches Fünfeck. Die Bevorzugung dieser Struktur erklärt sich durch die Anwesenheit des A-Gases, da es aufgrund der starken A-B-Wechselwirkung für das System energetisch am

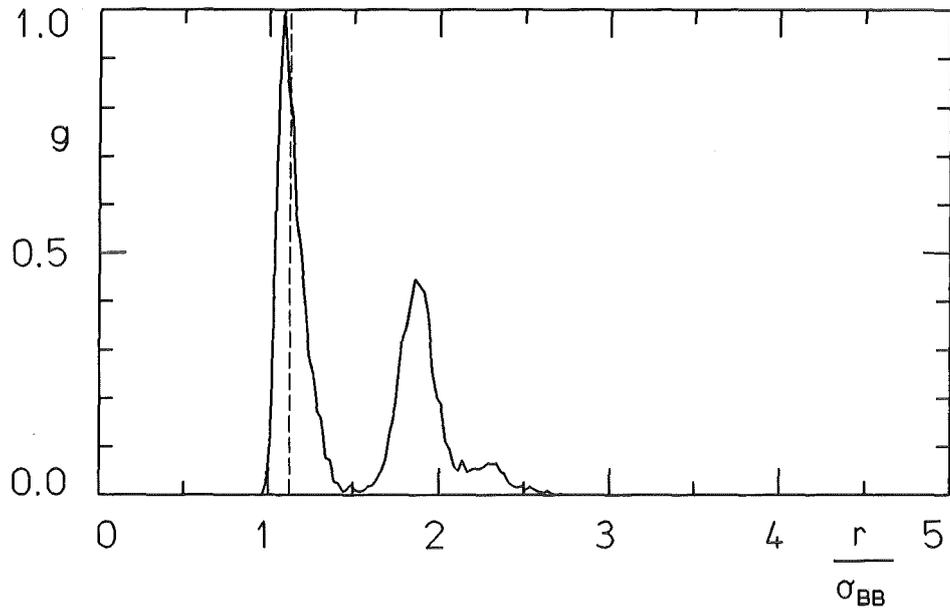


Abb. 5.17 Paarverteilungsfunktion der B-Moleküle im Cluster der Größe 8 bei ($\tilde{T} = 0,2$; $\tilde{V}/N = 150$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 57$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AB} = 1,2$)

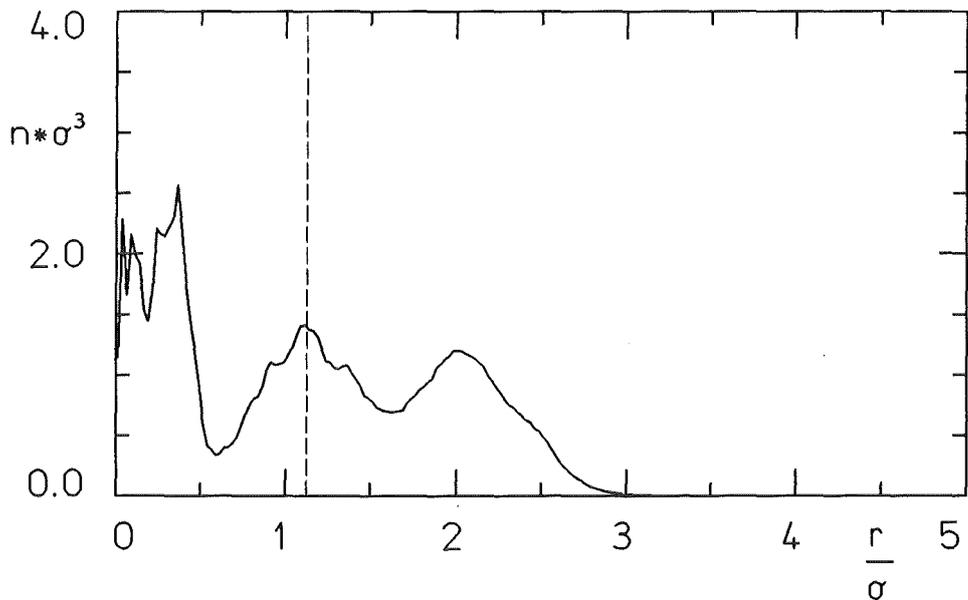


Abb. 5.18 Moleküldichte im Cluster der Größe 68 bei ($\tilde{T} = 0,2$; $\tilde{V}/N = 150$) ohne Trägergas

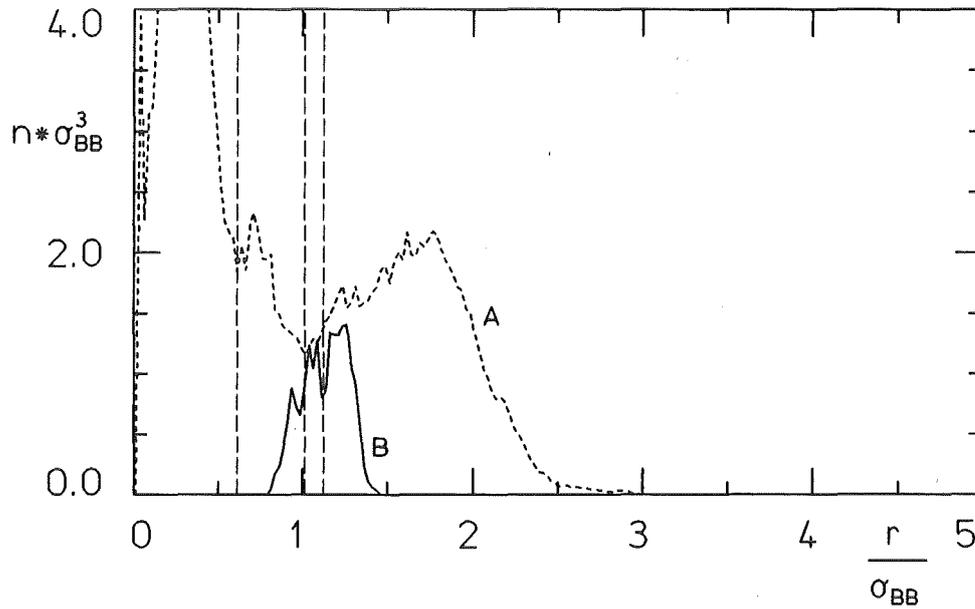


Abb. 5.19 Dichte der A- und B-Moleküle im Cluster der Größe 8 bei ($\tilde{T} = 0,2$; $\tilde{V}/N = 150$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AA} = 57$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AB} = 1,2$)

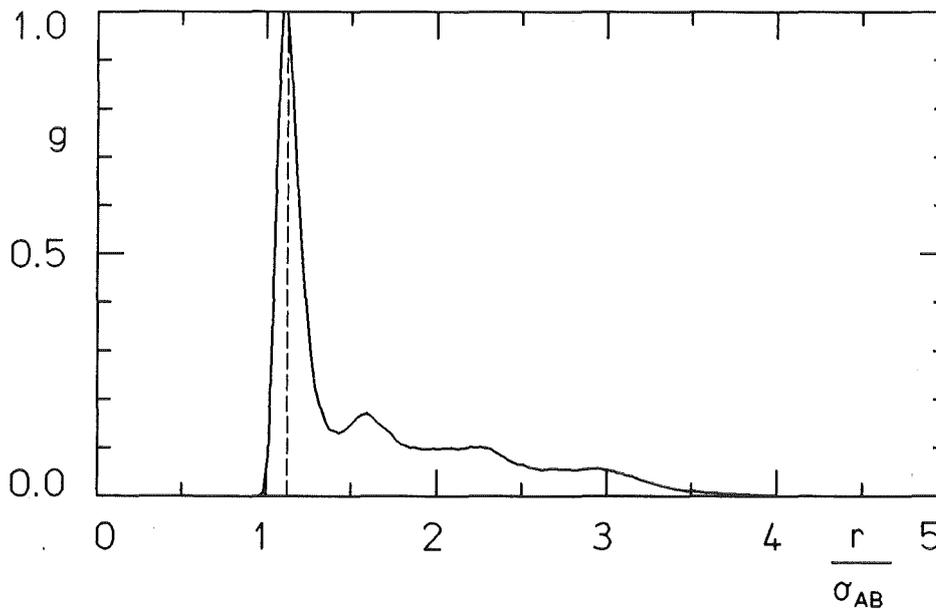


Abb. 5.20 Paarverteilungsfunktion der A-B-Bindung im Cluster der Größe 8 bei ($\tilde{T} = 0,2$; $\tilde{V}/N = 150$; $\epsilon_{BB} = 57$; $\epsilon_{BB}/\epsilon_{AB} = 1,2$)

günstigsten ist so zu konfigurieren, daß die Oberfläche zwischen Gas A und B möglichst groß ist. Das Gas A ist somit sowohl in der Mitte der Hohlkugel als auch wie ein Mantel an der Oberfläche des Clusters zu finden (Abb. 5.19). Dies bewirkt eine Oberflächendesaktivierung der B-Gas-Cluster, da durch diesen Mantel aus untereinander praktisch inerten A-Gas-Molekülen, die B-Gas-Moleküle voneinander abgeschirmt werden. Deswegen sind auch weitere Veränderungen der Größenverteilung durch Koagulation der Cluster untereinander, wie es bei der gleichen reduzierten Temperatur in (5.4.2) und (4.3.2) festgestellt wurden, so gut wie ausgeschlossen.

Was die Paarverteilungsfunktion der B-Moleküle bereits zeigte, ist auch an der Paarverteilungsfunktion der A-B-Bindung (Abb. 5.20) deutlich zu erkennen, daß das Skalierungsgesetz (Gl. (5.10,11)) für Fälle, die wie dieser erheblich von der Mischungsregel abweichen, nicht anwendbar ist. Die Gleichungen (5.10,11) werden aber für einfache Van-der-Waals-Moleküle mit kugelsymmetrischen Potentialen wie Edelgase, Stickstoff und andere gültig sein und ermöglichen damit nur aus der Kenntnis der Potentialparameter der Einzelsubstanzen, der Zusammensetzung des Clusters und der Temperatur die Berechnung der Gesamtbindungsenergie des Clusters und daraus abgeleitet weiterer Größen wie etwa der spezifischen Wärme des Clusters.

6. Zusammenfassung

Die Nukleation eines übersättigten Gases unter dem Einfluß eines zweiten schwächer oder nicht kondensierenden Gases wurde unter Benutzung der Molecular-Dynamics-Direktsimulationsmethode untersucht. Dabei galt es auszuloten, welche Aspekte dieser Fragestellung mittels dieser numerischen Methode behandelt werden können, insbesondere ob ein Einfluß des zweiten Gases gefunden werden kann, unter welchen Bedingungen mit Mischclusterbildung gerechnet werden muß und ob Aussagen über die Eigenschaften derartiger Mischcluster im Vergleich zu denen homomolekularer Cluster gemacht werden können.

Zur Durchführung der Arbeit wurde das Computerprogramm UTILA erstellt, das speziell für die Behandlung binärer Mischungen unter der Voraussetzung eines radialsymmetrischen, analytisch differenzierbaren Wechselwirkungspotentials ausgelegt ist. Das Programm erwies sich als numerisch stabil, was dadurch getestet wurde, daß die Erhaltungssätze der klassischen Mechanik auch durch die numerische Lösung der Bewegungsgleichungen verifiziert werden.

Bei Anwendung des Programms auf homomolekulare Fälle, wie sie in der Literatur zu finden sind, ergab sich im Rahmen der statistischen Genauigkeit sehr gute Übereinstimmung, was als weiterer Test für das Programm angesehen werden kann. Leider sind aufgrund des sehr großen Rechenzeit- zu Realzeitverhältnisses*) zur Erzielung statistisch signifikanter Ergebnisse sehr lange Rechenzeiten erforderlich. Für weiterführende Arbeiten sollten deswegen möglicherweise Versuche mit anderen Integrationsverfahren unternommen werden, zumal der zur Stabilitätserhaltung notwendige variable Zeitschritt die Auswertung der Ergebnisse erschwert.

Die Rechnungen zur Nukleation eines Gases in einem nicht kondensierenden Trägergas ergaben bezüglich der Clusterstruktur und -größe keine signifikanten Abweichungen zum homomolekularen Fall. Lediglich in der Clusterbildungsgeschwindigkeit konnte eine in allen Rechnungen reproduzierbare Beschleunigung gefunden werden, was bedeutet, daß die Relaxationszeit zur Erreichung der Stationarität durch Anwesenheit des Trägergases bei sonst

*) ca. 10^{13} - 10^{14} gemessen auf SIEMENS M7890

gleichen Bedingungen kürzer ist als ohne Trägergas. Dies erklärt sich durch die verbesserte Abfuhr der bei der Clusterbildung entstehenden latenten Wärme.

Erst bei einer Erhöhung des Verhältnisses der Potentialtopftiefen auf etwa 0,5 ist mit echter Mischclusterbildung zu rechnen, d. h. einem Einbau von Trägergasmolekülen in das Cluster mit einer Lebensdauer, die deutlich über der Dauer von Streuprozessen liegt. Dabei werden die Trägergasmoleküle in kristallinen Clustern überwiegend in und auf der Oberfläche eingebaut, während im Innern fast ausschließlich B-Gas-Moleküle vorkommen. Bei höherer Temperatur und Übergang zur flüssigen Phase ist dagegen keine signifikante lokale Anreicherung einer der beiden Komponenten mehr festzustellen.

Die sich einstellende wechselseitige Konfiguration der einzelnen Bindungstypen, wie sie sich in der Paarverteilungsfunktion darstellen läßt, ist in ihrer normierten Form ausschließlich von der reduzierten Temperatur, bezogen auf die jeweilige Potentialtopftiefe, abhängig. Somit läßt sich für die mittlere Gesamtbindungsenergie ein einfaches Skalierungsgesetz angeben. Da die mittlere Bindungsenergie aber andererseits sich aus der Ableitung des Ortsanteils des Zustandsintegrals nach der Temperatur berechnen läßt, lassen sich daraus prinzipiell weitere thermodynamische Eigenschaften des Clusters berechnen. Dies gilt für Systeme, die der Mischungsregel für das gemischte Wechselwirkungspotential unterliegen, d. h. es kann erwartet werden, daß diese Ergebnisse für einfache Van-der-Waals-Moleküle anwendbar sind. Dies bestätigt sich auch in den Untersuchungen von Hoheisel und Lucas /9/ zur Paarverteilung in homogenen binären Phasen. Wenn das Mischpotential dagegen stark von der üblichen Mischungsregel abweicht, treten insbesondere bezüglich der gemischten Paarverteilung starke Abweichungen gegenüber dem einfachen Skalierungsgesetz ein, während die Struktur des Gases B im wesentlichen erhalten bleibt.

Bei möglichen zukünftigen Arbeiten zur Untersuchung von Keimbildung in binären Systemen mittels Computerexperimenten sollte geprüft werden, ob nicht auch nichtradialsymmetrische Potentiale - etwa Dipolpotentiale - verwendet werden sollten, insbesondere in Fällen, die stark von der Mischungsregel abweichen, d. h. in denen die wechselseitige Polarisierbarkeit nicht mehr durch einfache Modelle beschreibbar ist. Darüberhinaus erscheint eine parallele Untersuchung durch Monte-Carlo-Rechnungen sinnvoll, da diese

besser geeignet sind, Aussagen über die meist interessierenden isothermen Zustandsgrößen zu liefern, während dies mit der prinzipiell adiabatischen MD-Methode nur eingeschränkt möglich ist. Die durch die Monte-Carlo-Rechnungen gelieferten Stoffdaten und Zustandsgrößen könnten dann eine wertvolle Hilfe bei der Interpretation der MD-Rechnungen liefern, deren Hauptstärke in der Berechnung von Zustandsänderungen bzw. auch Fluktuationen von Systemgrößen in Realzeit liegt.

Literaturverzeichnis

- /1/ B. J. Alder, T. E. Wainwright
Studies in Molecular Dynamics. I. General Method
J. Chem. Phys. 31 (1959) S. 459 - 466
- /2/ W. H. Zurek, W. C. Schieve
Molecular Dynamics Study of Clustering
J. Chem. Phys. 68 (1978) S. 840 - 846
- /3/ W. C. Schieve, W. H. Zurek
Molecular Dynamics Study of Clustering and Nucleation
11th Int. Symp. on Rarefied Gas Dynamics, Cannes, 3. - 7. Juli 1978
- /4/ W. H. Zurek, W. C. Schieve
Vapor-Liquid Phase Transition in a Hard-Core-Square-Well System:
A Molecular Dynamic Study of Clustering and Nucleation
Phase Trans. 2 (1981) S. 31 - 52
- /5/ M. Rao, B. J. Berne, M. H. Kalos
Computer Simulation of the Nucleation and Thermodynamics of
Microclusters
J. Chem. Phys. 68 (1978) S. 1325 - 1336
- /6/ E. E. Polymeropoulos, J. Brickmann
Molecular Dynamics Study of the Formation of Argon Clusters in the
Compressed Gas
Chem. Phys. Letters 92 (1982) S. 59 - 63
- /7/ E. E. Polymeropoulos, J. Brickmann
On the Origin of the Occurrence of "Magic Numbers" in Cluster Size
Distributions of Xenon in the Compressed Phase
Chem. Phys. Letters 96 (1983) S. 273 - 275
- /8/ J. V. L. Singer, K. Singer
Monte Carlo Calculation of Thermodynamic Properties of Lennard-Jones
(12-6) Liquids
Mol. Phys. 24 (1972) S. 357 - 390

- /9/ C. Hoheisel, K. Lucas
Pair Correlation Functions in Binary Mixtures from Pure Fluid Data
Mol. Phys. 53 (1984) S. 51 - 67
- /10/ F. F. Abraham
On the Thermodynamics, Structure and Phase Stability of the
Nonuniform Fluid State
Physics Reports 53 (1979) S. 93 - 156
- /11/ L. D. Landau, E. M. Lifschitz
Statistische Physik
Akademie-Verlag, Berlin (1971)
- /12/ R. Becker, W. Döring
Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen
Annalen der Physik 24 (1935) S. 719 - 752
- /13/ M. Volmer, A. Weber
Keimbildung in übersättigten Gebilden
Zeitschr. f. Phys. Chemie 119 (1926) S. 277 - 301
- /14/ A. C. Zettlemoyer (ed.)
Nucleation
Marcel Dekker Inc., New York (1969)
- /15/ H. W. Reiss
The Kinetics of Phase Transitions in Binary Systems
J. Chem. Phys. 18 (1950) S. 840 - 848
- /16/ O. F. Hagena
Cluster Beams from Nozzle Sources
in P. P. Wegener (ed.), Molecular Beams and Low Density Gas
Dynamics, Marcel Decker, New York (1974) S. 93 - 181
- /17/ L. Farkas
Keimbildungsgeschwindigkeit in übersättigten Dämpfen
Zeitschr. f. Phys. Chemie 125 (1927) S. 236 - 242

- /18/ M. Volmer
Kinetik der Phasenbildung
Steinkopff-Verlag (Dresden u. Leipzig) (1939)
- /19/ J. R. Zeldovich
On the Theory of New Phase Formation; Cavitation
Acta Physicochim (URSS) 18 (1943) S. 1 - 22
- /20/ J. Frenkel
Kinetic Theory of Liquids
Oxford University Press (1946)
- /21/ P. P. Wegener
Condensation Phenomena in Nozzles
Progr. Astronaut. Aeronaut. 15 (1964) S. 701 - 724
- /22/ P. P. Wegener, A. A. Pouring
Experiments on Condensation of Water Vapor by Homogeneous Nucleation
in Nozzles
Phys. Fluids 7 (1964) S. 352 - 361
- /23/ J. Gspann
Streuung eines Kaliumatomstrahls an kondensierten Stickstoffmolekül-
strahlen
Dissertation an der Technischen Hochschule Karlsruhe (1966)
- /24/ O. F. Hagena
Nucleation and Growth of Cluster in Expanding Nozzle Flows
Surface Sci. 106 (1981) S. 101 - 116
- /25/ O. F. Hagena
Cluster Formation in Free Jets: Results of Theory and Experiment
14th. Int. Symp. on Rarefied Gas Dynamics, Tsukuba Science City,
Japan, 16. - 20. Juli 1984
- /26/ W. Studziński, R. A. Zahoransky, S. L. K. Wittig, D. Barschdorff
Droplet Formation and Growth in Condensing Binary Vapours
Int. J. Heat Mass Transfer 27 (1984) S. 451 - 461

- /27/ W. Studziński, R. A. Zahoransky, S. L. K. Wittig
Zur Beschreibung homogener unärer und binärer Kondensationsvorgänge
Wärme- u. Stoffübertragung 17 (1983) S. 241 - 250
- /28/ W. H. Rodebush
Nuclei in Evaporation and Condensation
Chem. Rev. 44 (1949) S. 269 - 276
- /29/ F. Kuhrt
Droplet Model of Real Gases
Zeitschr. Physik 131 (1952) S. 185 - 204
- /30/ J. Lothe, G. M. Pound
Reconsideration of Nucleation Theory
J. Chem. Phys. 36 (1962) S. 2080 - 2085
- /31/ H. Reiss, J. L. Katz
Resolution of the Translation-Rotation Paradox in the Theory of
Irreversible Condensation
J. Chem. Phys. 46 (1967) S. 2496 - 2499
- /32/ W. Schuster
Zwischenmolekulare Kräfte
Ein Beispiel für das Zusammenwirken von Theorie und Experiment
Angew. Chemie 93 (1981) S. 532 - 553
- /33/ J. E. Mayer, M. G. Mayer
Statistical Mechanics
John Wiley & Sons, New York (1977)
- /34/ L. Verlet
Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical
Properties of Lennard-Jones Molecules
Phys. Rev. 159 (1967) S. 98 - 103
- /35/ J. Frenkel
A General Theory of Heterophase Fluctuations and Pretransition
Phenomena
J. Chem. Phys. 7 (1939) S. 538 - 547

- /36/ W. Band
Dissociation Treatment of Condensing Systems
J. Chem. Phys. 7 (1939) S. 324 - 326
- /37/ F. H. Stillinger
Rigorous Basis of the Frenkel-Band Theory of Association Equilibrium
J. Chem. Phys. 38 (1963) S. 1486 - 1494
- /38/ R. Dickmann, W. C. Schieve
The Microscopic Theory of Clustering and Nucleation
13th Int. Symp. on Rarefied Gas Dynamics, Nowosibirsk, UdSSR,
5. - 9. Juli 1982
- /39/ M. R. Hoare, P. Pal, P. P. Wegener
Argon Clusters and Homogeneous Nucleation: Comparison of Experiment
and Theory
J. Coll. Sci. 75 (1980) S. 126 - 137
- /40/ B. J. Berne, R. V. Mikkilineni
Computer Experiments on Heterogeneous Systems
in W. H. Marlow (ed.), Aerosol Microphysics, Springer-Verlag (1982)
S. 99 - 127
- /41/ K. Binder
Introduction: Theory and "Technical" Aspects of Monte Carlo
Simulations in Monte Carlo Methods in Statistical Physics
Ed.: K. Binder, Springer-Verlag (1979) S. 1 - 46
- /42/ Y. u. A. Schreider (ed.)
The Monte Carlo Method, the Method of Statistical Trials
Pergamon Press (1966)
- /43/ N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller,
E. Teller
Equation of State Calculations by Fast Computing Machines
J. Chem. Phys. 21 (1953) S. 1087 - 1092

- /44/ D. Stauffer
Scaling Theory of Percolation Clusters
Phys. Reports 54 (1979) S. 1 - 74
- /45/ C. L. Briant, J. J. Burton
Molecular Dynamics Study of Water Microclusters
J. Chem. Phys. 63 (1975) S. 3327 - 3333
- /46/ D. J. Mc Ginty
Molecular Dynamics Studies of the Properties of Small Clusters of
Argon Atoms
J. Chem. Phys. 58 (1973) S. 4733 - 4742
- /47/ J. Stoer, R. Bulirsch
Einführung in die Numerische Mathematik II
Springer-Verlag (1973)
- /48/ R. Zurmühl
Praktische Mathematik
Springer-Verlag (1965)
- /49/ J. K. Lee, J. A. Barker, F. F. Abraham
Theory and Monte Carlo Simulation of Physical Clusters in the
Imperfect Vapour
J. Chem. Phys. 58 (1973) S. 3166 - 3180
- /50/ H. Müller-Krumbhaar
Simulation of Small Systems
in Monte Carlo Methods in Statistical Physics, Ed.: K. Binder
Springer-Verlag (1979) S. 195 - 224
- /51/ J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird
Molecular Theory of Gases and Liquids
John Wiley & Sons (1964)

- /52/ D. Levesque, L. Verlet
Computer "Experiments" on Classical Fluids III Time-Dependent Self
Correlation Function
Phys. Rev. A2 (1970) S. 2514 - 2528
- /53/ A. Rahman
Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon
Phys. Rev. 136 (1964) S. A405 - A411
- /54/ D. Levesque, J. J. Weis, J. P. Hansen
Simulation of Classical Fluids
in K. Binder (ed.), Monte Carlo Methods in Statistical Physics,
Springer-Verlag (1979) S. 47 - 120
- /55/ S. G. Reed
On the Early Stage of Condensation of Rare-Gas Type Molecules
J. Chem. Phys. 20 (1952) S. 208 - 211
- /56/ J. J. Burton
Configuration, Energy, and Heat Capacity of Small Spherical Clusters
of Atoms
J. Chem. Phys. 52 (1970) S. 345 - 352
- /57/ M. R. Hoare, P. Pal
Physical Cluster Mechanics: Statics and Energy Surfaces for
Monatomic Systems
Adv. in Phys. 20 (1971) S. 161 - 195
- /58/ M. R. Hoare, I. A. McInnes
Morphology and Statistical Statics of Simple Microclusters
Adv. in Phys. 32 (1983) S. 791 - 821
- /59/ W. Vogelsberger
Theory of Nucleation in Finite Systems - Illustrated by Ethanol
Condensation
J. Coll. Interface Sci. 103 (1985) S. 448 - 458

- /60/ M. Rao, B. J. Berne
On the Location of Surface of Tension in the Planar Interface
between Liquid and Vapour
Mol. Phys. 37 (1979) S. 455 - 461
- /61/ M. P. Freemann, G. D. Halsey
The Solid Solution Krypton-Xenon from 90 to 120 K, the Vapor
Pressures of Argon, Krypton and Xenon
J. Phys. Chem. 60 (1956) S. 1119 - 1125
- /62/ E. A. Guggenheim
Applications of Statistical Mechanics
Clarendon Press (1966)
- /63/ J. M. Zellweger, J. M. Philipoz, P. Melinon, R. Monot,
H. van den Bergh
Isotopically Selective Condensation and Infrared-Laser-Assisted
Gas-Dynamic Isotope Separation
Phys. Rev. Letters 52 (1984) S. 522 - 525
- /64/ W. Bacher, A. Heintz, R. N. Lichtenthaler
Private Mitteilung (1977)
- /65/ B. Schneider H. M. Boring, J. S. Cohen
Interaction Potentials for UF_6 with Itself and with Rare-Gas Atoms
Chem. Phys. Letters 27 (1974) S. 577 - 579
- /66/ J. Feder, K. C. Russell, J. Lothe, G. M. Pound
Homogeneous Nucleation and Growth of Droplets in Vapours
Advances in Physics 15 (1966) S. 111 - 178
- /67/ R. A. Zahoransky
Homogeneous Nucleation of Xenon in Supersonic Shock Tube Flow
J. Chem. Phys. 82 (1985) S. 2783 - 2784

- /68/ R. Strey, P. E. Wagner
Homogeneous Nucleation Rates Measured in a Two-Piston Expansion Chamber
Ed.: W. Stöber, D. Hochrainer, Aerosols in Science, Medicine and Technology, 8th Conf. of the GAef, Schmallingenberg, 22. - 24. Oktober 1980, S. 168 - 171
- /69/ M. J. Vasile, F. A. Stevie
Cluster Formation of a Seed Component in Rare Gas Free Jet Expansions
J. Chem. Phys. 75 (1981) S. 2399 - 2405
- /70/ M. Wörner
Stoßinduzierte Separation in binären Gasgemischen
Dissertation Universität Karlsruhe (1982)