Institut für
Technische Thermodynamik
und Thermische Verfahrenstechnik
Prof. Dr.-Ing. H. Hasse

Molekulardynamische Simulation der Keimbildung in übersättigten Gasen

Martin Horsch

24. November 2006

Vortragsgliederung

- klassische Keimbildungstheorie
- Ansätze für die Simulation von Keimbildungsprozessen
- Simulationen mit realistischer Anfangskonfiguration
- Simulationen mit eingesetzten Clustern
- empirische Keimbildungsraten

klassische Keimbildungstheorie

Begründet durch Vollmer und Weber (1926).

$$
\begin{aligned}
\text{Übersättigung } S &= \frac{p}{p_{sat}} \\
\text{chem. Potentialdifferenz } \Delta\mu(S,T) &= k_B T \ln S \\
\text{Oberflächenenergie } \varphi(i) &= a\sigma i^{\frac{2}{3}} \\
\text{Clusterbildungsenergie } E(i,S,T) &= a\sigma i^{\frac{2}{3}} - i k_B T \ln S
\end{aligned}
$$

Das Maximum $E^*(S,T)$ von E liegt bei der kritischen Clustergröße $i^*(S,T)$.

$$
i^* = \frac{8a^3\sigma^3}{27\Delta\mu^3} \quad \text{und} \quad E^* = \frac{4a^3\sigma^3}{27\Delta\mu^2}
$$

Dabei ist $a = A(i) \cdot i^{-\frac{2}{3}}$ von i unabhängig.

Keimbildungskinetik nach der klassischen Theorie

Clusterverteilung: je N_ι Cluster der Größe ι.

Wir betrachten nur Größenänderungen mit $\Delta\iota = \pm 1$.

Für auf den Erwartungswert bezogene Zeitableitungen $\dot{N}_\iota = \frac{dE(N_\iota)}{dt}$ gilt:

$$\text{Kondensation} \quad \beta = \frac{N_1}{V} \cdot \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m_1}}$$

$$\text{Verdampfung} \quad \gamma(\iota) = \text{Flächen- \& Anzahlkorrektur} \cdot \beta \text{ bei } S = 1$$

$$\text{Dabei ist} \quad \beta > \gamma(\iota) \iff \iota > \iota^*.$$

$$\dot{N}_\iota = \beta a(\iota-1)^{\frac{2}{3}} \cdot N_{\iota-1} + \gamma a(\iota+1)^{\frac{2}{3}} \cdot N_{\iota+1} - (\beta+\gamma) \cdot \gamma a \iota^{\frac{2}{3}} \cdot N_\iota$$

Keimbildungsrate

Der metastabile Zustand erfüllt die Bedingung

$$\dot{N}_\iota = 0 \quad \text{für } \iota < \iota^*, \quad \text{falls} \quad N_\iota = \dot{N}_\iota = 0 \quad \text{für } \iota \geq \iota^*.$$

Betrachten wir den metastabilen Zustand ohne diese Randbedingung.

Definition:

$$\text{Keimbildungsrate } J(S,T) \quad = \quad \frac{1}{V} \cdot \Sigma_{\iota \geq \iota^*} \dot{N}_\iota$$

Nach der klassischen Keimbildungstheorie ist

$$J(S,T) \quad \sim \quad \frac{N_1}{V} \cdot e^{-\frac{E^*(S,T)}{k_B T}}$$

$$-\log J(S,T) + \log\left(\frac{N_1}{V}\right) \quad \sim \quad \frac{E^*(S,T)}{k_B T} \quad \sim \quad \frac{1}{T^3 \cdot \log^2 S}.$$

Clusterkriterien

geometrisches Kriterium nach Stillinger (1963):

$$r < \frac{3\sigma}{2}$$

energetisches Kriterium nach Hill (1955):

$$U_{pot}(r) + U_{kin}(v_{rel}) = 4\varepsilon \cdot \left(\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right) + \frac{m v_{rel}}{2} \leq 0$$

mit Schallgeschwindigkeit statt v_{rel}: energetisch-geometrisches Kriterium

hybrides Clusterkriterium:

- Teilchen ist flüssig gdw. $U_{pot} + U_{kin} \leq 0$ erfüllt ist.
- flüssige Teilchen sind miteinander verbunden gdw. $r < \frac{3\sigma}{2}$ gilt.
- Cluster sind 2-Zusammenhangskomponenten im entstehenden Graphen.

Thermostatisierung in der MD-Simulation

Ansätze:

- gesamtes System – Gas wird kälter, Cluster wärmer als T
- nach Phasen getrennt – beschreibt das Phasengleichgewicht am besten
- nur Gasphase – realistisches ΔT – beschreibt Kinetik am besten
- Trägergas – realistisch – beeinflusst Nukleation

Algorithmen:

- zufällig: setzt U_{kin} für ausgewählte Teilchen auf den Zielwert
- isokinetisch: hält ΣU_{kin} durch Skalierung von v konstant
- Berendsen (1984): isokinetisch mit Zeitverzögerung
- Nosé-Hoover (1986): Einführung eines zusätzlichen formalen Freiheitsgrads

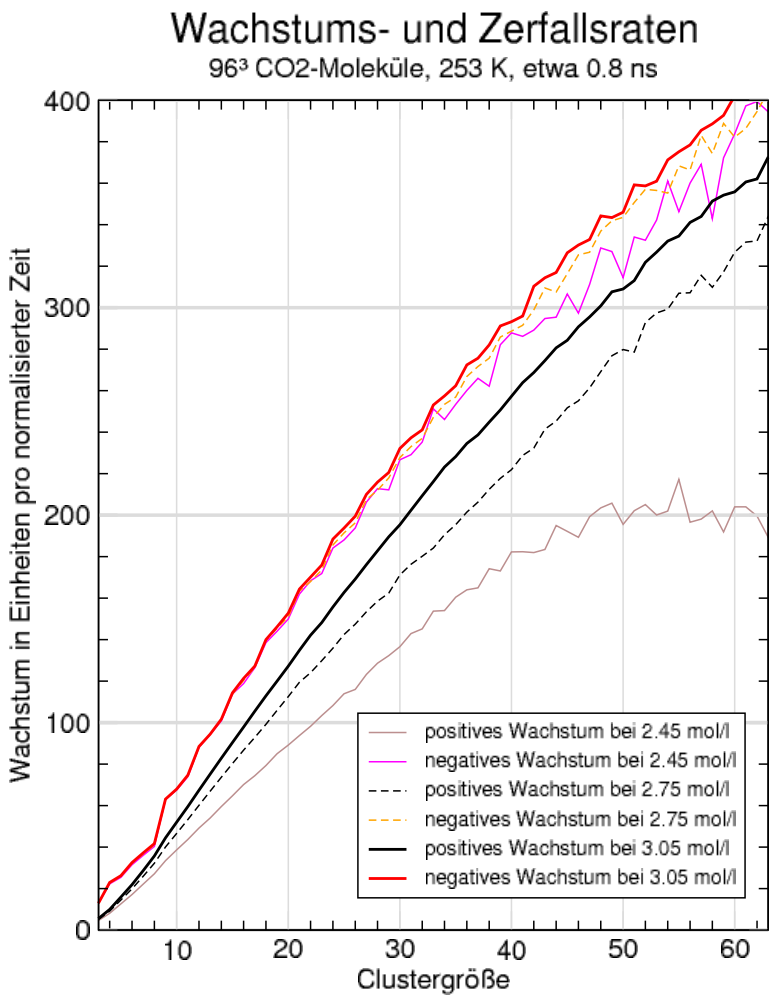
Vergleich aktueller Arbeiten

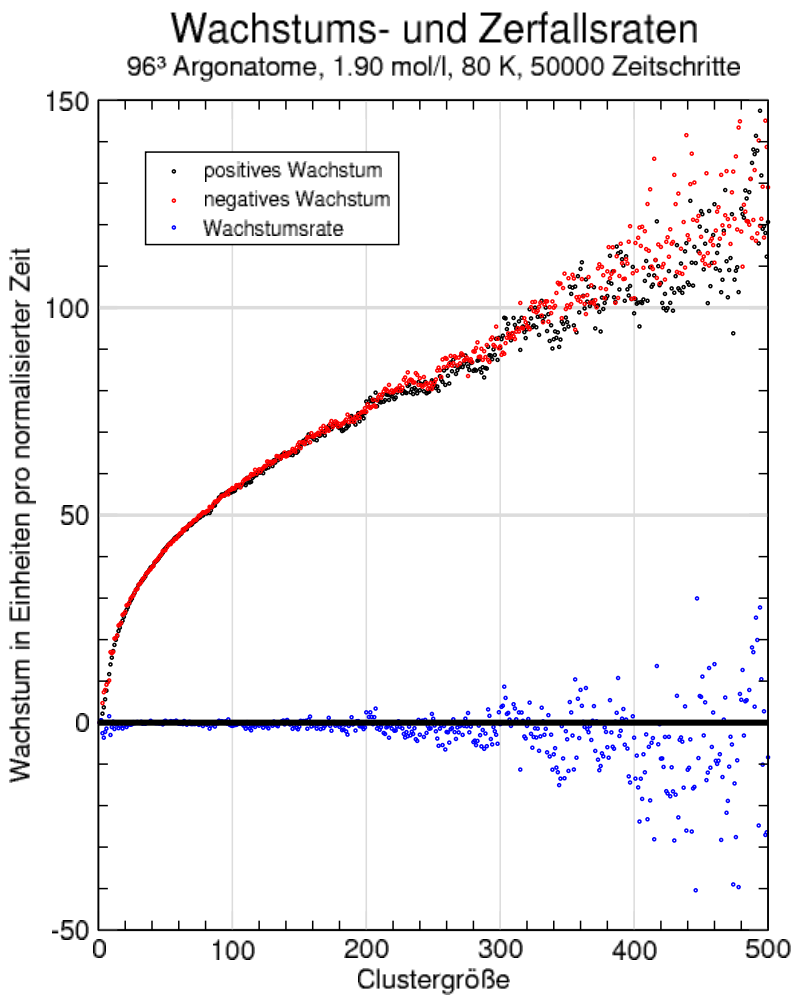
	N	$t / \Delta t$	Thermostat	Kriterium
Schaaf et al. (2001)	216	3 Mio.	zufällig, nur Gas	geom.
Toxværd (2004)	40000	10 Mio.	TG	?
Krasnochtchekov (2005)	50000	?	Berendsen, TG	geom.
Tanaka et al. (2005)	10000	180000	isokin., z.T. mit TG	energ.-geom.
Kraska (2006)	1000	?	n/a	?
Trudu et al. (2006)	6912	n/a	?	?
ITT: aktueller Stand	1 Mio.	250000	isokin., nur Gas	hybr.
Ziel des SFB 716 (2010)	10 Mrd.			

Raum $\cdot$ Zeit einer Simulation: $10^{-30}\,\mathrm{m^3 s}$

mit Überschalldüsen messbare Keimbildungsraten: $10^{17}\,\frac{1}{\mathrm{m^3\,s}}$

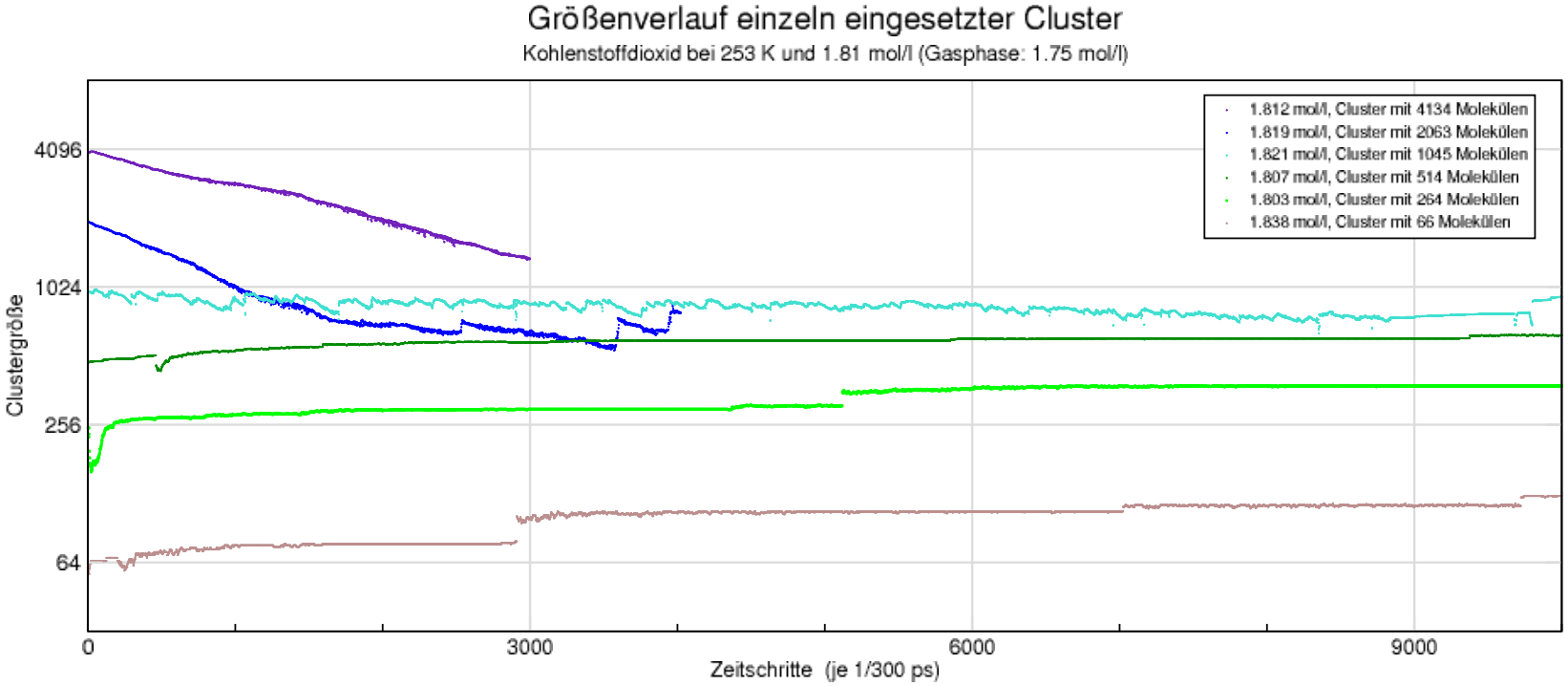
Wachstumsstatistiken





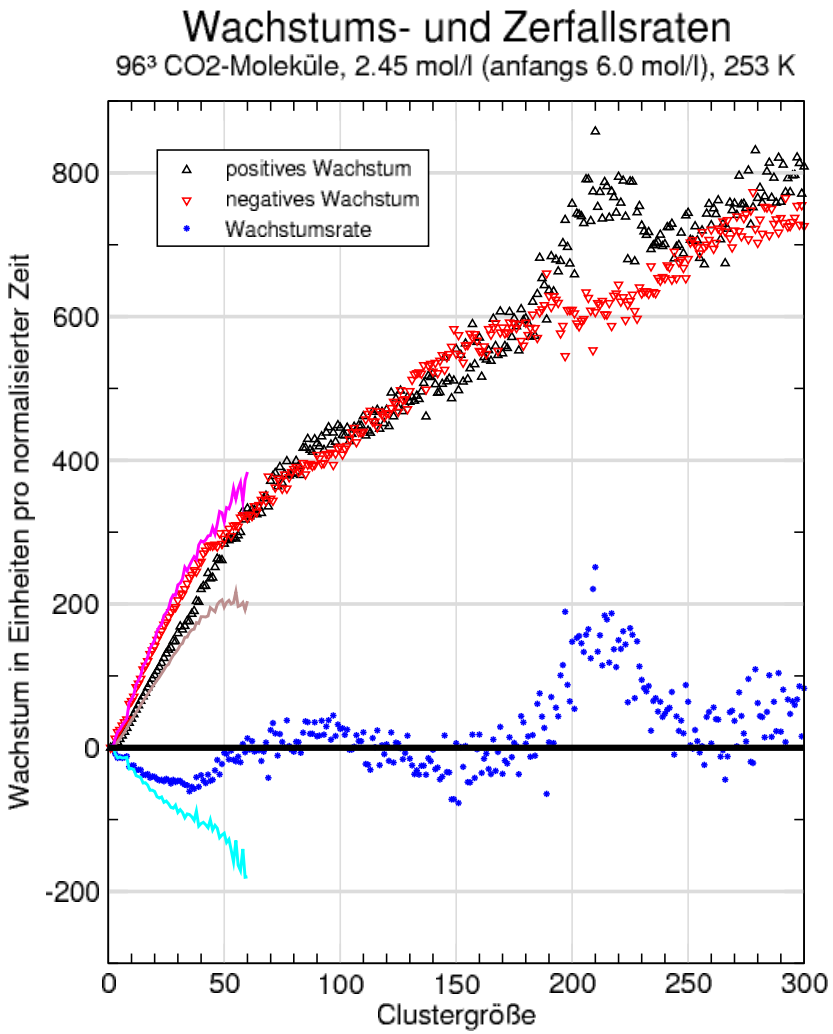
Einsetzen eines großen Clusters

- getrennte Äquilibrierung der Gasphase und der flüssigen Phase
- setze kugelförmigen Cluster in die Simulation der Gasphase ein



Effekt der großen Zahl geht verloren $\Rightarrow$ unsichere Ergebnisse

Generierung mittelgroßer und großer Cluster



Methode

Äquilibrierung bei sehr hoher Übersättigung

Teilchen aus Gas / kleinen Clustern entfernen

Effekt

«Zeitraffer» vor Simulationsbeginn

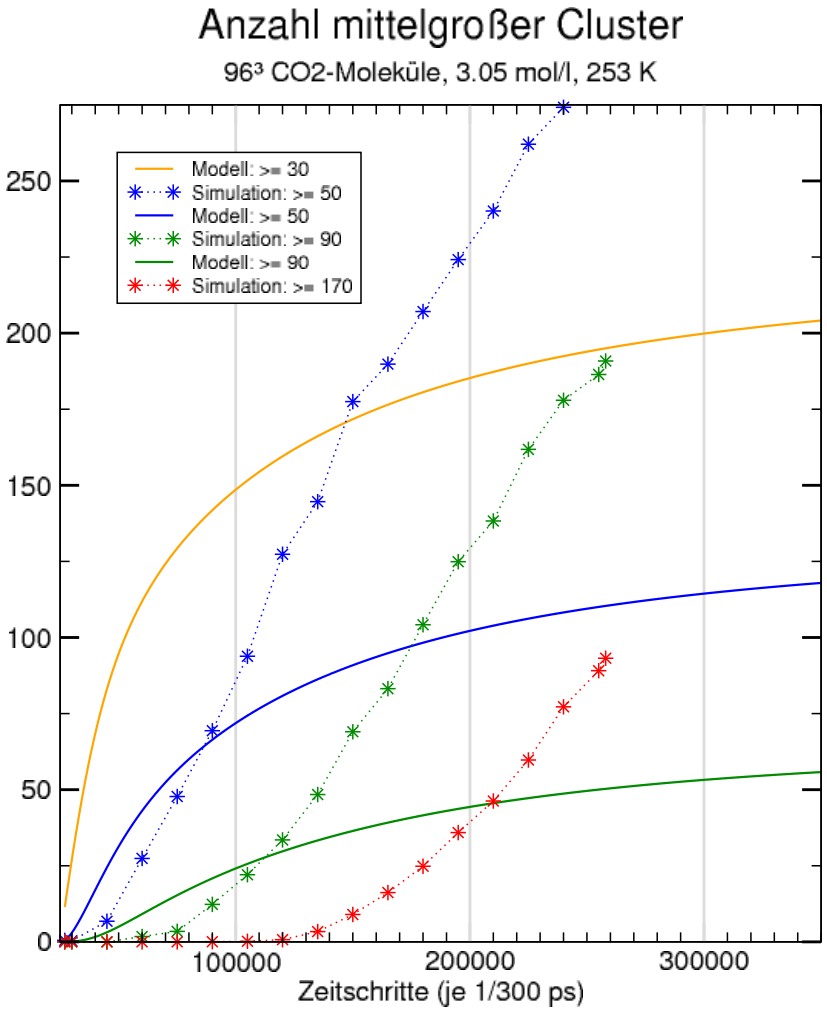
mehr und größere Cluster, weniger Gasteilchen

Beobachtung

stärkeres Clusterwachstum

Erklärung von β nur durch N_1 ist ungenügend

Übergangswahrscheinlichkeiten



Ansatz

bestimme $P(j \mapsto i)$ für alle Übergänge $j \mapsto i$

versuche den Verlauf zu reproduzieren

Modell

Übergangsmatrix $A = (a_{ij})$ mit $a_{ij} = P(j \mapsto i)$

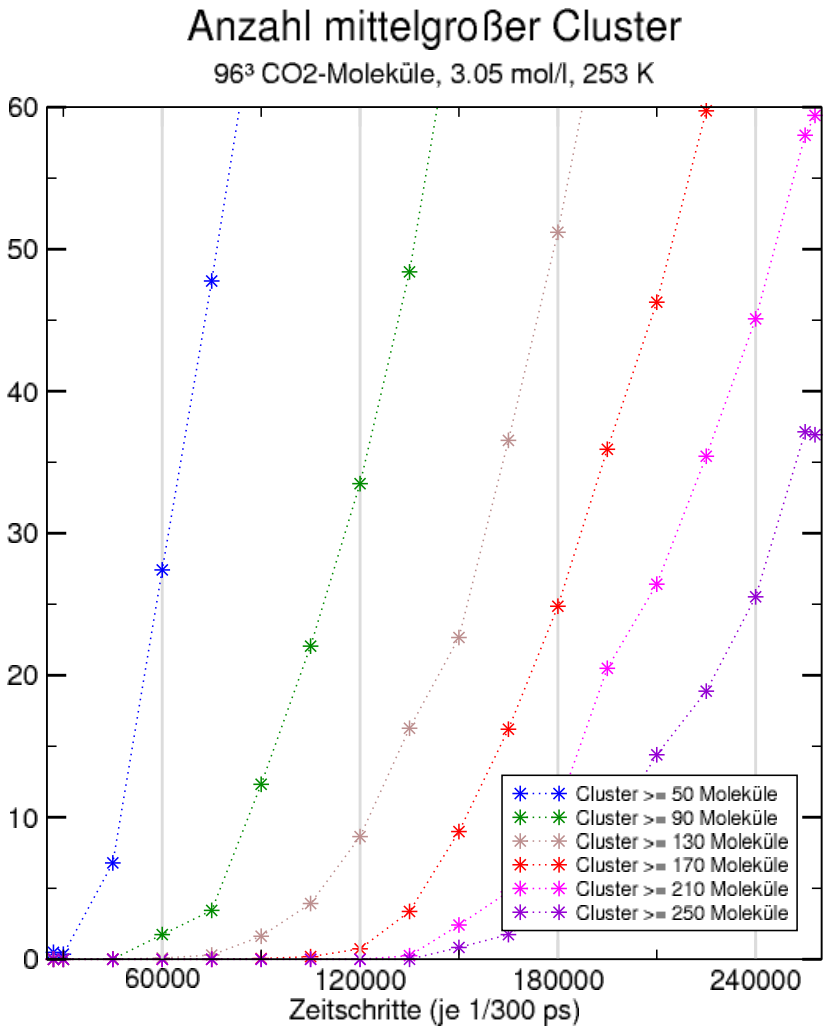
$$x(t) = x(0)^{\top} A^{t/\Delta t} x(0)$$

Beobachtung

diese Approximation ist ungenügend

$P(j \mapsto i)$ hängt von der Clusterverteilung ab

empirische Keimbildungsraten



Problem

kritische Clustergröße ist nicht zu ermitteln

wirklich große Cluster entstehen zu selten

Beobachtung

Yasuoka und Matsumoto (1998):

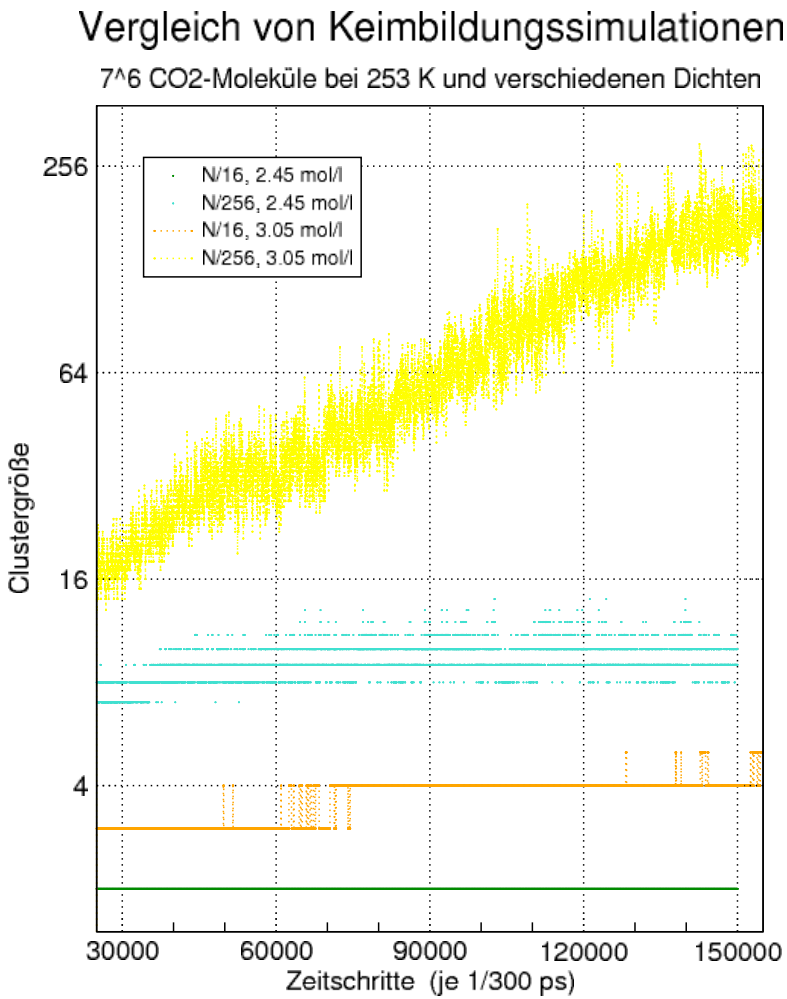
$\Sigma_{\iota>\iota^*} N_\iota(t)$ verläuft für verschiedene ι^* parallel

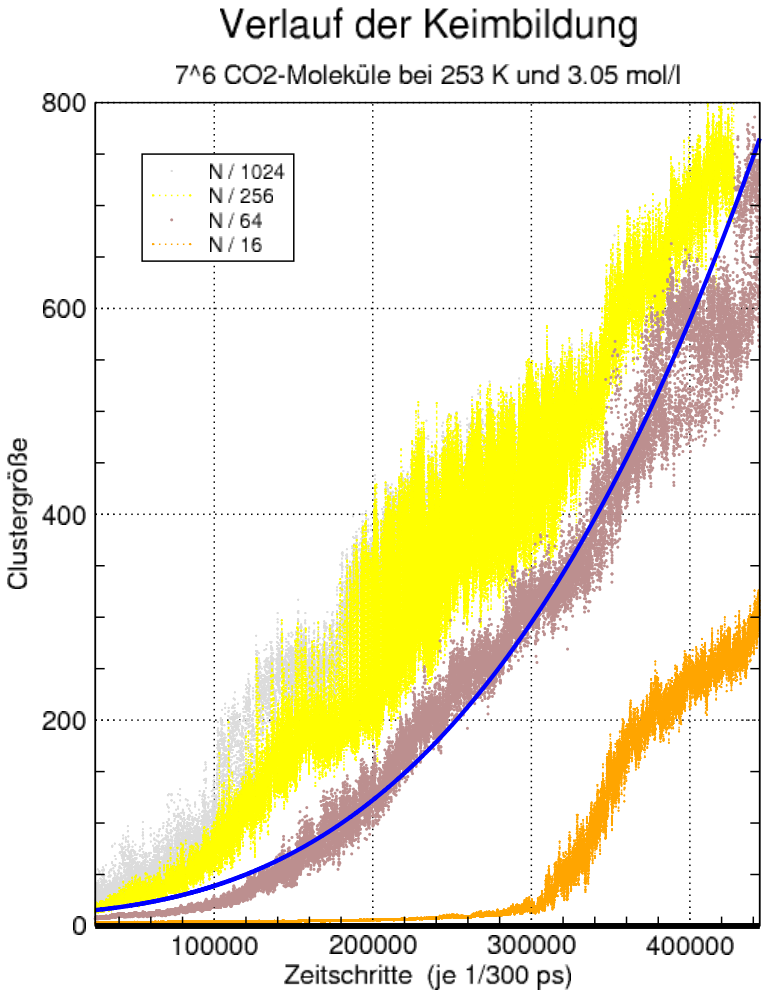
Approximation

wähle ein ι^* und bestimme daraus $J = \Sigma_{\iota>\iota^*} \dot{N}_\iota$

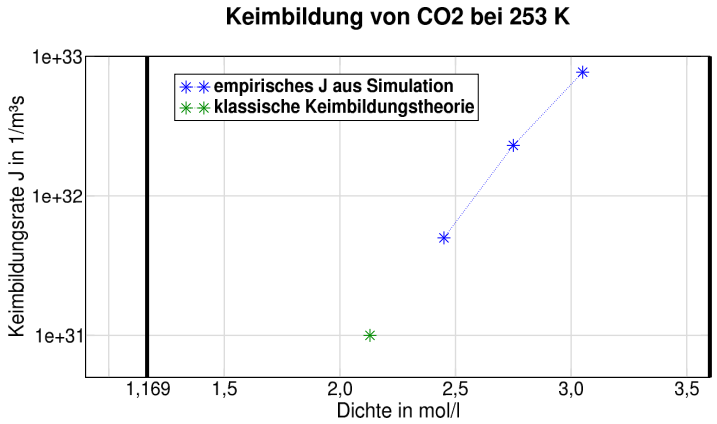
dieses J gilt auch für sehr große Cluster

Dauer der Clusterbildung





konkrete Zahlen



Probleme mit empirischen Keimbildungsraten

Ungenauigkeit: **mindestens** um den Faktor 10 je nach abgelesener Steigung

Wertebereich: nur geeignet für $J > 10^{31} \frac{1}{m^3 s}$

man erkennt nicht unmittelbar, ob J in diesem Bereich liegt

Extrapolation: gelten Beobachtungen für $\dot{N}_{50}$ wirklich auch für $\dot{N}_{(10^{20})}$?

ist der Keimbildungsmechanismus bei niedrigem J der gleiche?