

ZUR STOCHASTISCHEN BESCHREIBUNG DER KEIMBILDUNG IN
FINITEN SYSTEMEN

F. Schweitzer, H. Ulbricht
Wilhelm-Pieck-Universität Rostock, Sektion Physik,
Universitätsplatz 3, Rostock, DDR - 2500

1. Konzepte der Keimbildungstheorie

Wesentliche Grundideen für heutige Konzepte zur Beschreibung der Keimbildung wurden bereits in der klassischen Keimbildungstheorie um die Mitte unseres Jahrhunderts eingeführt. Diese Annahmen sollen im folgenden kurz zusammengestellt werden /1/.

(i) thermodynamische Annahmen:

- das Tröpfchenmodell: der Cluster kann mit makroskopischen Parametern (Dichte, Oberflächenspannung) charakterisiert werden, seine Energie wird durch einen Volumen- und einen Oberflächenterm erfaßt, Beschreibung mit einer unabhängigen Variable (Radiusbild)
- Kapillarapproximation: die Oberflächenspannung ist unabhängig von der Krümmung der Oberfläche

(ii) kinetische Annahmen:

- das Wachstum und der Zerfall des Clusters erfolgen über die Anlagerung und Abgabe von freien Teilchen
- die Cluster führen keine Eigenbewegung aus
- unabhängiges Clusterwachstum: das heißt, eine Zustandsänderung der Umgebung durch das Wachstum eines Clusters hat keinen Einfluß auf die Entwicklung anderer Cluster.

Die Verbesserung der klassischen Keimbildungstheorie erfolgte zum einen durch die Einführung statistischer Methoden in das bisherige Konzept (Berücksichtigung von Rotation und Translation der Tröpfchen, statistische Theorie der Oberflächenenergie) /1/, zum anderen durch neue Konzepte zur theoretischen Beschreibung des Phasenübergangs (mean field Theorien u.a.) /2/.

Wir wollen im weiteren nur einige Aspekte dieser Entwicklung diskutieren und beschränken uns auf Konzepte, die auf dem Clusterbild basieren:

1. Eine statistische Theorie beschreibt die Elementarakte der Clusterbildung auf mikroskopischem Niveau als Bindungs- und Streuzustände /3/. Die Bildung kleiner Cluster wird mit dieser Theorie sehr gut erfaßt, jedoch kann aufgrund der Vielteilcheneffekte und der komplizierten mikroskopischen Dynamik die Entstehung großer Cluster nicht aus ersten Prinzipien modelliert werden /4/.

2. Im Gegensatz dazu liefern verschiedene deterministische Theorien Wachstumsgleichungen für die Cluster, in denen die Kinetik des Clusterensembles im Spätstadium (Ostwald-Reifung) des Phasenübergangs gut beschrieben wird /5-8/. In Verbindung mit thermodynamischen Überlegungen werden die Triebkräfte der Ostwald-Reifung genauer analysiert /7-9/. Diese deterministischen Ansätze beschreiben jedoch nicht die erste Etappe des Phasenübergangs, die Neubildung und das Wachstum der Cluster bis zur Überkritischen Größe. Der Einfluß von Fluktuationen auf die Dynamik des Phasenübergangs wird nicht erfaßt.

3. Eine thermodynamische Analyse des Phasenübergangs durch Keimbildung zeigt, daß die Berücksichtigung der Endlichkeit des Systems zu einem stabilen Gleichgewichtszustand führen kann /10/. Weiterhin hat die Limitierung der Gesamtteilchenzahl und des Systemvolumens Einfluß auf die Kinetik des Phasenübergangs. Ein stationäres Keimbildungsregime wird nicht mehr erreicht, vielmehr können Keimbildung und Wachstum bereits vorhandener Keime nicht mehr, wie in der klassischen Keimbildungstheorie, unabhängig voneinander betrachtet werden /9/. Für die Keimbildung im finiten System existieren kritische thermodynamische Randbedingungen /11/.

Um die genannten drei Aspekte in einer Theorie der Keimbildung und des Keimwachstums zu berücksichtigen, wird im folgenden eine stochastische Beschreibung des Phasenübergangs vorgeschlagen. Dieses Konzept bezieht sich auf eine mesoskopische Zeitskala, in der mikroskopische Einzelheiten der Clusterbildung bereits herausgemittelt sind, aber kleine Änderungen der makroskopischen Systemparameter (Druck, Dichte, Temperatur ...) erfaßt werden. Durch den probabilistischen Charakter werden Fluktuationen im System (zufällige Entstehung und Vernichtung von Clustern) mit berücksichtigt.

Der Vorteil der folgenden Beschreibung besteht darin, daß der gesamte Prozeß des Phasenübergangs von der Neubildung von Clustern über Clusterwachstum bis hin zur Ostwald-Reifung einheitlich beschrieben werden kann. Es besteht eine enge Beziehung zu bekannten Computersimulationstechniken. Außerdem können aus der stochastischen Theorie auf einfache Weise deterministische Gleichungen für das Keimwachstum gewonnen werden /12/.

Die Verteilung von Clustern verschiedener Größe und freien Teilchen wird von uns als kanonisches Ensemble beschrieben. Die Charakterisierung der Cluster erfolgt in Anlehnung an das klassische Tröpfchenmodell. Die Zustandsänderung des Mediums infolge der Clusterbildung und die Limitierung der Gesamtteilchenzahl werden in den Übergangswahrscheinlichkeiten für das Clusterwachstum berücksichtigt /13,14/.

2. Die Mastergleichung

Wir betrachten im folgenden die Wahrscheinlichkeit

$$P(\underline{N}, t) = P(N_1, N_2, \dots, N_n, \dots, N_n, t) \quad (2.1)$$

zur Zeit t eine diskrete Verteilung aus freien Teilchen (N_1), Dimeren (N_2) ... N_n Clustern mit n gebundenen Teilchen vorzufinden. Die zeitliche Änderung dieser Wahrscheinlichkeit wird durch folgende Mastergleichung beschrieben:

$$\frac{\partial P(\underline{N}, t)}{\partial t} = \sum_{\underline{N}'} J(\underline{N}|\underline{N}') - \sum_{\underline{N}'} w(\underline{N}'|\underline{N}) P(\underline{N}, t) \quad (2.2)$$

\underline{N}' bezeichnet diejenigen diskreten Clusterverteilungen, die von \underline{N} aus mit den Übergangswahrscheinlichkeiten $w(\underline{N}'|\underline{N})$ erreichbar sind. $J(\underline{N}|\underline{N}')$ ist der Wahrscheinlichkeitsstrom.

Während in der klassischen Keimbildungstheorie eine deterministische Rategleichung für die zeitliche Änderung der Zahl N_n der Keime einer bestimmten Größe n aufgestellt wird, die separat für alle n lösbar ist, faktorisiert $P(N_1, \dots, N_n, t)$ nicht, da durch die Erhaltung der Gesamtteilchenzahl im finiten System alle Clustersorten über die Beziehung

$$N = N_1 + \sum_{n=2}^N n N_n \quad (2.3)$$

miteinander gekoppelt sind. Die stochastische Entwicklung der Clusterverteilung kann damit nicht mehr auf einen linearen random-walk-Prozess reduziert werden, sondern besitzt eine Dimension, die von der Zahl der Sorten im System abhängt.

Zur Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten nehmen wir analog zur klassischen Keimbildungstheorie Wachstum und Zerfall von Clustern über die Anlagerung und Abgabe freier Teilchen an:



Die Übergangswahrscheinlichkeit w^+ hängt von der Größe der Oberfläche ($n^{2/3}$) des Clusters, von der Zahl der Cluster der entsprechenden Sorte n und von der Dichte der freien Teilchen ab. α skaliert die Zeit und berücksichtigt spezielle Oberflächeneigenschaften. Wir erhalten mit diesen Annahmen /13,14/:

$$w_n^+(N_1, N_n) = \alpha n^{2/3} \frac{N_1}{N_n V}; \quad N_1 = N - \sum_{n=2}^N n N_n \quad (2.5)$$

Die Wahrscheinlichkeit für den entsprechenden Rückprozeß wird aus der Bedingung der detaillierten Bilanz gewonnen:

$$w(N|\underline{N}') = w(\underline{N}|\underline{N}) \exp\left\{\frac{1}{k_B T} [F(T, V, \underline{N}') - F(T, V, \underline{N})]\right\} \quad (2.6)$$

Diese Beziehung stellt für endliche Systeme die Gleichgewichtsbedingung dar. Sie verlangt, daß der Wahrscheinlichkeitsstrom zwischen beliebigen Zuständen \underline{N} verschwinden muß; $J(\underline{N}|\underline{N}') = 0$. Eine stationäre Lösung mit $J = 0$ existiert im endlichen System nicht.

$F(T, V, \underline{N})$ ist die freie Energie der Clusterverteilung. Unter der Annahme einer idealen Mischung erhalten wir hierfür /13,14/:

$$F(T, V, N_1 \dots N_N) = \sum_{n=1}^N N_n \left\{ f_n + k_B T \left(1 + n \frac{N_n}{V} \lambda_n^3 - 1 \right) \right\} \quad (2.7)$$

wobei f_n ein Potentialterm ist, der die Oberflächenenergie und die Bindungsenergie des Clusters berücksichtigt:

$$f_n = -A n + B n^{2/3} \quad (2.8)$$

Dieser Ansatz ist genau genommen nur für große Cluster gültig.

A und B sind Konstanten, die die spezifischen Eigenschaften der Cluster enthalten. Weiterhin gilt: $f_1=0$, $f_2=2$ Dimerbindungsenergie. Mit (2.5), (2.6) finden wir für die Wahrscheinlichkeit der Rückverdampfung /13,14/:

$$w_n^-(N_n) = \alpha n^{2/3} \frac{N_n}{k_B T} \exp\left\{d_0 / r_n\right\} \quad (2.9)$$

$p'(T)$ ist der Sättigungsdampfdruck über einer ebenen Oberfläche, d_0 die Kapillarlänge und r_n der Radius eines sphärischen Clusters der Größe n .

Die Mastergleichung (2.2) wird mit Hilfe von Computersimulationen (stochastische Dynamik) gelöst. Als Ausgangszustand nehmen wir nur freie Teilchen an. Abb. 1 zeigt einige Etappen der Entwicklung der Clusterverteilung. Aufgrund der Simulationen /15/ lassen sich drei charakteristische Etappen des Phasenübergangs unterscheiden:

(i) Zunächst erfolgt eine Etappe der überwiegenden Keimbildung, in der eine große Anzahl unterkritischer Cluster entsteht und innerhalb einer kurzen Zeit eine Verteilung aus kleinen Clustern herausgebildet wird.

(ii) Nach einer gewissen Verzögerungszeit (time lag) erreichen einige dieser Cluster die überkritische Größe, so daß sich eine Etappe des überwiegenden Keimwachstums anschließt. Die Zahl der in Clustern gebundenen Teilchen wächst stark an, während die Gesamtzahl der Cluster bereits wieder abnimmt.

(iii) Im letzten Stadium des Phasenübergangs sind die Zahl der Cluster und die Gesamtzahl gebundener Teilchen nahezu konstant und fluktuieren schwach. Einer der größeren Cluster setzt sich innerhalb eines Konkurrenzprozesses durch und wächst bis zu seiner endstabilen Größe. Die dazu notwendigen Teilchen werden durch Rückverdampfung der anderen Cluster gewonnen, so daß ein Umlagerungsprozeß gebundener Teilchen sich vollzieht (Ostwald-Reifung).

Während des gesamten Prozesses wird die Ausgangssättigung im System, die eine notwendige Voraussetzung für den Beginn der Keimbildung darstellt, abgebaut. Die endstabile Clustergröße wird durch die thermodynamischen Randbedingungen festgelegt.

3. Die Fokker-Planck-Gleichung

Während die Mastergleichung die diskrete Entwicklung der Clusterverteilung beschreibt und besonders im Bereich kleiner Cluster zu bevorzugen ist, stellt die Fokker-Planck-Gleichung eine kontinuierliche Beschreibung in Form einer nichtlinearen Differentialgleichung 2. Ordnung dar. Von der physikalischen Aussage her sind beide Gleichungen im Rahmen gewisser Näherungen äquivalent, allerdings gestattet die Fokker-Planck-Gleichung eine weitergehende Diskussion der kinetischen Koeffizienten.

Wir wollen im folgenden eine Fokker-Planck-Gleichung für die Mittelwerte der Clusterverteilung diskutieren /13,14/. Die zeitliche Entwicklung des Mittelwerts ergibt sich als:

$$\frac{d}{dt} \langle N_n(t) \rangle = \sum_{N_1} N_1 \frac{\partial P(N_1, t)}{\partial t}$$

wobei $\{N_1\}$ jede mögliche Clusterverteilung bedeutet, die mit der Nebenbedingung $N = \text{const.}$ vereinbar ist. Unter Berücksichtigung der Mastergleichung finden wir folgendes Gleichungssystem:

$$\frac{d}{dt} \langle N_n(t) \rangle = \langle w_{n-1}^+ \rangle + \langle w_{n+1}^+ \rangle - \langle w_n^- \rangle - \langle w_n^+ \rangle \quad (3.1)$$

$n = 2, \dots, n$

Die Änderung der mittleren Zahl der Monomere muß über die Beziehung

$$\frac{d}{dt} \langle N_1 \rangle + \sum_{n=2}^N \langle n N_n \rangle = 0 \quad (3.2)$$

berücksichtigt werden. Eine Reihenentwicklung der Übergangswahrscheinlichkeiten w_{n+1}^- und w_{n-1}^+ nach n bis zur zweiten Ordnung liefert für

$$\frac{d}{dt} \langle N_n(t) \rangle = -\frac{\partial}{\partial n} \langle w_n^+ w_n^- \rangle + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial n^2} \langle w_n^+ w_n^- \rangle \quad (3.3)$$

Mit dem Einsetzen der Übergangswahrscheinlichkeiten (2.5), (2.8) und der Approximation $\langle N_1 N_n \rangle \approx \langle N_1 \rangle \langle N_n \rangle$ erhalten wir schließlich folgende Fokker-Planck-Gleichung für die Mittelwerte der Clusterzahlen:

$$\frac{d}{dt} \langle N_n(t) \rangle = -\frac{\partial}{\partial n} [v_n \langle N_n \rangle] - \frac{\partial}{\partial n} \{a_n \langle N_n \rangle\} \quad (3.4)$$

mit den Größen

$$v_n = d \langle n \rangle^{2/3} \left[\frac{\langle N \rangle}{V} - \frac{p_1}{k_B T} \exp\left(\frac{d_0}{k_B T}\right) \right] \quad (3.5)$$

und

$$a_n = \frac{d}{2} \langle n \rangle^{2/3} \left[\frac{\langle N \rangle}{V} + \frac{p_1}{k_B T} \exp\left(\frac{d_0}{k_B T}\right) \right] \quad (3.6)$$

v_n stellt die mittlere Geschwindigkeit für das deterministische Clusterwachstum dar, a_n berücksichtigt in Form der Diffusion die auftretenden Fluktuationen.

Unter Einführung des kritischen Clusterradius

$$\langle r_{cr} \rangle = d_0 \ln \frac{\langle N \rangle k_B T}{p_1 V} - 1 \quad (3.7)$$

erhält die deterministische Wachstumsgleichung (3.5) die Form

$$\frac{d}{dt} \langle r_n \rangle = \frac{d}{2} \left(\frac{4\pi}{3} \alpha_n \right)^{-1/3} \frac{p_1}{k_B T} d_0 \left(\frac{1}{\langle r_{cr} \rangle} - \frac{1}{\langle r_n \rangle} \right) \quad (3.8)$$

Die kritische Clustergroße hat die Funktion einer Selektionsvariablen. Nur für $\langle r_n \rangle > \langle r_{cr} \rangle$ ist die Wachstumsgeschwindigkeit positiv. Über die Dichte der freien Teilchen $\langle N_1 \rangle / V$ wird der kritische Radius zeitabhängig. Er wächst im finiten System im Verlauf des Phasenübergangs an, da durch Keimbildung und Keimwachstum freie Teilchen verbraucht werden. Das heißt, aufgrund des Keimwachstums ist es für später gebildete Keime weitaus unwahrscheinlicher, noch eine überkritische Größe zu erreichen, so daß die Bildung überkritischer Keime mit der Zeit abnimmt. Keimbildung und Keimwachstum können demnach im finiten System nicht mehr unabhängig voneinander betrachtet werden.

Die Lösung der Fokker-Planck-Gleichung (3.4) wurde durch Computersimulation nachvollzogen (Abb. 2). Wir können eine Entwicklung der Mittelwertverteilung in zwei Zeitskalen feststellen /14,15/:

- (1) In einer sehr kurzen Zeitskala relaxiert die ursprüngliche Delta-verteilung in eine poissonartige Verteilung um den nächstgelegenen stabilen Zustand ($n=1$). Diese Verteilung ist metastabil.
- (ii) In einer längeren Zeitskala werden nichtpoissonverteilte Fluktuationen wirksam, durch die der metastabile Zustand verlassen wird. Die Verteilung verbreitert sich und in der Umgebung der stabilen Clustergroße bildet sich ein zweites Maximum der Verteilung heraus.

Anstelle der bimodalen Verteilung des Ausgangszustandes ist der Endzustand durch eine bimodale Verteilung gekennzeichnet, die das Phasengleichgewicht charakterisiert. Die beiden Zeitskalen können mit dem Konzept der Mean First Passage Time näher bestimmt werden /14,15/.

Literaturauswahl

/1/ Eine Übersicht über die klassische Keimbildungstheorie und Modifikationen findet sich u.a. in: A.C. Zettlemoyer (Ed.) Nucleation, Dekker, New York 1969; F.F. Abraham, Homogeneous Nucleation Theory, Academic Press, New York 1974; G.S. Springer, Homogeneous Nucleation, Adv. Heat Transfer 14 (1978) 281

/2/ Einen Überblick geben z.B. J.D. Gunton, M. San Miguel, D.S. Sahni, in: Phase Transitions and Critical Phenomena, Vol. 8, York 267-466 (Eds. C. Domb, J.L. Lebowitz), Academic Press, New York 1983

/3/ W. Ebeling, D. Kremp, W.D. Kraetz, Theory of Bound States, Akademie-Verlag, Berlin 1976

/4/ siehe auch H.R. Kobraei, J.Chem.Phys. 81 (1984) 6051

/5/ F.M. Lifshitz, V.V. Slyozov, J.Phys.Chem.Solids 19 (1961) 35

/6/ J.A. Marqusee, J. Ross, J.Chem.Phys. 79 (1983) 373; 81 (1984) 976

/7/ J. Schmelzer, Z.Phys.Chem. 266 (1985) 1057, 1121

/8/ J. Schmelzer, F. Schweitzer, J.Non-Equilib. Thermodyn. 12 (1987) 255

/9/ J. Schmelzer, H. Ulbricht, J.Colloid Interface Sci. 117 (1987) 325

/10/ J. Schmelzer, F. Schweitzer, Z.Phys.Chem. 266 (1985) 943

/11/ F. Schweitzer, L. Schimansky-Geier, J.Colloid Interface Sci. (1987)

/12/ H. Ulbricht, J. Schmelzer, R. Mahnke, F. Schweitzer, Thermodynamics of Finite Systems and the Kinetics of First-Order Phase Transitions, Teubner, Leipzig (1988)

/13/ L. Schimansky-Geier, F. Schweitzer, W. Ebeling, H. Ulbricht, in: Selbstorganisation by Nonlinear Irreversible Processes, Springer, Berlin 1986

/14/ F. Schweitzer, L. Schimansky-Geier, W. Ebeling, H. Ulbricht, submitted for publication

/15/ F. Schweitzer, Diss. A, Rostock 1986

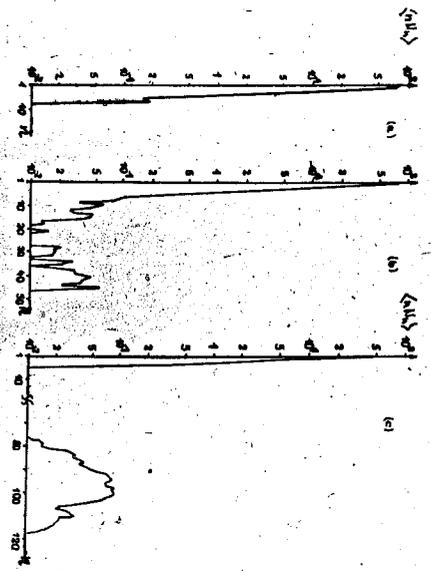
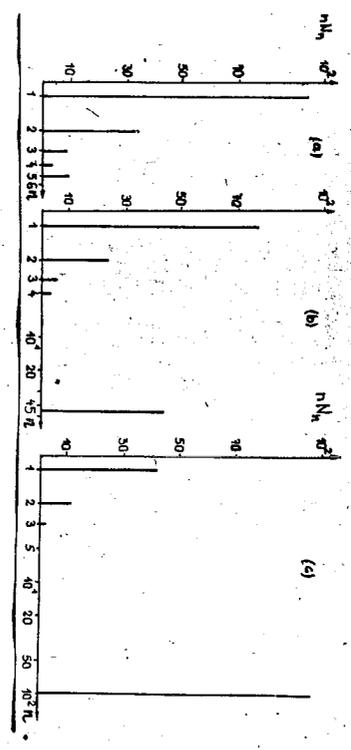


Abb. 1: Stochastische Entwicklung der Teilchenzahlkonfiguration
Abb. 2: Entwicklung der mittleren Clusterverteilung aus einer Computersimulation

Ausgangsübersättigung $y_0 = Nk_B T / p_0 V = 7.5$
N = 150, T = 290 K
Stoffkonstanten: Ethanol

R: Zahl der Elementarreaktionen bis zur Zeit t
y: aktuelle Übersättigung

(a) R = $5 \cdot 10^2$	t = 0.452	y = 5.83
(b) R = $5 \cdot 10^3$	t = 4.946	y = 4.52
(c) R = $5 \cdot 10^4$	t = 143.551	y = 2.51