

EIN STOCHASTISCHES MODELL DER KRISTALLISATION AUS UNTERKÜHLTEN FLÜSSIGKEITEN

I. HORSÁK, P. PACÁK und I. SLÁMA

Institut für anorganische Chemie,

Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, 160 00 Prag 6

Eingegangen am 2. Februar 1976

Die Kristallisation aus unterkühlten Flüssigkeiten wird als ein stochastischer Prozeß gedeutet. Durch Simulation dieses Vorganges auf einem Rechner wurden der Mittelwert und die Varianz der Transformationszeit bestimmt, d.h. der Zeit, die zur Bildung einer solchen Volumenfraktion der Kristalle benötigt wird, bei der eine visuelle Beobachtung der Kristallisation möglich wird. Abgeleitet werden Abhängigkeiten der Mittelwerte und der Varianzen der Transformationszeiten vom dimensionslosen Parameter Y , der das Volumen der Probe und die kinetischen Parameter der Keimbildung und des Kristallwachstums in sich einschließt. Bestimmt wurden auch die oberen und unteren Vertrauensgrenzen der Transformationszeiten für das Signifikanzniveau 0,05, wie auch deren Grenzwerte im Hinblick auf den Parameter Y . Diskutiert wird auch der Einfluß des Volumens der Probe auf den Ablauf der Kristallisation.

Einer der möglichen Wege zur Erörterung der Bedingungen der Glasbildung ist die kinetische Lösung, die nach Uhlmann¹ auf der Konstruktion der sog. TTT-Kurven (time-temperature-transformation curves) beruht. Diese Kurven sind durch die Abhängigkeit der Transformationszeit t , d. h. der Zeit, die zur Bildung einer visuell beobachtbaren Volumenfraktion der Kristalle X in einer unterkühlten Flüssigkeit benötigt wird, von dem Ausmaß der Unterkühlung gegeben. Die Kurven weisen eine charakteristische „nasenähnliche“ Form auf. Bei deren Konstruktion geht Uhlmann von der Grundbeziehung für die Transformationskinetik

$$X \approx (1/3) \pi I_v u^3 t^4 \quad (1)$$

aus, in der I_v die Keimbildungsfrequenz pro Volumeneinheit und u die Geschwindigkeit des Vorrückens der Zwischenphasentrennfläche Kristall-Flüssigkeit bedeutet. I_v und u sind dann Funktionen der Unterkühlung.

Mit steigender Unterkühlung sinkt die Transformationszeit vorerst ab, da die Triebkraft der Kristallisation ansteigt. Beginnend von einer gewissen Temperatur steigt dann die Transformationszeit an, usw. infolge der Erhöhung der Viskosität des Systems. Die TTT-Kurven dienen zur Bestimmung der minimalen Kühlgeschwindigkeit für die Ausbildung eines glasähnlichen Zustandes. Uhlmann bestimmte

auch qualitative Bedingungen für die Glasbildungsfähigkeit eines Materials: eine hohe Viskosität bei der Temperatur des Schmelzpunktes und ein rasches Ansteigen der Viskosität bei dem Absinken der Temperatur unterhalb den Schmelzpunkt.

Die Beziehung (1) ist aber nur eine Approximation und ihre Anwendbarkeit ist beschränkt, wie noch weiters gezeigt wird, lediglich auf solche Systeme und solche Bedingungen, bei denen die visuell beobachtbare Fraktion der Kristalle durch eine große Zahl von Einzelkristallen gebildet wird. Aus der Praxis sind aber auch Materiale bekannt, wie z.B. die Selensäure³, die sehr lange im unterkühlten Zustand existieren können und die nach Entstehung eines einzigen kritischen Keimes dann sehr rasch in den kristallinen Zustand übergehen. Aus eigenen Erfahrungen wissen wir, daß der Kristallisationsprozeß in solchen Systemen einen Wahrscheinlichkeitscharakter hat, da die Zeit, während der das System in unterkühltem Zustand beharrt, eine Zufallsgröße ist.

EIN STOCHASTISCHES MODELL DES PROZESSES

Das Modell der Kristallisation aus unterkühlten Flüssigkeiten wurde für nachstehende Voraussetzungen aufgestellt: a) eine heterogene Keimbildung tritt nicht in Erscheinung; b) im System wurde eine stationäre (steady-state) Konzentration der unterkritischen Keime erreicht; c) I_v und u sind zeitunabhängige Konstanten; d) die Kristalle wachsen als kugelförmige Gebilde an; e) für X wurde der Wert $X = 10^{-6}$ angenommen. Der Wert von X , als der kleinsten beobachtbaren Volumenfraktion der Kristalle, hängt von der Art der Detektion der Kristalle in der unterkühlten Flüssigkeit ab. Für visuelle Beobachtungen schlägt Uhlmann¹ einen Schätzwert von $10^{-6} - 10^{-8}$ vor; für gewisse physikalische Methoden gibt Hammel⁴ dann Werte von $10^{-3} - 10^{-4}$ an.

Nehmen wir nun an, daß der Kristallisationsprozeß in zwei aufeinanderfolgende Vorgänge aufgeteilt werden kann: in die zufällige Entstehung von kritischen Keimen und deren deterministisches Weiterwachsen. Bezeichnen wir mit τ_i die Zeit zwischen der Entstehung des i -ten und des $(i + 1)$ -ten Keimes, dann können wir den Kristallisationsprozeß durch folgende zwei Gleichungen beschreiben:

$$X = (4\pi u^3/3V) \sum_{i=1}^N \left(\sum_{j=i}^N \tau_j \right)^3; \quad t = \sum_{i=0}^N \tau_i. \quad (2), (3)$$

Hier bedeutet V das Gesamtvolumen der unterkühlten Flüssigkeit, τ_0 ist dann das Zeitintervall zwischen dem Beginn des Versuches und der Entstehung des ersten Keimes.

In Übereinstimmung mit der Voraussetzung c) weisen die Größen τ eine exponentielle Verteilung mit dem Mittelwert $\langle \tau \rangle = 1/(VI_v)$ auf. Die Einführung der Trans-

formationen $T = VI_v t$ und $\alpha_i = VI_v \tau_i$ macht eine Umschreibung der Gleichungen (2), (3) in deren dimensionslosen Äquivalente möglich:

$$X = (4/3) \pi Y^3 \sum_{i=1}^N \left(\sum_{j=i}^N \alpha_j \right)^3 ; \quad T = \sum_{i=0}^N \alpha_i . \quad (4), (5)$$

Y ist hier ein dimensionsloser Parameter, gegeben durch die Beziehung

$$Y = u/I_v V^{4/3} . \quad (6)$$

Ein analoges deterministisches Modell kann abgeleitet werden, wenn die Größen τ durch deren Mittelwerte ersetzt werden. Die Gleichungen (2), (3) gehen hierbei in die Form

$$X = (1/3) \pi (u^3/I_v V^2) t^2 (VI_v t - 1)^2 \quad (7)$$

über. Es ist leicht ersichtlich, daß die Beziehung (1) eine Approximation der Relation (7) für $VI_v t \gg 1$ ist.

Bemühungen um die analytische Lösung des Problems der Bestimmung des Mittelwertes und der Varianz von T , gegebenenfalls der Bestimmung der Verteilung von T , scheiterten daran, daß es nicht gelang für die Verteilung der Doppelsumme in der Beziehung (4) bei beliebigem N einen analytischen Ausdruck zu finden. Zugänglich sind lediglich die Momente dieser Verteilung, aus denen das Mittel und die Varianz bestimmt wurden. Ist $w = \sum_{i=1}^N \left(\sum_{j=i}^N a_j \right)^3$, dann gilt $E(w) = N(N+1)(N+2) \cdot (N+3)/4$, $D^2(w) = 6E(w) (3N^3 + 24N^2 + 61N + 45)/7$.

Simulation des Kristallisationsprozesses auf einem Rechner

Die Größe α , die eine exponentielle Verteilung mit einem Mittelwert und einer Varianz gleich Eins aufweist, kann auf einem Rechner² einfach wie folgt generiert werden:

$$\alpha = -\ln R , \quad (8)$$

R ist hier eine Zufallszahl (oder genauer ausgedrückt eine pseudozufällige Zahl) aus dem Intervall $\langle 0,1 \rangle$.

Für die Berechnung der Doppelsumme in der Beziehung (4) aus den generierten Werten von α_i , $i = 0, 1, 2, \dots, N$ wurde ein spezieller Algorithmus benutzt, der die Anzahl der benötigten mathematischen Operationen wesentlich herabsetzt. Führen wir die Bezeichnung

$$A(n, N) = \sum_{i=1}^N \left(\sum_{j=i}^N \alpha_j \right)^n , \quad (9)$$

ein, dann kann der vorerwähnte Algorithmus durch das System folgender dreier Rekursionsformeln erfaßt werden:

$$A(3, N) = N\alpha_N^3 + 3A(1, N-1)\alpha_N^2 + 3A(2, N-1)\alpha_N + A(3, N-1), \quad (10)$$

$$A(2, N) = N\alpha_N^2 + 2A(1, N-1)\alpha_N + A(2, N-1), \quad (11)$$

$$A(1, N) = N\alpha_N + A(1, N-1), \quad (12)$$

wobei $A(3,0) = A(2,0) = A(1,0) = 0$ gilt. Im Laufe einer Simulationsrechnung wurde N sukzessive vergrößert, solange nicht die Bedingung

$$A(3, N) \geq 3X/4\pi Y^3 = Z \quad (13)$$

erfüllt war. Durch Auffinden der realen Wurzel der kubischen Gleichung wurde dann α_N derart reduziert, daß in der Bedingung (13) die Gleichheit erzielt wird.

Durch wiederholte Simulationen wurden die Mittelwerte und die Varianzen der durch die Beziehung (5) gegebenen Größe T berechnet. Außerdem wurden auch Segmente der Verteilungsfunktion T in solchen Bereichen simuliert, in denen die Verteilungsfunktion die Werte 0,025 und 0,975 schneidet, um das Intervall bestimmen zu können, in dem die Zufallsgröße T mit einer statistischen Sicherheit von 0,95 (Signifikanzniveau = 0,05) aufgefunden werden kann. Die Mittelwerte und die Varianzen, die aus 2500 Simulationen gewonnen wurden, wie auch die oberen und unteren Vertrauensgrenzen, die aus 5000 Simulationsrechnungen stammen, sind für verschiedene Werte von Y in der Tabelle und in den Abb. 1 und 2 angeführt.

DISKUSSION

Aus der Tabelle und aus der Abb. 1 ist ersichtlich, daß der Variationskoeffizient (d. h. der Quotient D/E) der Größe T mit steigendem Y abnimmt, was die Bedeutung

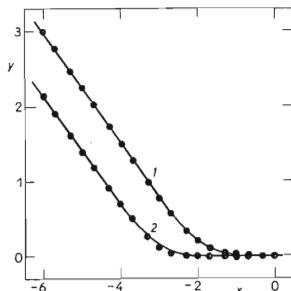


ABB. 1

Abhängigkeit der Mittelwerte und der Varianzen der Transformationszeiten von Y
 $x = \log_{10} Y$; $1 y = \log_{10} E(T)$, Punkte — simulierte Werte, Kurve gemäß der Beziehung (14); $2 y = \log_{10} D^2(T)$, Punkte — simulierte Werte, Kurve gemäß der Beziehung (15).

des Faktors Y als eines Maßes der Zufälligkeit im Kristallisationsprozeß unterkühlter Flüssigkeiten charakterisiert. Im Grenzfall großer Y -Werte ist die Bedingung (13) schon sehr früh nach der Entstehung des ersten Keimes erfüllt und die Größe T weist praktisch eine exponentielle Verteilung auf, mit einem Mittelwert und einer Varianz nahe bei Eins. Im entgegengesetzten Grenzfall, für $Y \rightarrow 0$, verläuft der Kristallisationsprozeß deterministisch. Aus der Abb. 1 ist ersichtlich, daß die durch Simulationsrechnungen gewonnenen Mittelwerte von T sehr gut mit der approximativen Beziehung

$$E(T) = [0.25 + 2(Z)^{1/2}]^{1/2} + 0.5 \quad (14)$$

übereinstimmen, die als eine Lösung für T aus der Gleichung (7) des deterministischen Modells gewonnen wurde. Ein ähnlicher Verlauf der Abhängigkeit für $D^2(T)$ von Y zeigt auf die Möglichkeit der Anwendung einer der Relation (14) ähnlichen Formel, allerdings mit abgeänderter empirischer Konstante:

$$D^2(T) = [0.25 + 0.04(Z)^{1/2}]^{1/2} + 0.5. \quad (15)$$

Für kleine Y ist das Verhältnis D^2/E annähernd konstant und liegt ungefähr bei 0.14. Es wurde festgestellt, daß in diesen Fällen die Verteilung T der Normalverteilung sehr nahe kommt, und daß für die Bestimmung der unteren und der oberen Vertrauensgrenze, T_{\pm} , in denen T mit einer statistischen Sicherheit von 0,95 aufgefunden werden kann, die annähernden Beziehungen

$$T_{\pm} = E(T) \pm 2D(T) = E(T) \pm 0.75[E(T)]^{1/2} \quad (16)$$

benutzt werden können. Mit steigendem Y weicht die Verteilung mehr und mehr

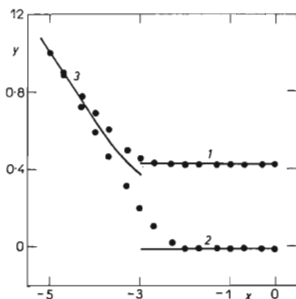


ABB. 2

Abhängigkeit des Abstandes der oberen und der unteren Vertrauensgrenze der Größe T zum Mittelwert von Y (Signifikanzniveau 0,05)

$x = \log_{10} Y$; 1 $y = \log_{10}[T_+ - E(T)]$, Punkte — simulierte Werte, Gerade-Approximation nach (18); 2 $y = \log_{10}[E(T) - T_-]$, Punkte — simulierte Werte, Gerade-Approximation nach (17); 3 $y = \log_{10}[2D(T)]$, Kurve gemäß der Beziehung (15).

von der Normalverteilung ab. Die simulierten Werte der oberen und unteren Vertrauensgrenzen für T sind in der Tabelle angeführt; deren Abstand vom Mittelwert ist dann in der Abb. 2 zusammengefaßt. Im Grenzfall großer Y -Werte nehmen diese Grenzen konstante Werte an:

$$T_- = -\ln 0.975, \quad T_+ = -\ln 0.025. \quad (17), (18)$$

Zum Unterschied von den bisher erarbeiteten Theorien ermöglicht das vorgelegte Modell auch den interessanten Einfluß der Größe des Volumens der unterkühlten Flüssigkeitsprobe auf die Transformationszeiten zu untersuchen. Mit Hilfe der Beziehungen (14) und (15) kann nachgewiesen werden, daß in kleinen Proben die Flüssigkeit zwar viel einfacher in unterkühltem Zustand gehalten werden kann, daß aber hier auch mit einer größeren Varianz der gemessenen Transformationszeiten gerechnet werden muß.

TABELLE I

Abhängigkeit der Mittelwerte, der Varianzen und der oberen und unteren Vertrauensgrenzen der Transformationszeiten von Y (Signifikanzniveau 0,05)

Y	$E(T)$		$D^2(T)$		T_-	T_+
	Gl. (14)	Simulation	Gl. (15)	Simulation		
1	1.0010	1.0126	1.0000	1.0001	0.0283	3.664
$5 \cdot 10^{-1}$	1.0028	1.0188	1.0001	1.0001	0.0345	3.664
$2 \cdot 10^{-1}$	1.0108	1.0374	1.0002	1.0001	0.0530	3.686
$1 \cdot 10^{-1}$	1.0300	1.0683	1.0006	1.0001	0.0834	3.719
$5 \cdot 10^{-2}$	1.0809	1.1296	1.0017	1.0002	0.1442	3.777
$2 \cdot 10^{-2}$	1.2717	1.3113	1.0069	1.0013	0.3245	3.954
$1 \cdot 10^{-2}$	1.6078	1.6060	1.0192	1.0043	0.6219	4.249
$5 \cdot 10^{-3}$	2.2361	2.1693	1.0525	1.0151	1.117	4.819
$2 \cdot 10^{-3}$	3.8430	3.6972	1.1845	1.0957	2.421	6.408
$1 \cdot 10^{-3}$	6.0814	5.9076	1.4317	1.3230	4.321	8.746
$5 \cdot 10^{-4}$	9.8624	9.6796	1.9135	1.8245	7.619	12.83
$2 \cdot 10^{-4}$	19.094	18.913	3.1758	3.1642	15.99	22.90
$1 \cdot 10^{-4}$	31.764	31.587	4.9491	5.0457	27.68	36.44
$5 \cdot 10^{-5}$	53.076	52.911	7.9518	8.1663	47.68	58.88
$2 \cdot 10^{-5}$	105.03	104.90	15.291	15.384	97.30	112.8
$1 \cdot 10^{-5}$	176.29	176.20	25.365	24.971	166.3	186.2
$5 \cdot 10^{-6}$	296.14	296.01	42.313	41.325		
$2 \cdot 10^{-6}$	588.29	588.11	83.627	82.139		
$1 \cdot 10^{-6}$	989.04	988.88	140.30	138.73		

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Das abgeleitete Modell der Kristallisation aus unterkühlten Flüssigkeiten bringt eine Verallgemeinerung der bisherigen Theorien für verschiedene Materiale (charakterisiert durch die Temperaturabhängigkeiten I_v und u) und der verschiedenen Kristallisationsbedingungen (gegeben durch die Temperatur und das Volumen) mit sich. Je nach der Größe des dimensionslosen Faktors Y , der durch die Beziehung (6) definiert ist, können 4 typische Fälle des Kristallisationsablaufes unterschieden werden: 1) Bei $Y < 10^{-7}$ läuft die Kristallisation praktisch deterministisch ab, der Unterschied zwischen den experimentellen Werten der Transformationszeiten und dem Mittelwert ist kleiner als 1%. 2) Bei $10^{-7} < Y < 10^{-5}$ werden die Transformationszeiten annähernd eine Normalverteilung aufweisen. Die Varianz der experimentellen Werte ist nicht mehr vernachlässigbar und für die Bestimmung der Breite des Intervalls kann die Beziehung (16) benutzt werden. 3). Der Bereich $10^{-5} < Y < 10^{-2}$ stellt eine Übergangzone dar, in der keine einfache Näherung benutzt werden kann und für die die durch Simulationsrechnungen gewonnenen Angaben benutzt werden müssen. 4) Bei $Y > 10^{-2}$ verläuft die Kristallisation so ab, daß die Entstehung eines einzigen Keimes zur Erreichung eines beobachtbaren Kristallisationsgrades genügt. Die experimentellen Werte der Transformationszeiten werden eine exponentielle Verteilung aufweisen, mit gleichem Mittelwert und gleicher Varianz. Die Grenzen des Intervalls für T können mit Hilfe der Beziehungen (17) und (18) bestimmt werden.

Werden wir diesen Zutritt auf die Konstruktion der TTT-Kurven anwenden, dann sind wir in der Lage in der graphischen Darstellung einen Streifen zu bestimmen, in den die Experimente mit einer Wahrscheinlichkeit von 0,95 fallen sollten. Das stochastische Modell der Kristallisation aus unterkühlten Flüssigkeiten sagt somit eine gewisse Unsicherheit in den Experimentalwerten der Transformationszeiten voraus, die sich nicht aus den Meßfehlern, sondern aus dem Wesen des Prozesses ergibt. Das Modell macht somit eine bessere Beurteilung der Glaubwürdigkeit der auf diesem Gebiet erzielbaren Experimentalergebnisse möglich.

VERZEICHNIS DER SYMBOLE

$A(n, N)$	Summen, definiert durch die Gl. (9)
D^2	Streuung (Varianz)
E	Mittelwert
I_v	Frequenz der Keimbildung, $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
N	Zahl der Kristalle
R	eine pseudozufällige Zahl
t	Zeit
T	transformierte Zeit
T_-	untere Grenze des Intervalls für T für das Signifikanzniveau 0,05

T_+	obere Grenze des Intervalls für T für das Signifikanzniveau 0,05
u	Geschwindigkeit des Kristallwachstums, cm s^{-1}
V	Volumen der Flüssigkeitsprobe
w	Summe $A(3, N)$
X	nachweisbare Volumenfraktion der Kristalle
Y	dimensionslose Größe, definiert durch die Beziehung (6)
Z	dimensionslose Größe, definiert durch die Beziehung (13)
$\alpha = VI_v\tau$	transformiertes τ
τ	Zeit zwischen der Entstehung zweier Keime

LITERATUR

1. Uhlmann D. R.: *J. Non-Cryst. Solids* 7, 337 (1972).
2. Šolc M., Horsák I.: diese Zeitschrift 37, 2994 (1972).
3. Cameron C. A., Macallan J.: *Proc. Roy. Soc.* 46, 18 (1889). Zitiert laut: *Gmelin's Handbuch*, Syst. Nr. 10, Teil B, S. 84, *Selen*, Verlag Chemie, GMBH., Weinheim, Bergstr. und Berlin.
4. Hammel J. J. im Buch: *Nucleation* (A. C. Zettlmayer, Red.), Kap. 9, S. 504. Dekker, New York. 1969.

Übersetzt von P. Mitschka.