



**Molekulare Modellierung und Simulation in der
Fluidverfahrenstechnik**

| | |
|-------------------------------|---|
| Journal: | <i>Chemie Ingenieur Technik</i> |
| Manuscript ID: | cite.201400036.R1 |
| Wiley - Manuscript type: | Übersichtsbeitrag |
| Date Submitted by the Author: | n/a |
| Complete List of Authors: | Horsch, Martin; TU Kaiserslautern, Lehrstuhl für Thermodynamik Hasse, Hans; TU Kaiserslautern, Lehrstuhl für Thermodynamik |
| Keywords: | Molekulardynamik, Grenzflächen, Computerprogramme |
| | |

SCHOLARONE™
Manuscripts

Review

Übersichtsbeitrag

Molekulare Modellierung und Simulation in der Fluidverfahrenstechnik

Martin Horsch^{1*} und Hans Hasse

Technische Universität Kaiserslautern, Lehrstuhl für Thermodynamik (LTD), Erwin-Schrödinger-Str. 44,
67663 Kaiserslautern, Deutschland

Die molekulare Simulation hat infolge der Fortschritte im massiv-parallelen Höchstleistungsrechnen ein hohes Maß an Vielseitigkeit entwickelt. Auf der Grundlage physikalisch realistischer Modelle der intermolekularen Wechselwirkungen kann sie Stoffdaten hochgenau beschreiben und vorhersagen. Transportprozesse und heterogene Systeme können mittlerweile zuverlässig simuliert werden. Voraussetzung dafür sind robuste molekulare Modelle und statistisch-mechanisch rigorose Simulationsmethoden. Der Stand der Technik wird hier im Hinblick auf Anwendungen in der Verfahrenstechnik kommentiert.

Schlagwörter: Molekulare Simulation, Grenzflächen, Transportprozesse, Höchstleistungsrechnen

Molecular modelling and simulation in fluid process engineering

Molecular simulation has reached a high degree of versatility following the advance of massively-parallel high-performance computing. On the basis of physically realistic models of the intermolecular interactions, thermodynamic properties can be described and predicted with a high accuracy. Transport processes and heterogeneous systems can today be reliably simulated as well. This requires robust molecular models and simulation methods with a rigorous foundation on statistical mechanics. The state of the art is commented here with a focus on applications in process engineering.

Keywords: *Molecular simulation, interfaces, transport processes, high-performance computing*

1. EINLEITUNG

Nach der Entwicklung der Monte-Carlo-Simulationstechnik (MC) im Los Alamos der 1950er Jahre hat sich die molekulare Simulation schnell als numerische Methodik etabliert, um auf statistisch-mechanischer Grundlage thermodynamische Eigenschaften zu berechnen [1 – 3]. Damit ist sie eine der ältesten Anwendungen des wissenschaftlichen Rechnens überhaupt. Während die MC-Simulation stochastisch vorgeht und eine Statistik über repräsentative molekulare Konfigurationen generiert, bildet die Molekulardynamik (MD) darüberhinaus den zeitlichen Verlauf des simulierten Systems ab. Sie verfolgt eine einzelne oder wenige repräsentative Trajektorien [2]. Der relativ frühzeitige Erfolg molekularer Ansätze im wissenschaftlichen Rechnen beruht darauf, dass schon wenige Moleküle (etwa 200 bis 1 000) genügen, um die meisten thermodynamischen Eigenschaften homogener Fluide wiederzugeben. Dies gilt auch für Phasengleichgewichte, etwa zwischen Dampf und Flüssigkeit (VLE), die z.B. durch Grand-Equilibrium-Simulation der beiden homogenen Phasen untersucht werden können, ohne die Phasengrenze explizit zu betrachten [4].

¹ Korrespondierender Autor: Martin Horsch, martin.horsch@mv.uni-kl.de, Tel.: +49 631 2053227, Fax: +49 631 2053835.

1 Der Ausgangspunkt der molekularen Simulation ist das molekulare Modell, d.h. eine auch nach
2 numerischen Gesichtspunkten günstige Darstellung der Wechselwirkung zwischen den Molekülen als
3 klassisch-mechanisches Kraftfeld. Schon sehr einfache Modelle – beginnend bei harten Kugeln –
4 genügen, um viele physikalische Phänomene qualitativ wiederzugeben und die im Hintergrund
5 wirkenden Mechanismen auf molekularer Ebene zu untersuchen. Ist ein Modell qualitativ korrekt, so
6 lässt es sich in der Regel auch durch die optimale Wahl der Modellparameter mit realen Stoffdaten in
7 Übereinstimmung bringen [3, 5, 6]. Durch die bemerkenswerte Weiterentwicklung der Simulationstechnik
8 im Höchstleistungsrechnen, sowohl hinsichtlich der Simulationsmethoden als auch der Hardware, hat
9 sich Computational Molecular Engineering als eigenständige Disziplin der Modellierung und Simulation
10 herausgebildet, die mittlerweile einen nicht zu unterschätzenden Beitrag zur Forschung in der
11 Fluidverfahrenstechnik leistet [3, 7 – 9].

14 Neben der MC- und MD-Simulation gibt es in der molekularen Thermodynamik zahlreiche weitere
15 numerische Methoden mit jeweils eigenen Stärken und Schwächen [8]. Hierzu gehören mesoskopische
16 Ansätze wie die Gitter-Boltzmann-Methode oder klassisch-mechanische Dichtefunktionaltheorien, die
17 eine Position zwischen partikel- und kontinuumsbasierter Mechanik einnehmen [10]. Sie können größere
18 Längen- und Zeitskalen überbrücken, zumeist allerdings auf Kosten der Zuverlässigkeit des Modells.
19 Von großer Bedeutung sind auch die molekularen Zustandsgleichungen auf Grundlage der Statistischen
20 Assoziierenden Fluidtheorie [5, 8, 11]. Im Computational Molecular Engineering setzt es sich
21 zunehmend durch, mehrere Ansätze miteinander zu kombinieren [3, 8], etwa durch ihre Kopplung zu
22 skalenübergreifenden Simulationen oder durch den Einsatz identischer Modelle in molekularen
23 Simulationen und Zustandsgleichungen [5].

27 Die Simulation einiger technischer Vorgänge an Oberflächen, wie etwa des Sputtering [12], beruht auch
28 auf zuverlässigen Mehrkörperpotentialen für die Wechselwirkung zwischen den Atomen im Festkörper.
29 Solche Modelle können, gerade wenn sie auch einen Phasenübergang wiedergeben sollen,
30 hochkomplex sein und über eine sehr große Zahl anpassbarer Parameter verfügen [13]. Auch die
31 Konformation von Makromolekülen mit einer großen Anzahl innerer Freiheitsgrade ist der molekularen
32 Simulation zugänglich [14]. Für vergleichsweise langsame Prozesse wie die Proteinfaltung erfordert die
33 Exploration der freien Energielandschaft allerdings besondere Techniken, und auch die Parametrierung
34 der Kraftfelder stellt eine besondere Herausforderung dar. Ihren Ursprung haben die molekularen
35 Methoden aber in der physikalischen Grundlagenforschung. Dort werden sie in Verbindung mit
36 abstrakten, rein qualitativen Modellen bis heute gewinnbringend eingesetzt. So kann etwa die Simulation
37 harter Kugeln zum Verständnis der molekularen Struktur flüssiger Phasen beitragen [15].

41 In diesem Beitrag soll der Stand der Technik der molekularen Modellierung und Simulation im Hinblick
42 auf mögliche Anwendungen in der Fluidverfahrenstechnik kommentiert werden. Gerade in der
43 Thermodynamik verfügen die molekularen Methoden im Vergleich zu einer rein empirischen Korrelation
44 verfügbarer Stoffdaten über einen inhärenten Vorteil. Indem ein physikalischer Modellierungsansatz
45 gewählt wird, der die mikroskopischen Eigenschaften und Wechselwirkungen von vornherein qualitativ
46 korrekt wiedergibt, ergibt sich bei geschickter Wahl des Modells eine mindestens gleich gute numerische
47 Übereinstimmung mit den Stoffdaten wie bei phänomenologischen Ansätzen. Der Anspruch des
48 Computational Molecular Engineering ist es, sich dabei in der Regel im Bereich der experimentellen
49 Ungenauigkeit zu bewegen, d.h. die größtmögliche Genauigkeit überhaupt zu erzielen. Dies gilt sowohl
50 für molekulare Zustandsgleichungen als auch für die Simulation [5, 8].

55 2. COMPUTATIONAL MOLECULAR ENGINEERING

57 2.1 Molekulare Modellierung von Fluiden

59 Entscheidend für die Anwendbarkeit eines Modells im Ingenieurwesen ist die Übereinstimmung mit
60 bekannten Stoffeigenschaften, die Zuverlässigkeit bei der Extrapolation bzw. der Vorhersage für

1 experimentell noch nicht untersuchte Zustandspunkte. Auf Grundlage einer physikalisch realistischen
2 Beschreibung mit wenigen anpassbaren Parametern kann beides erreicht werden. So beruhen
3 molekulare Kraftfeldmethoden auf einem klassisch-mechanischen Modell der zwischen den Molekülen
4 wirkenden Kräfte. Diese werden als Paarpotential $u(r)$ dargestellt, d.h. über den Beitrag punktförmiger
5 Wechselwirkungszentren verschiedener Moleküle zur potentiellen Energie des Systems in Abhängigkeit
6 vom Abstand r zwischen den Zentren. Das Lennard-Jones-Potential (LJ)
7

$$u(r) = 4\varepsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$$

8
9
10 mit den Parametern ε (Energie) und σ (Länge) erweist sich als numerisch effektiver Weg, die
11 kurzreichweitigen intermolekularen Wechselwirkungen abzubilden [2, 6]. Es berücksichtigt sowohl die
12 Anziehung durch dispersive Londonkräfte als auch die weiche elektrostatische Repulsion bei der
13 nichtbindenden gegenseitigen Durchdringung von Molekülorbitalen. Langreichweitige elektrostatische
14 Wechselwirkungen können durch Punktladungen und eine Multipolentwicklung mit Punktpolaritäten
15 höherer Ordnung repräsentiert werden.
16
17

18
19 So eignet sich etwa die Kombination eines LJ-Wechselwirkungszentrums mit einer Punktladung als
20 Modell für einatomige Ionen in wässriger Lösung [16]. Durch die geeignete Anordnung von zwei
21 Punktladungen in Kombination mit einem LJ-Zentrum wird nicht nur die Polarität, sondern auch die
22 Struktur und Dynamik der Wasserstoffbrücken zwischen Molekülen sowie der Einfluss der H-
23 Brückenbindung auf die thermodynamischen Eigenschaften wiedergegeben [17], vgl. Abb. 1. Dabei ist
24 es entscheidend, die sterische Asymmetrie der Wasserstoffbrücke zu berücksichtigen: Werden die
25 Punktladungen äquidistant zum LJ-Zentrum angeordnet (unten in Abb. 1), so bestimmt sich das VLE und
26 die kritische Temperatur des Modells ausschließlich aus den LJ-Potentialparametern und dem
27 Dipolmoment. Bei unsymmetrischer Anordnung der Punktladungen lassen sich der Einfluss des Dipols
28 und der H-Brücken separieren (oben in Abb. 1). Bei gleichbleibendem Dipolmoment bewirkt ein größerer
29 Abstand der Punktladungen dann eine stärkere orientierungsabhängige Anziehung infolge der
30 Wasserstoffbrückenbindung. Ein zweites LJ-Zentrum für das Wasserstoffatom ist unnötig, da dessen
31 einziges Elektron einem bindenden Molekülorbital angehört und keinen eigenständigen Beitrag zur
32 Dispersion leistet.
33
34

35
36 Bei solchen Modellierungsansätzen, die alle relevanten physikalischen Phänomene qualitativ
37 berücksichtigen, genügen schon wenige Parameter, um eine hochgenaue Übereinstimmung mit realen
38 Stoffdaten zu ermöglichen. Dies betrifft sowohl Eigenschaften des homogenen Fluids als auch
39 Transportgrößen [18, 19], vgl. Abb. 2, sowie VLE-Daten und Oberflächenspannungen [20], vgl. Abb. 3.
40 Schon das 1CLJ-Modell, d.h. ein einzelnes LJ-Zentrum, ist mit seinen zwei Parametern ein geeignetes
41 Modell für Edelgase und selbst für Methan [2, 6]. Ähnlich verhält es sich für das LJTS-Modell, bei dem
42 das LJ-Potential bei $r = 2.5 \sigma$ abgeschnitten wird. Molekulare Modelle aus zwei gleichartigen LJ-Zentren
43 und einem Punktdipol (2CLJD) oder Punktquadrupol (2CLJQ) mit insgesamt vier Parametern genügen
44 bereits, um die meisten niedrigmolekularen Fluide zuverlässig abzubilden [21]. Werden für die
45 attraktiven und repulsiven Beiträge zur intermolekularen Wechselwirkung auch die Exponenten als
46 Parameter freigegeben, so ergibt sich das vierparametrische Mie-Potential als Verallgemeinerung des LJ-
47 Modells. Dieses stellt einen grobkörnigen Ansatz dar (coarse graining), denn ein einzelnes
48 rotationssymmetrisches Mie-Zentrum genügt bereits für CO₂, einige wenige Zentren für deutlich
49 komplexere Moleküle [5].
50
51
52

53 Entscheidend ist in jedem Fall die quantitative Optimierung des molekularen Modells, d.h. seine
54 Parametrierung. In der Regel genügt die Minimierung einer einzigen Zielgröße, etwa der mittleren
55 Abweichung von einer Korrelation experimenteller VLE-Daten [7]. Durch den Einsatz einer echten
56 multikriteriellen Optimierung kann die gesamte Menge der pareto-optimalen Parametersätze berechnet
57 werden. Daraus ergibt sich ein flexibler Modellierungsansatz, der es ermöglicht, je nach Zustandspunkt
58 und untersuchter Fragestellung eine geeignete Kombination von Parameterwerten zu wählen [6]. Bei
59 komplexen Modellen mit vielen Wechselwirkungszentren ist es im allgemeinen von Vorteil, einen
60

1 integrierten Ansatz aus Simulationen und Zustandsgleichungen oder Korrelationen von
2 Modelleigenschaften zu verfolgen, um den numerischen Aufwand der Modellparametrierung zu
3 begrenzen [5].
4

5 Die empirische Validierung eines Modells erfolgt durch die Überprüfung seiner Extrapolationsfähigkeit [3].
6 Dazu werden üblicherweise Experimentaldaten, die nicht in den Vorgang der Modellparametrierung
7 eingeflossen sind, mit den Ergebnissen molekularer Simulationen verglichen [7]. Diese sind dann
8 prädiktiv, und die Qualität der Vorhersage spiegelt die Qualität des Modells. Von Bedeutung ist sowohl
9 die rein quantitative Extrapolation, bei der nur der betrachtete Zustandspunkt variiert wird, als auch der
10 qualitative Sprung zur Prädiktion andersartiger Stoffdaten. Beispielsweise kann sich eine gute
11 Übereinstimmung mit der experimentell gemessenen Oberflächenspannung auch dann ergeben, wenn
12 das Modell nur mittels Simulationen homogener Systeme an VLE-Daten angepasst wurde [6, 20], vgl.
13 Abb. 3. Bei Gemischen besteht zusätzlich die Notwendigkeit, die Paarpotentiale zwischen
14 verschiedenartigen Molekülen zu parametrieren. Für elektrostatische Zentren, d.h. Punktladungen und
15 Punktpolaritäten höherer Ordnung, ergibt sich die Wechselwirkung aus dem coulombschen Gesetz,
16 unabhängig davon, ob es sich um gleich- oder verschiedenartige Moleküle handelt. Für das LJ-Potential
17 können empirische Kombinationsregeln (wie etwa die Lorentz-Berthelot-Mischungsregel) mit binären
18 Wechselwirkungsparametern nahe bei 1 eingesetzt werden [21]. Auch dies belegt die
19 Extrapolationsfähigkeit und Validität der molekularen Modelle.
20
21
22
23

24 2.2 Molekulare Simulation im Höchstleistungsrechnen

25 Neben der prinzipiellen Zuverlässigkeit des Modellierungsansatzes ist die numerisch effiziente
26 Auswertung und Parametrierung eine Voraussetzung für seine Anwendung in der Ingenieurspraxis.
27 Computational Molecular Engineering ist, ähnlich wie etwa Computational Fluid Dynamics, in vielen
28 Fällen nur als Höchstleistungsrechnen denkbar. So müssen für die Modelloptimierung verschiedene
29 Parametersätze betrachtet und auf ihre Übereinstimmung mit realen Stoffdaten (wie etwa VLE-Daten)
30 getestet werden. Für jedes Modell ist dabei eine Reihe von VLE-Simulationen nötig, die jeweils die für
31 Ingenieur Anwendungen geforderte Genauigkeit erreichen müssen.
32
33

34 Die effiziente parallele Durchführung zahlreicher Simulationen relativ kleiner homogener Systeme kann
35 sich auf eine Parallelisierung der Potential- und Kraftberechnung stützen, wie sie etwa im
36 Simulationscode *ms2* implementiert ist [9]. Dabei müssen die Koordinaten (und Geschwindigkeiten) aller
37 Moleküle nach jedem MC- oder MD-Schritt an alle parallelen Prozesse verteilt werden. Für die
38 Simulation von Systemen mit großen Teilchenzahlen ist dies undurchführbar. Numerisch günstiger ist
39 vor allem in der Molekulardynamik ein volumenbasierter Dekompositionsansatz (vgl. Abb. 4). Zwischen
40 zwei Integrationszeitschritten müssen dabei nur Prozesse, die räumlich unmittelbar benachbarte
41 Teilvolumina bearbeiten, Daten über einen relativ kleinen Nahbereich austauschen. Mit dem
42 Simulationscode *ls1* konnte so auf dem *SuperMUC*-Cluster am Leibniz-Rechenzentrum in Garching
43 bereits ein Mikrosystem mit über vier Billionen Molekülen simuliert werden [22].
44
45
46

47 Hohe Teilchenzahlen verbieten es zudem, die Wechselwirkung – oder auch nur den Abstand – zwischen
48 allen Molekülpaaren explizit zu berechnen. Abhilfe schafft hier die räumliche Vorsortierung der Moleküle
49 durch Nachbarschaftslisten oder eine Datenstruktur aus verknüpften Zellen (linked cells). Dabei müssen
50 die innersten Schleifen des Codes nur für die vergleichsweise wenigen Molekülpaare durchlaufen
51 werden, die sich in benachbarten Zellen befinden. Mit adaptiven Zellen und einer dynamischen
52 Lastbalancierung bei der Parallelisierung können auch Systeme mit stark heterogenen und
53 fluktuierenden Partikelverteilungen effizient simuliert werden, vgl. Abb. 4. Ein solches Schema sind *k*-
54 dimensionale Bäume (*k*-d trees) zur Darstellung einer rekursiven Volumendekomposition in Hälften, die
55 unterschiedlich groß sind, aber etwa die gleiche Rechenlast tragen [22].
56
57
58

59 Wie in Abb. 5 am Beispiel der MD-Simulation eines Tropfens mit 3,7 Millionen Molekülen zu sehen ist,
60 steigert die Lastbalancierung durch *k*-d trees auf der Grundlage einer adaptiven Zellenstruktur die
Skalierbarkeit erheblich. Die Kapazität von Rechnerarchitekturen mit einer sehr großen Anzahl von

Cores können erst dadurch effektiv ausgenutzt werden. Durch das effiziente massiv-parallele Höchstleistungsrechnen wird die molekulare Simulation zum Computerexperiment. Sie lässt Prozesse in Systemen mit stark heterogenen Dichteverteilungen, wie die Durchströmung nano- oder mikroporöser Membranen [23 – 25], *in silico* ablaufen und kann zum Verständnis komplexer aktivierter Prozesse wie der Nukleation in übersättigten Dämpfen beitragen [26].

3. EINSATZ IN DER FLUIDVERFAHRENSTECHNIK

3.1 Thermodynamische Stoffdaten

Eine sehr umfangreiche Palette an Stoffdaten ist der molekularen Modellierung und Simulation unmittelbar zugänglich. Dies beinhaltet neben dem Zusammenhang von Dichte, Druck, Temperatur und Zusammensetzung für homogene Fluide auch Phasengleichgewichtsdaten verschiedenster Art: VLE und LLE oder auch mehrphasige Systeme. Da es möglich ist, molekulare Modelle an wenige experimentelle Datenpunkte anzupassen, können so in den Stoffdatenbanken bestehende Lücken überbrückt werden. Vor allem für Gefahrstoffe oder schwer vermessbare Zustandspunkte kann dies einen gewinnbringenden Weg zur Einsparung besonders aufwendiger Experimente darstellen. Daneben ergibt sich durch die molekulare Simulation ein unabhängiger Weg zur Validierung und Weiterentwicklung phänomenologischer Stoffdatenmodelle und Zustandsgleichungen. Den Unternehmen der chemischen Industrie sind diese Möglichkeiten schon seit längerem bekannt. Der aktuelle Entwicklungsstand wird u.a. durch die regelmäßigen Simulationswettbewerbe des Industrial Fluid Properties Simulation Collective (IFPSC) abgefragt.

Die molekulare Modellierung und Simulation ist jedoch weit mehr als ein Werkzeug zur Vorhersage der Stoffdaten homogener Fluide im Gleichgewicht. Die folgenden Abschnitte illustrieren dies am Beispiel von Anwendungsgebieten mit besonderer Bedeutung für die Verfahrenstechnik: Durch die hochgenaue Wiedergabe der Struktur und Dynamik auf der Nanometer- und Nanosekundenskala eignet sich die molekulare Simulation besonders zur Untersuchung von Grenzflächeneigenschaften (Abschnitt 3.2) und Transportprozessen (Abschnitt 3.3). Vor allem für Prozesse an Phasengrenzflächen, wie etwa Tropfdynamik und Nukleation, zeigt sich zunehmend das große Potential molekularer Methoden in Verbindung mit dem Höchstleistungsrechnen [22, 26].

3.2 Eigenschaften von Fluiden an Grenzflächen

Indem die molekulare Struktur des Fluids an einer Phasengrenze aufgelöst wird, können Grenzflächeneffekte detailliert untersucht werden. So zeigt sich in einer molekularen Simulation der kontinuierliche Übergang zwischen fluiden Phasen sowie die einer dem Fluid von der Oberfläche eines Festkörpers aufgezwungene Ordnung (vgl. Abb. 6). Neben der mittleren Dichteverteilung ergeben sich aus der Simulation auch Fluktuationen und Wellenbewegungen und somit auch Konfigurationen, die auf molekularer Ebene stark vom mechanischen Gleichgewicht abweichen. In der phänomenologischen Thermodynamik erscheinen diese Effekte nur in Form aggregierter Exzessgrößen der Phasengrenze, wie der Adsorption Γ_i , d.h. der Exzessdichte einer Komponente i , sowie der Oberflächenspannung γ , d.h. der freien Exzessenergie [27]. Diese Größen sind der molekularen Simulation genauso zugänglich wie das chemische Potential μ_i , durch das sie nach der Gibbs'schen Adsorptionsgleichung

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i}\right)_{T, \mu_{j \neq i}} = -\Gamma_i$$

miteinander verknüpft sind. Wie in Abb. 7 zu sehen ist, lässt sich auch die Anreicherung einer Komponente an einer Grenzfläche, die selbst für Gemische niedrigmolekularer Fluide ein erhebliches Ausmaß erreichen kann, durch molekulare Simulation detailliert untersuchen. Experimentell kann dieser Effekt für fluide Grenzflächen dagegen nur indirekt über die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von

1 der Zusammensetzung beobachtet werden.

2
3 Zur Berechnung von γ unterscheidet man zwischen mechanischen und thermodynamischen Ansätzen [1,
4 27]. Bei planaren fluiden Grenzflächen führen diese Herangehensweisen zum gleichen Ergebnis. Die
5 Oberflächenspannung kann somit unmittelbar aus der Anisotropie des Drucktensors für das
6 Gesamtsystem berechnet werden. Bei Separation kurz- und langreichweitiger Effekte in Kombination mit
7 einer geeigneten Abschneidekorrektur kann diese Methode sehr effizient implementiert werden [20]. An
8 einer gekrümmten Grenzfläche leisten dagegen Fluktuationen einen wesentlichen Beitrag zur freien
9 Exzessenergie, der in mechanischen Definitionen der Oberflächenspannung nicht berücksichtigt wird.
10 Für sehr kleine Tropfen oder Gasblasen müssen daher andere, thermodynamisch bzw. statistisch-
11 mechanisch rigorose Methoden eingesetzt werden [27].

12
13
14 Die quantitativ zuverlässige Modellierung der Adsorption mit molekularen Methoden stellt eine
15 besondere Herausforderung dar. Neben dem Kraftfeld für das Fluid muss auch der Festkörper sowie das
16 Wechselwirkungspotential zwischen Fluidmolekülen und der Adsorberoberfläche dargestellt werden [28].
17 Das Substrat kann zudem regelmäßige und unregelmäßige Strukturen aufweisen, die sich zu einer
18 komplexen Morphologie überlagern [29]. Aufgrund ihrer heterogenen Struktur sind bei Systemen mit einer
19 Phasengrenze auch langreichweitige Wechselwirkungen stärker zu berücksichtigen [20]. Dieses Feld ist
20 besonders vielversprechend, da hier alle Vorteile der molekularen Simulation gegenüber rein
21 empirischen Ansätzen zur Geltung kommen. Auf Grundlage validierter molekularer Modelle können auch
22 mehrere adsorbierte Schichten detailliert vorhergesagt werden, ohne vereinfachende Annahmen über
23 deren thermodynamische Eigenschaften machen zu müssen [29]. Angesichts der hier in den letzten
24 Jahren gemachten Fortschritte befasst sich etwa auch der aktuelle Simulation Challenge des IFPSC mit
25 der Adsorption.

26
27
28
29 Benetzungseigenschaften ergeben sich aus dem Dreiphasenkontakt einer Dampf-Flüssigkeits-
30 Grenzfläche mit der Oberfläche eines festen Substrats. In Abb. 6 ist etwa ein Dichteprofil aus der
31 Simulation eines Tropfens auf einer glatten Wand zu sehen, die beide über das LJTS-Potential
32 modelliert werden [28]. Man erkennt mehrere geordnete Schichten in der flüssigen Phase sowie die in
33 einer einzigen Schicht erfolgende Adsorption aus der Gasphase. Die nichttriviale Überlagerung dieser
34 molekularen Ordnung durch die gekrümmte Grenzfläche des Tropfens ist auch experimentell nicht direkt
35 zugänglich und nur durch molekulare Simulation in dieser Vollständigkeit zu erfassen. Der Kontaktwinkel
36 aus der Simulation kann allerdings mit Stoffdaten abgeglichen und z.B. zur Parametrierung der Fluid-
37 Wand-Wechselwirkung genutzt werden, sofern der – durch Verunreinigung, Rauigkeit oder
38 Unregelmäßigkeiten im Substrat typischerweise gegebenen – Komplexität des experimentell
39 untersuchten Systems hinreichend Rechnung getragen wird [28, 29].

40 **3.3 Transportprozesse und Nichtgleichgewichte**

41
42
43
44
45 Transportgrößen wie Wärmeleitfähigkeiten, Viskositäten und Diffusionskoeffizienten sind experimentell
46 zugängliche Stoffdaten, die für zahlreiche verfahrenstechnische Anwendungen relevant sind. Die in den
47 entsprechenden Prozessen der Wärme-, Impuls- und Stoffübertragung auftretende Dissipation ist
48 allerdings vor allem in heterogenen Systemen (z.B. an einer Wand oder in der Nähe einer Phasengrenze)
49 oft zu komplex, um sich durch einfache Randbedingungen mit einem konstanten und linearen
50 Transportkoeffizienten wiedergeben zu lassen [30]. Vor allem für den Stofftransport durch nanoporöse
51 Materialien genügt eine solche aggregierte Darstellung der Vorgänge kaum [23, 25]. Für aktivierte
52 Prozesse sind Ansätze vom Typ der Arrheniusgleichung üblich, wobei die Beschreibung einer
53 möglicherweise komplexen Zustandsänderung auf die Bestimmung einer Aktivierungsenergie reduziert
54 wird. Die molekulare Simulation ermöglicht auch hier einen tieferen Einblick [31, 32].

55
56
57 Zur Berechnung von Transporteigenschaften wird ein Fluid entweder im Gleichgewichtszustand nach
58 einem statistisch-mechanischen Ansatz analysiert (EMD, d.h. equilibrium MD), oder es wird ein
59 Nichtgleichgewicht vorgegeben (NEMD, d.h. non-equilibrium MD), um den durch die Auslenkung vom
60 Gleichgewichtszustand hervorgerufenen Ausgleichsvorgang zu betrachten [19, 24]. Im Bereich einer

geringfügigen Auslenkung lassen sich viele solche Prozesse durch lineare Transportkoeffizienten beschreiben. Die statistische Mechanik stellt einen Zusammenhang zwischen diesen für die Dissipation im Nichtgleichgewicht charakteristischen Eigenschaften und der Fluktuation verwandter Größen im Gleichgewicht her.

So ergibt sich beispielsweise nach der Einsteinrelation der Selbstdiffusionskoeffizient unmittelbar aus der mittleren Strecke, die einzelne Moleküle im Lauf der Zeit zurücklegen. Über den Green-Kubo-Formalismus lassen sich Transportgrößen auch als Integrale über Autokorrelationsfunktionen $\omega(0) \cdot \omega(t)$ charakteristischer Observablen ω bestimmen. Für solche EMD-Ansätze eignen sich bereits kleine Systeme (mit ca. 1 000 Molekülen), allerdings ist eine gute Statistik und die Verwaltung großer Datenmengen erforderlich. In Abb. 2 sind EMD-Simulationsergebnisse für binäre Gemische von Methanol und Ammoniak dargestellt. Die molekularen Modelle wurden ausschließlich anhand quantenmechanischer Rechnungen und experimenteller VLE-Daten parametrisiert. Auch hier ergibt sich eine gute Übereinstimmung der Modellprädiktion mit den realen Stoffdaten [19].

Transportprozesse können in einer MD-Simulation auch direkt abgebildet werden. Von einem instabilen Anfangszustand ausgehend kann dabei der gesamte Relaxationsvorgang bis hin zum Gleichgewicht betrachtet werden. Neben den Transportgrößen selbst lassen sich mit einer solchen direkten Relaxationssimulation auch weitere Erkenntnisse über den Verlauf des jeweiligen Prozesses gewinnen. NEMD-Simulationen verzichten auf die zeitabhängige Darstellung des Prozesses und erzeugen einen stationären Nichtgleichgewichtszustand. Dadurch kann die Geschwindigkeit des Ausgleichsvorganges und damit der Transportkoeffizient unter wohldefinierten Bedingungen mit höherer Genauigkeit bestimmt werden. Solche Methoden erfordern die Intervention eines maxwellschen Dämons, z.B. in Form einer treibenden Kraft, die den stationären Zustand aufrechterhält.

Zahlreiche Anwendungen ergeben sich dafür in der Mikro- und Nanofluidik [23], z.B. bei der Durchströmung nanoporöser Membranen [24, 25]. So lassen sich kollektive Diffusionskoeffizienten von Fluiden in Kontakt mit einem nanostrukturierten Festkörper durch NEMD mit dem Dämon von Avendaño berechnen. Dazu werden in einem Teilvolumen des simulierten Systems formal unterschiedlich gefärbte, davon abgesehen aber identische Moleküle in entgegengesetzte Richtungen beschleunigt. Die orts aufgelöste Scherviskosität des Fluids und der Druckverlust bei der Durchströmung einer nanoporösen Membran können durch ähnliche Simulationen ebenfalls erfasst werden. Die molekulare Simulation kann hierbei auch die für die Filtration besonders relevanten Ein- und Austrittseffekte wiedergeben [24], vgl. Abb. 8. Die NEMD ist der EMD gegenüber grundsätzlich darin im Vorteil, dass sie in der Lage ist, Transportvorgänge auch im nichtlinearen Bereich wiederzugeben, insbesondere für nicht-newtonsche Fluide.

Durch ihre molekulare Auflösung eignet sich die MD-Simulation besonders zur Untersuchung der gekoppelten Wärme- und Stoffübertragung bei einem Phasenübergang, wie z.B. der Verdampfung durch Blasensieden oder des Kondensationsvorgangs in einem übersättigten Dampf. Da hierbei zunächst disperse nanoskalige Keime der unter den jeweiligen Bedingungen stabilen Phase entstehen, handelt es sich um einen von einem metastabilen Zustand ausgehenden aktivierten Prozess. Der erste Schritt eines solchen Vorganges ist die Nukleation, d.h. die Überwindung einer freien Energiebarriere durch die Bildung eines überkritischen Nukleus. Obwohl die Nukleation als aktivierter Vorgang komplexer ist als eine einfache Relaxation, kann auch sie direkt simuliert werden. Eine einzige MD-Simulation gibt dann den gesamten Phasenübergang wieder. Ein NEMD-Ansatz ergibt sich durch das pseudo-großkanonische Ensemble mit McDonald's Dämon: Dieser maxwellsche Dämon entfernt hinreichend große Nuklei der entstehenden dispersen Phase, und aus der Häufigkeit seiner Interventionen lässt sich die Nukleationsrate bestimmen [26].

4. ZUSAMMENFASSUNG

Die molekulare Modellierung ist eine zuverlässige Methode, um Stoffdaten zu beschreiben und vorherzusagen. Wie gezeigt wurde, können massiv-parallele molekulare Simulationen großer heterogener Systeme darüberhinaus auch dazu beitragen, die Vorgänge zu beleuchten, die Transportprozessen an Grenzflächen zugrundeliegen. Bei quantitativer Übereinstimmung mit den Eigenschaften realer Fluide ergibt sich daraus ein auch für Optimierungen in der Verfahrenstechnik vielversprechender Ansatz, umso mehr wenn es gelingt, Festkörperoberflächen und ihren Kontakt mit dem Fluid realistisch abzubilden. Die Kenntnis der Phasengleichgewichtsdaten ist in Kombination mit Benetzungseigenschaften für viele verfahrenstechnische Anwendungen wie etwa die Destillation interessant. Unmittelbar lassen sich Adsorptionsisothermen sowie die Kinetik der Adsorption und Desorption simulieren. Auch in der Extraktion und der Auslegung von Kreisprozessen ergeben sich naheliegende Anwendungen. Der Weg der molekularen Methoden von der Grundlagenforschung bis hin zu ihrem systematischen Einsatz in der Prozessoptimierung ist erst zum Teil zurückgelegt. Es zeichnet sich aber bereits ab, dass es sich auszahlen wird, ihn auch weiterhin konsequent zu beschreiten.

Danksagung. Wir danken S. Becker, W. Eckhardt, C. Engin, S. Grottel, G. Guevara Carrión, C. Niethammer, G. Reina und S. Werth für ihre Mitarbeit bei Simulation und Visualisierung, C. Avendaño Jiménez, K. Langenbach, S. V. Lishchuk, E. A. Müller, G. Scheuermann, F. Siperstein, R. Srivastava, N. Tchipev und J. Vrabec für wertvolle Diskussionen, dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die Förderung des Projektes SkaSim und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung des Sonderforschungsbereiches 926 sowie eines Reinhart-Koselleck-Projekts (H.H.). Diese Arbeit wurde unter dem Patronat der Boltzmann-Zuse-Gesellschaft angefertigt.

LITERATUR

- [1] J. S. Rowlinson, B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity*, Clarendon, Oxford **1982**.
- [2] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press **1989**.
- [3] P. Ungerer, C. Nieto Draghi, B. Rousseau, G. Ahunbay, V. Lachet, *J. Mol. Liq.* **2007**, *134*, 71 – 89.
- [4] J. Vrabec, H. Hasse, *Mol. Phys.* **2002**, *100*, 3375 – 3383.
- [5] C. Avendaño, T. Lafitte, C. S. Adjiman, A. Galindo, E. A. Müller, G. Jackson, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 2717 – 2733.
- [6] K. Stöbener, P. Klein, S. Reiser, M. Horsch, K.-H. Küfer, H. Hasse, **2014**, eingereicht.
- [7] B. Eckl, J. Vrabec, H. Hasse, *Fluid Phase Equilib.* **2008**, *274* (4th fluid properties challenge), 16 – 26.
- [8] *Molecular Systems Engineering* (Hrsg.: E. N. Pistikopoulos, M. C. Georgiadis, V. Dua, C. S. Adjiman, A. Galindo), Wiley-VCH, Weinheim **2010**.
- [9] S. Deublein, B. Eckl, J. Stoll, S. V. Lishchuk, G. Guevara Carrión, C. W. Glass, T. Merker, M. Bernreuther, H. Hasse, J. Vrabec, *CIT* **2012**, *84*, 114 – 120.
- [10] H. Emmerich, *The Diffuse Interface Approach in Materials Science*, Springer, Heidelberg **2004**.
- [11] J. Groß, G. Sadowski, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 1244 – 1260.
- [12] C. Engin, H. M. Urbassek, *Nucl. Instrum. Meth.* **2013**, *295*, 72 – 75.
- [13] D. W. Brenner, *Phys. Stat. Sol. B* **2000**, *217*, 23 – 40.
- [14] E. H. Lee, J. Hsin, M. Sotomayor, G. Comellas, K. Schulten, *Structure* **2009**, *17*, 1295 – 1306.

- 1 [15] S. N. Wanasundara, R. J. Spiteri, R. K. Bowles, *J. Chem. Phys.* **2014**, 024505.
2
3 [16] S. Deublein, J. Vrabec, H. Hasse, *J. Chem. Phys.* **2012**, 136, 084501.
4
5 [17] K. Langenbach, C. Engin, M. Horsch, H. Hasse, **2014**, in Vorbereitung.
6
7 [18] G. Guevara Carrión, H. Hasse, J. Vrabec, *Top. Curr. Chem.* **2012**, 307, 201 – 250.
8
9 [19] G. Guevara Carrión, J. Vrabec, H. Hasse, *Int. J. Thermophys.* **2012**, 33, 449 – 468.
10
11 [20] S. Werth, M. Horsch, H. Hasse, **2014**, in Vorbereitung.
12
13 [21] Y.-L. Huang, J. Vrabec, H. Hasse, *Fluid Phase Equilib.* **2009**, 287, 62 – 69.
14
15 [22] W. Eckhardt, A. Heinecke, R. Bader, M. Brehm, N. Hammer, H. Huber, H.-G. Kleinhenz, J. Vrabec,
16 H. Hasse, M. Horsch, M. Bernreuther, C. W. Glass, C. Niethammer, A. Bode, H.-J. Bungartz, in
17 *Supercomputing: ISC 2013 Proceedings* (Hrsg.: J. M. Kunkel, T. Ludwig, H. W. Meuer), Springer,
18 Heidelberg **2013**, 1 – 12.
19
20 [23] G. Karniadakis, A. Beskok, N. Aluru, *Microflows and Nanoflows: Fundamentals and Simulation*,
21 Springer, New York **2005**.
22
23 [24] H. Frentrup, C. Avendaño, M. Horsch, A. Salih, E. A. Müller, *Mol. Sim.* **2012**, 38, 540 – 553.
24
25 [25] J. Kärger, D. M. Ruthven, D. N. Theodorou, *Diffusion in Nanoporous Materials*, Wiley-VCH,
26 Weinheim **2012**.
27
28 [26] M. Horsch, J. Vrabec, *J. Chem. Phys.* **2009**, 131, 184104.
29
30 [27] A. Malijevský, G. Jackson, *J. Phys.: Cond. Mat.* **2012**, 24, 464121.
31
32 [28] S. Becker, M. Horsch, H. Hasse, **2014**, in Vorbereitung.
33
34 [29] V. Kumar, S. Sridhar, J. D. Errington, *J. Chem. Phys.* **2011**, 135, 184702.
35
36 [30] S. Kjelstrup, D. Bedeaux, E. Johannessen, J. Groß, *Non-Equilibrium Thermodynamics for Engineers*,
37 World Scientific, Singapur **2010**.
38
39 [31] D. Wales, *Energy Landscapes: Applications to Clusters, Biomolecules and Glasses*, Cambridge
40 University Press **2004**.
41
42 [32] P. L. Freddolino, C. B. Harrison, Y. Liu, K. Schulten, *Nature Phys.* **2010**, 6, 751 – 758.
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1. Siede- und Taudichten molekularer Modelle mit einem LJ-Zentrum und zwei Punktladungen (gleichen Betrags und entgegengesetzten Vorzeichens) bei Variation der Modellparameter sowie der Struktur [17]. Die reduzierte Dipolstärke μ^* der hier untersuchten Modelle wird zwischen 2 (leere Symbole) und 2,45 (volle Symbole) variiert, während der reduzierte Abstand d^* zwischen den Partialladungen 0,3 (∇), 0,4 (\bullet), bzw. 0,5 (\blacktriangle) beträgt. Das LJ-Zentrum befindet sich dabei jeweils auf der gleichen Position wie die negative Partialladung (oben), bzw. es befindet sich in der Mitte zwischen den beiden Partialladungen (unten).

Abbildung 2. Links: Temperaturabhängigkeit der Dichte (oben) und des Selbstdiffusionskoeffizienten (unten) von flüssigem Ammoniak bei $p = 10$ MPa [19]; Vergleich einer Zustandsgleichung (—) bzw. von Experimentaldaten (+) mit den molekularen Modellen von Feng et al. (Δ) sowie Guevara et al. (\circ). Rechts: Abhängigkeit der Scherviskosität binärer flüssiger Gemische aus Ammoniak und Methanol (bei $p = 10$ MPa) von ihrer Zusammensetzung bei drei verschiedenen Temperaturen; Vergleich des molekularen Modells von Guevara et al. (Symbole) mit einem von Experimentaldaten der beiden Reinstoffe ausgehenden phänomenologischen Modell (—), vgl. Guevara et al. [19].

Abbildung 3. Oberflächenspannung realer quadrupolarer Fluide nach Korrelationen experimenteller Daten aus der DIPPR-Datenbank (—) im Vergleich zur Vorhersage durch molekulare Modelle vom 2CLJQ-Typ (\square), vgl. Werth et al. [20]. Die Parametrierung der molekularen Modelle erfolgte ausschließlich anhand von Eigenschaften der homogenen Bulkphasen im Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht, d.h. ohne Berücksichtigung der Oberflächenspannung.

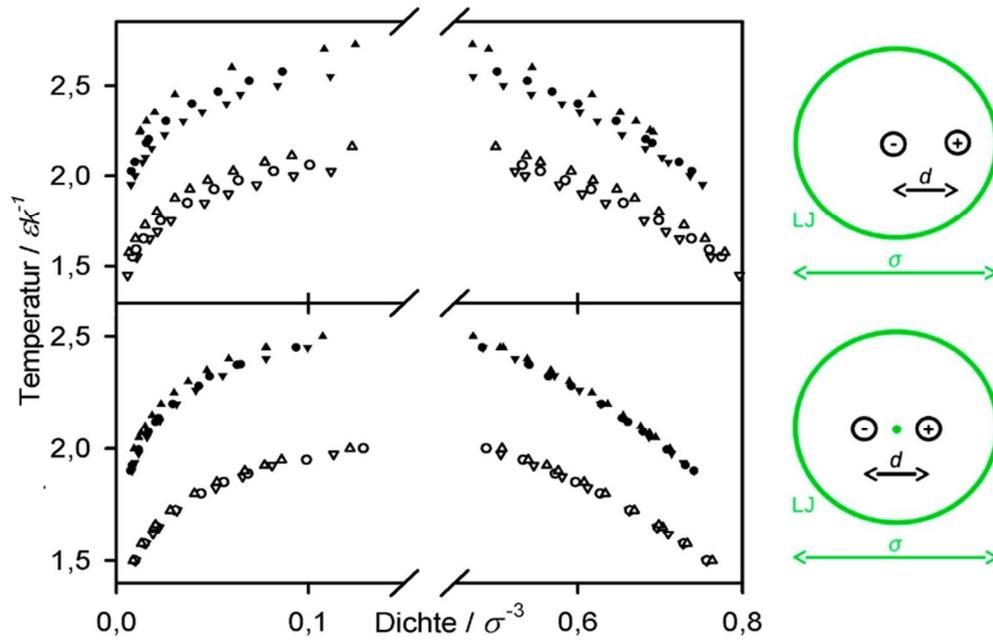
Abbildung 4. Geeignete Datenstrukturen für die massiv-parallele molekulare Simulation von Systemen mit hochgradig heterogener und fluktuierender Partikelverteilung, wie sie im MD-Code Is1 implementiert sind [18]. Den verschiedenen parallelen Prozessen werden durch einen Lastbalancierungsalgorithmus bestimmte Teilvolumina zugewiesen (rechts). Zur Vereinfachung der Nachbarschaftssuche werden die Moleküle in verknüpfte Zellen einsortiert, deren Zumessung adaptiv auf Schwankungen der lokalen Dichte abgestimmt werden kann (links).

Abbildung 5. Starke Skalierung, d.h. Abnahme der Rechenzeit über der Anzahl paralleler Prozesse bei unveränderlichem Anwendungsszenario, für die MD-Simulation eines Flüssigkeitstropfens des LJTS-Fluids mit $N = 3\,700\,000$ Teilchen bei der reduzierten Temperatur $T^* = 0,95$ mit dem Simulationscode Is1. Die Parallelisierung erfolgt volumenbasiert durch Zuteilung gleich großer Teilvolumina (\circ) bzw. unter Einsatz eines Lastbalancierungsalgorithmus auf der Grundlage k -dimensionaler Bäume (\blacksquare). Die Simulationen wurden auf dem Rechencluster hermit am Höchstleistungsrechenzentrum Stuttgart durchgeführt.

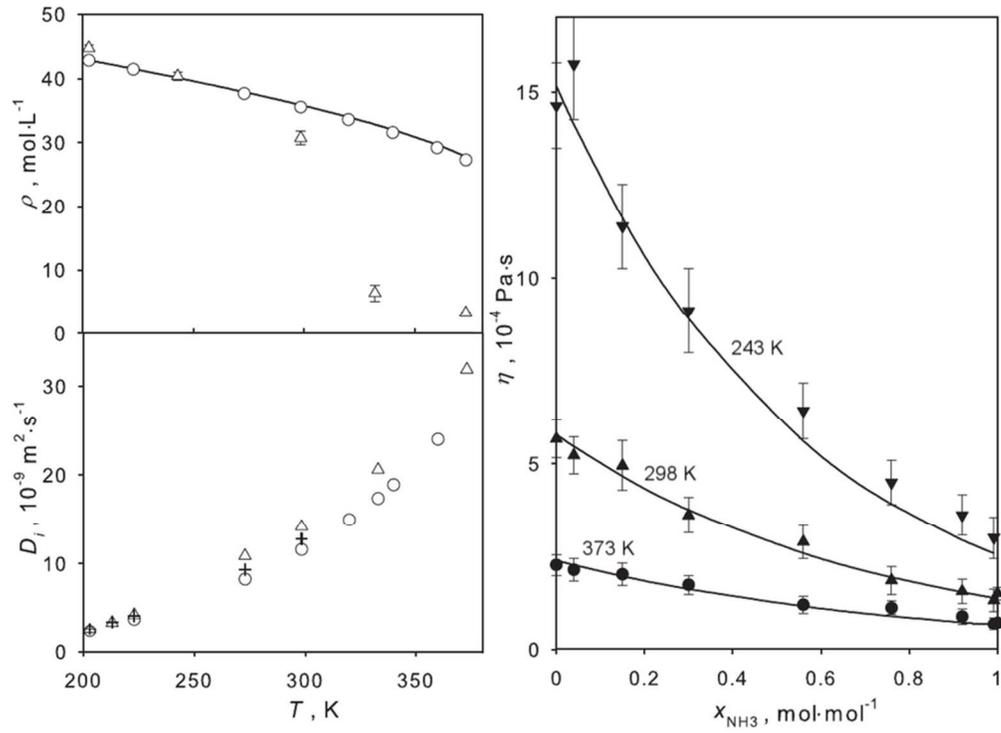
Abbildung 6. Dichteprofil eines LJTS-Flüssigkeitstropfens mit einem reduzierten Radius von $R^* = 1$ für ein System aus $N = 1500$ Fluidteilchen bei der reduzierten Temperatur $T^* = 0,8$ auf einer ebenfalls durch das LJTS-Potential modellierten planaren Festkörperoberfläche mit einer reduzierten Dichte von $\rho^* = 2,1$ und einer reduzierten Fluid-Wand-Wechselwirkungsenergie von $\zeta = 0,65$, vgl. Becker et al. [28]. Der durch eine kugelförmige Oberfläche (—) approximierter Kontaktwinkel beträgt in diesem Fall $\theta = 60^\circ \pm 2^\circ$.

Abbildung 7. MD-Simulation einer planaren Dampf-Flüssigkeits-Grenzfläche für das binäre Gemisch aus Sauerstoff (2CLJQ-Modell) und CO_2 (3CLJQ-Modell) bei $T = 253$ K und $p = 6,5$ MPa [20]. Oben: Visuelle Darstellung einer Konfiguration, wobei die dargestellten Kugeln den LJ-Wechselwirkungszentren entsprechen. Unten: Profil der partiellen Dichte der beiden Komponenten, wodurch die Anreicherung von Sauerstoff an der Grenzfläche erkennbar wird, vgl. Werth et al. [20].

Abbildung 8. Konfigurationen aus NEMD-Simulationen der von einem Druckgradienten getriebenen (Poiseuille-)Strömung von Wasser durch aus wenigen Graphenschichten zusammengesetzte nanoporöse Kohlenstoffmembranen.

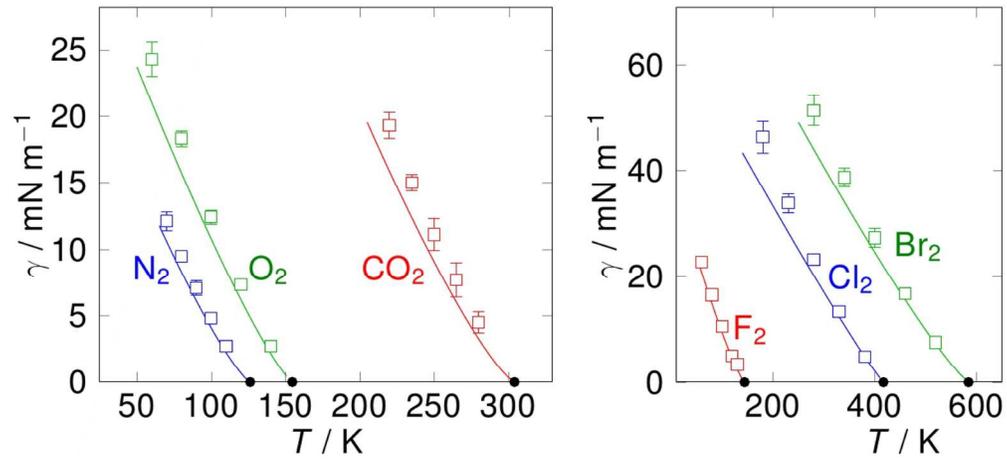


(siehe Worddokument, letzte Seite)
76x49mm (300 x 300 DPI)

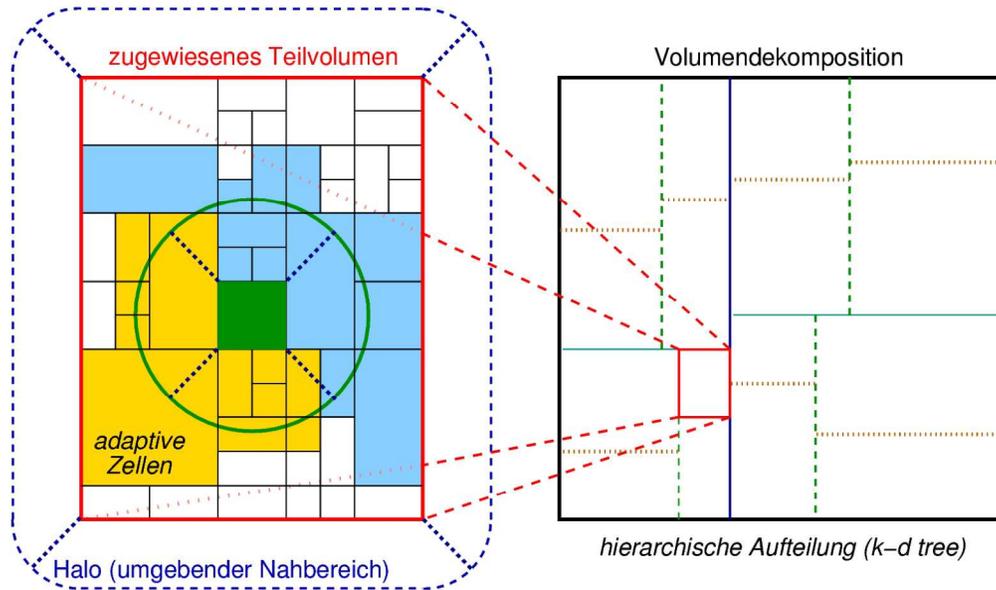


(siehe Worddokument, letzte Seite)
88x65mm (300 x 300 DPI)

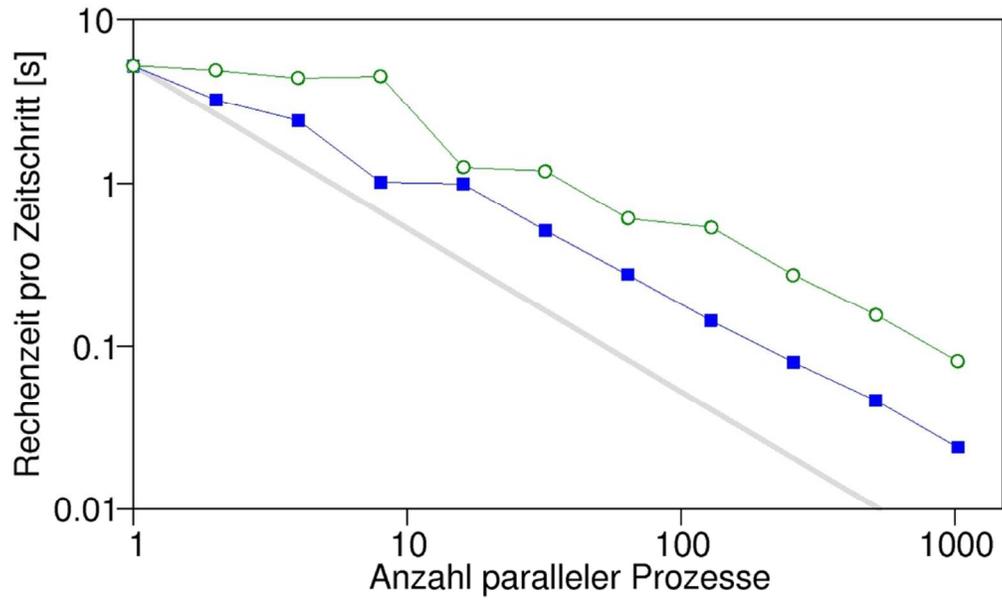
review



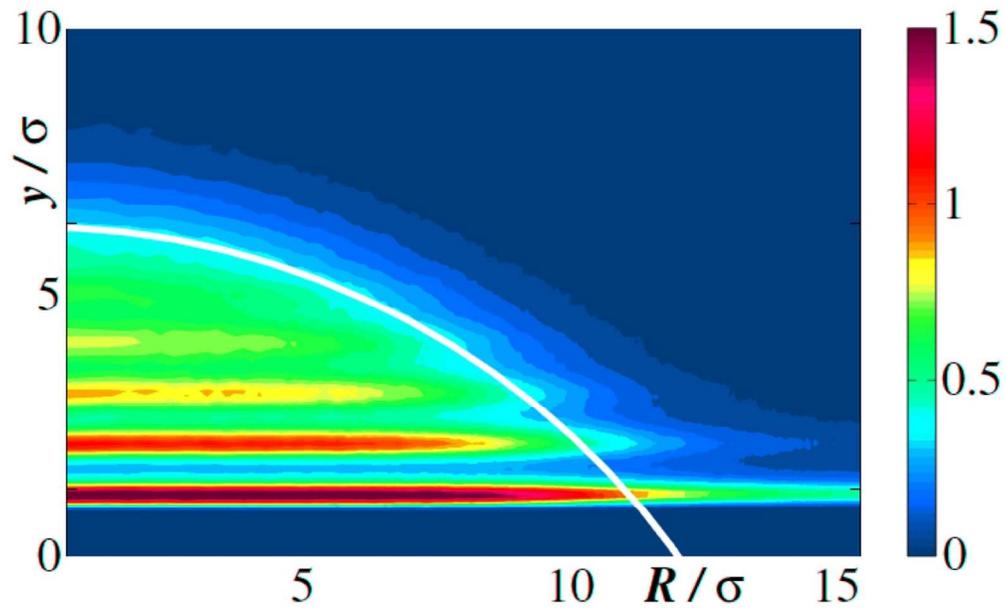
(siehe Worddokument, letzte Seite)
146x66mm (300 x 300 DPI)



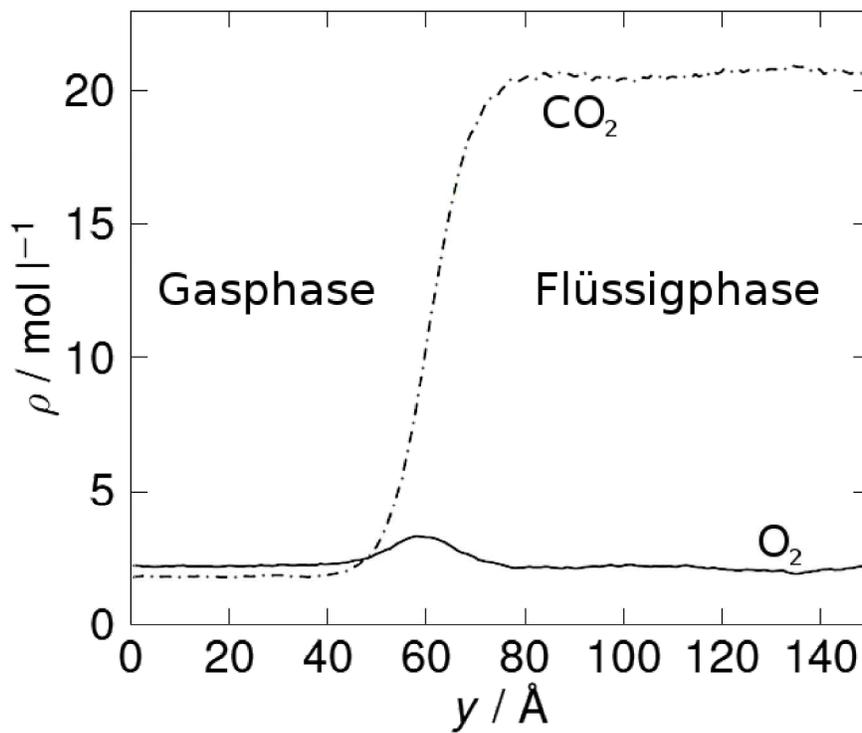
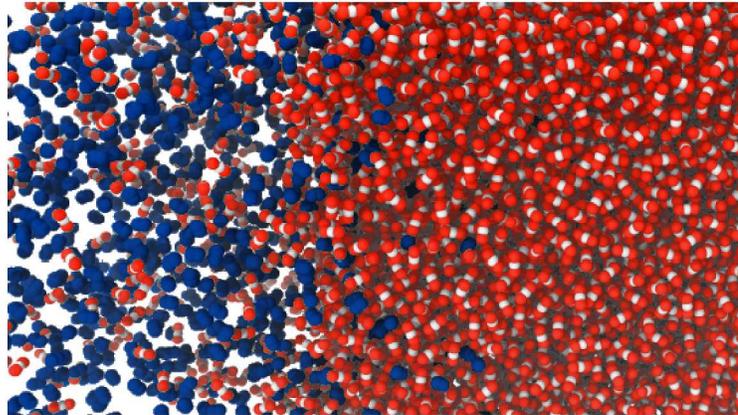
(siehe Worddokument, letzte Seite)
285x167mm (300 x 300 DPI)



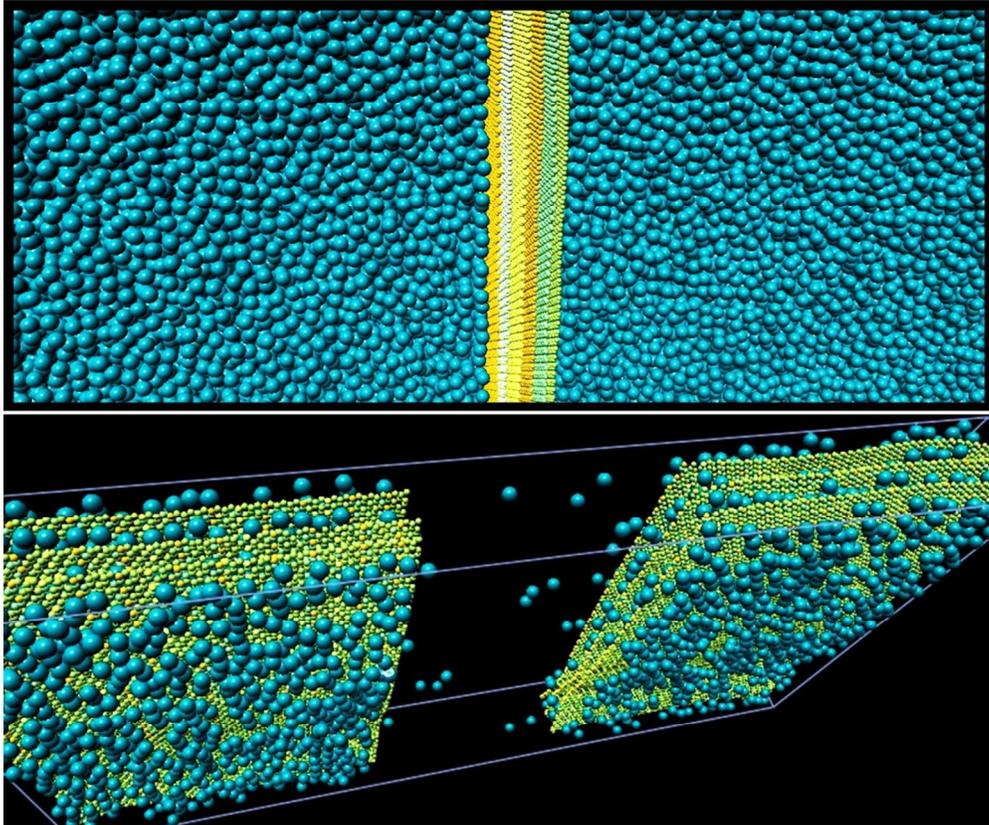
(siehe Worddokument, letzte Seite)
97x57mm (300 x 300 DPI)



(siehe Worddokument, letzte Seite)
117x71mm (300 x 300 DPI)



(siehe Worddokument, letzte Seite)
234x321mm (300 x 300 DPI)



(siehe Worddokument, letzte Seite)
100x83mm (300 x 300 DPI)

view