

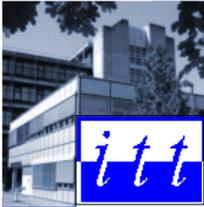


# Molekulardynamik im metastabilen $\mu$ VT-Ensemble



**ITT-Institutsseminar**

Martin Horsch  
29. Januar 2008



# Untersuchung von Nukleationsprozessen

## Indirekte Simulation:

Monte-Carlo-Simulation

Transition Path/Interface Sampling

Bestimmung der kritischen Größe

... durch eingesetzte Tropfen im Nichtgleichgewicht

... durch **eingesetzte Tropfen im Gleichgewicht**

## Direkte Simulation:

... des metastabilen Zustandspunkts bei geringer Übersättigung

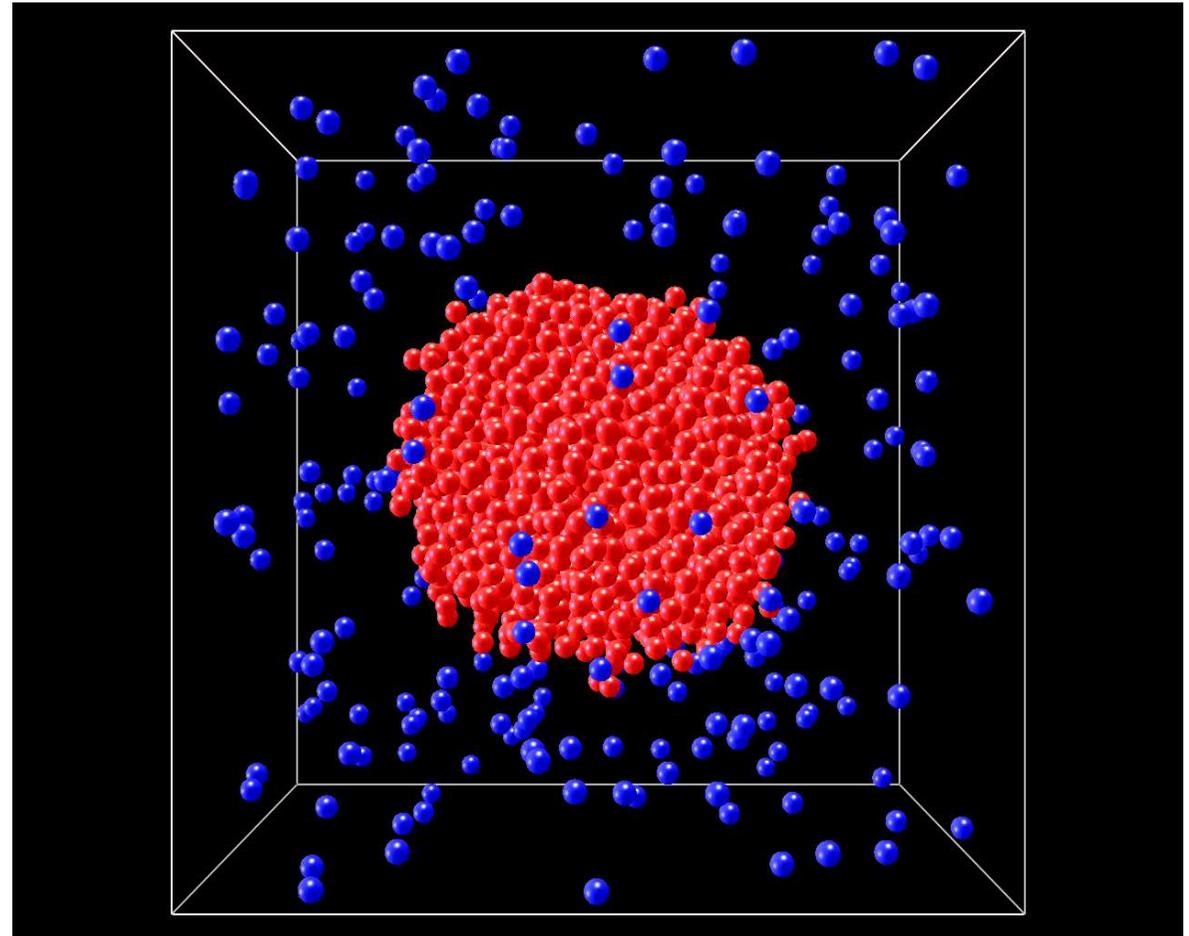
... der Nukleation bei hoher, schnell sinkender Übersättigung

... **des metastabilen Zustandspunkts bei hoher Übersättigung**

... **der Nukleation bei stabil hoher Übersättigung**

## Indirekte Gleichgewichtssimulation

- Getrennte Äquilibrierung beider Phasen
- Einsetzung eines kleinen Tropfens ( $100 < N < 10000$ ) in den Dampf
- Ein maßgeblicher Anteil der Stoffmenge befindet sich im Tropfen
- Vollständige Verdampfung des Tropfens ist unmöglich
- Gleichgewicht nach wenigen Nanosekunden



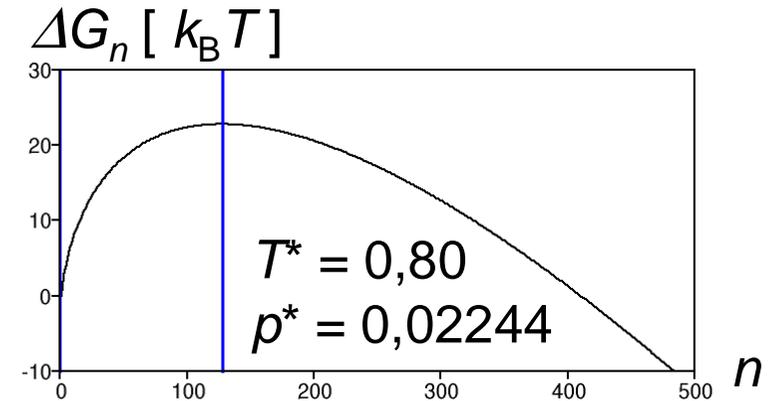
Lennard-Jones, stetig abgeschnitten bei  $2,5 \sigma$

# Größe des kritischen Nukleus

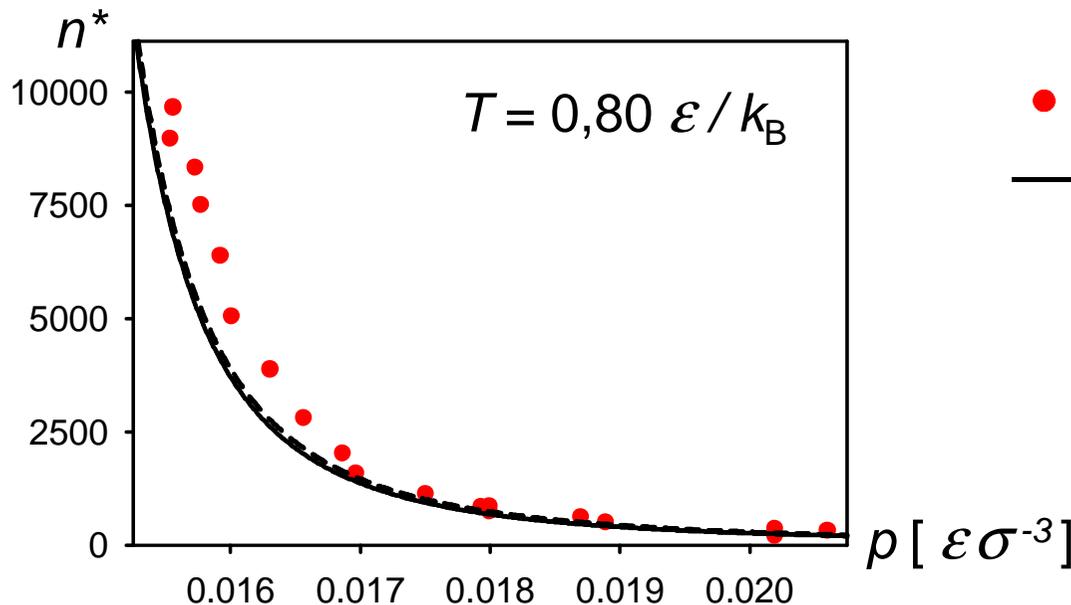
Freie Bildungsenthalpie eines Nukleus

$$G_n = n(\mu_\sigma - \mu) + \zeta_n$$

negativer Bulkbeitrag,  
positiver Oberflächenbeitrag



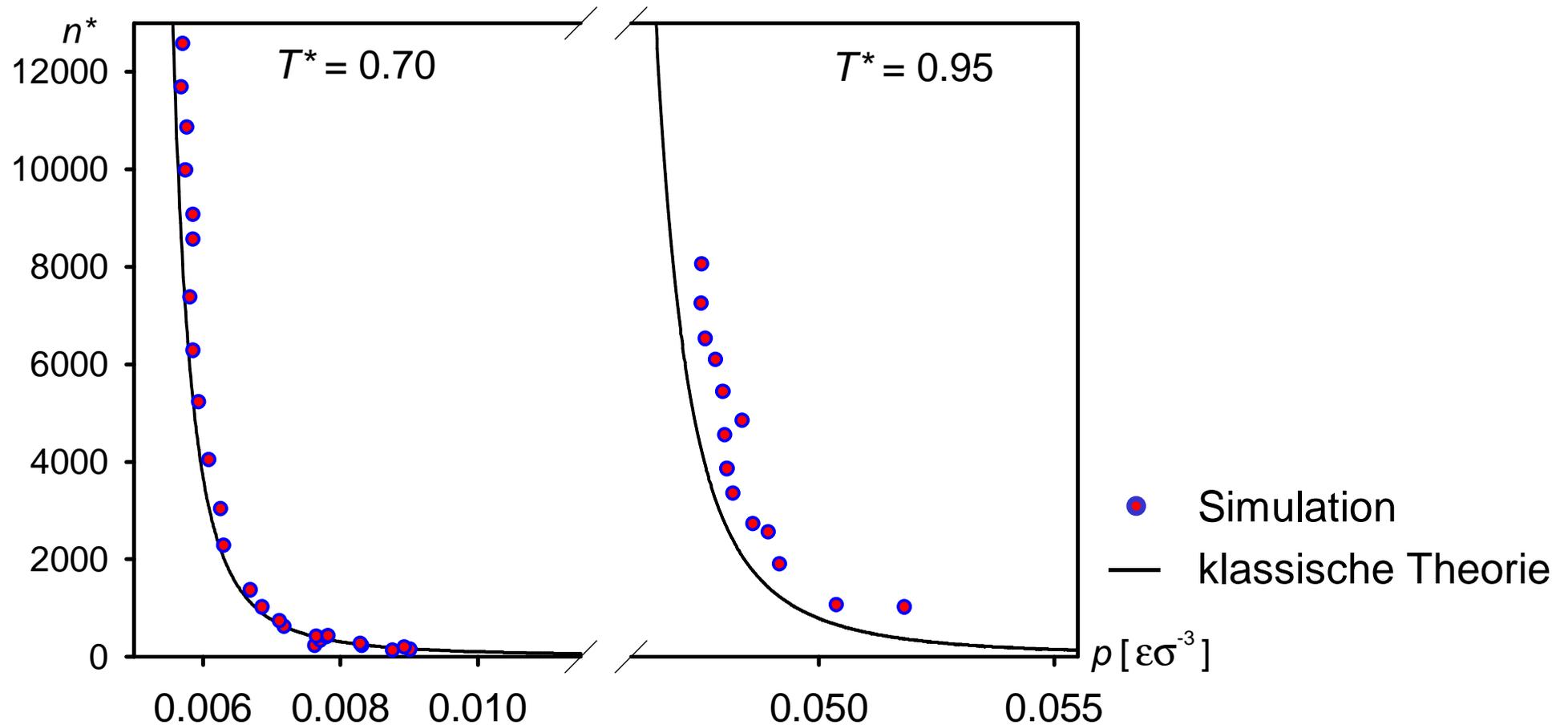
Tropfen im Gleichgewicht mit einem Dampf sind kritische Nuklei.



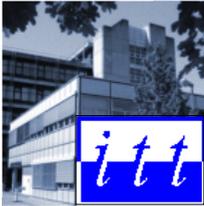
- Simulation
- klassische Nukleationstheorie:

$$n^* = \left( \frac{2\zeta_1}{3(\mu - \mu_\sigma)} \right)^3$$

## Kritischer Nukleus: Simulationsergebnisse

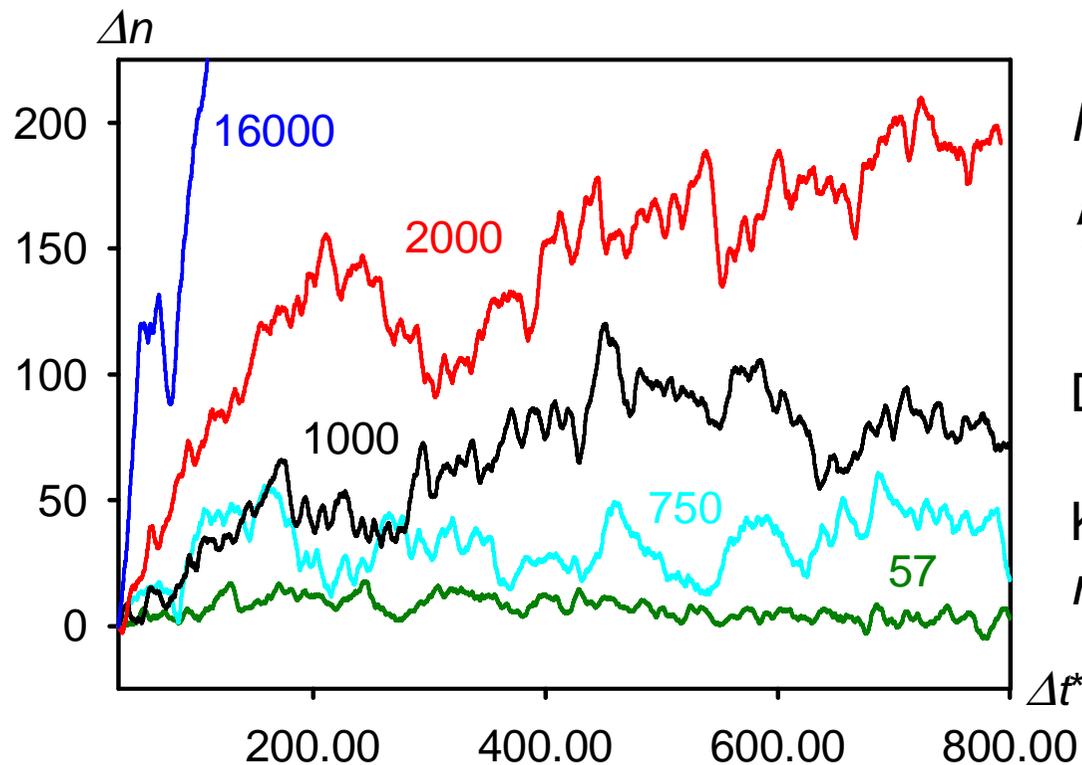


Die klassische Nukleationstheorie unterschätzt  $n^*$  vor allem für hohe  $T$ .



## Einsetzung eines Nukleus in ein großes System

Die Übersättigung des Dampfes ändert sich im Laufe der Simulation kaum.



$$N = 130000$$

$$\rho = 0,0268 / \sigma^3$$

$$T = 0,80 \varepsilon / k_B$$

Der Intervall entspricht 1 ns.

Klassische Nukleationstheorie:

$$n^* = 850$$

Verfolgung von Tropfen im Nichtgleichgewicht ist ein ineffektives Verfahren.



## Direkte Nukleationssimulation

- MD-Zeitschritt liegt in der Regel zwischen 2 und 5 fs
- Ein Intervall von 1 ns entspricht  $2 - 5 \cdot 10^5$  Zeitschritten
- Ein gesättigter Dampf mit einem Volumen von  $(0,1 \mu\text{m})^3$  enthält:  
81.000 Moleküle (Methan bei 114 K =  $0,6 T_{c, \text{CH}_4}$ )  
703.700 Moleküle ( $\text{CO}_2$  bei 253 K =  $0,83 T_{c, \text{CO}_2}$ )
- Eine Nukleationsrate kann nur bestimmt werden, wenn einige Nuklei, mindestens ca. 10, aufgetreten sind

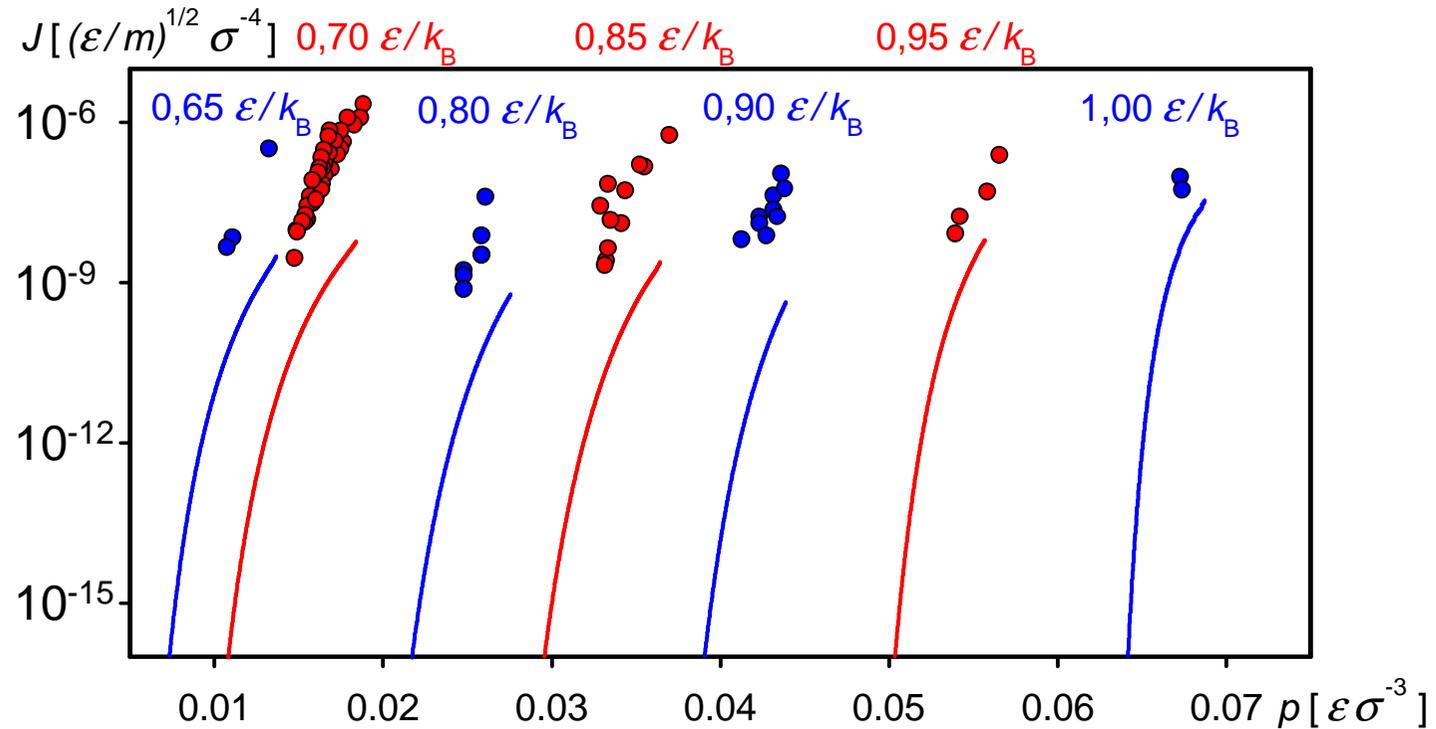
$$\begin{array}{l} \# \text{Nuklei} / (\text{Volumen } V \times \text{Zeit } \Delta t) = \text{Nukleationsrate } J \\ 10 / (10^{-21} \text{ m}^3 \times 10^{-9} \text{ s}) = 10^{31} / \text{m}^3\text{s} \end{array}$$

Molekulardynamik  
ab  $10^{31} / \text{m}^3\text{s}$



Experiment  
bis zu  $10^{23} / \text{m}^3\text{s}$

# Nukleationsrate



Klassische Nukleationstheorie:

$$J = \frac{pA^* \rho_{\text{mon}}^2}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k_B T}\right) Z \vartheta$$

- Simulation
- klassische Nukleationstheorie

## Auswertung der NVT-Simulationen

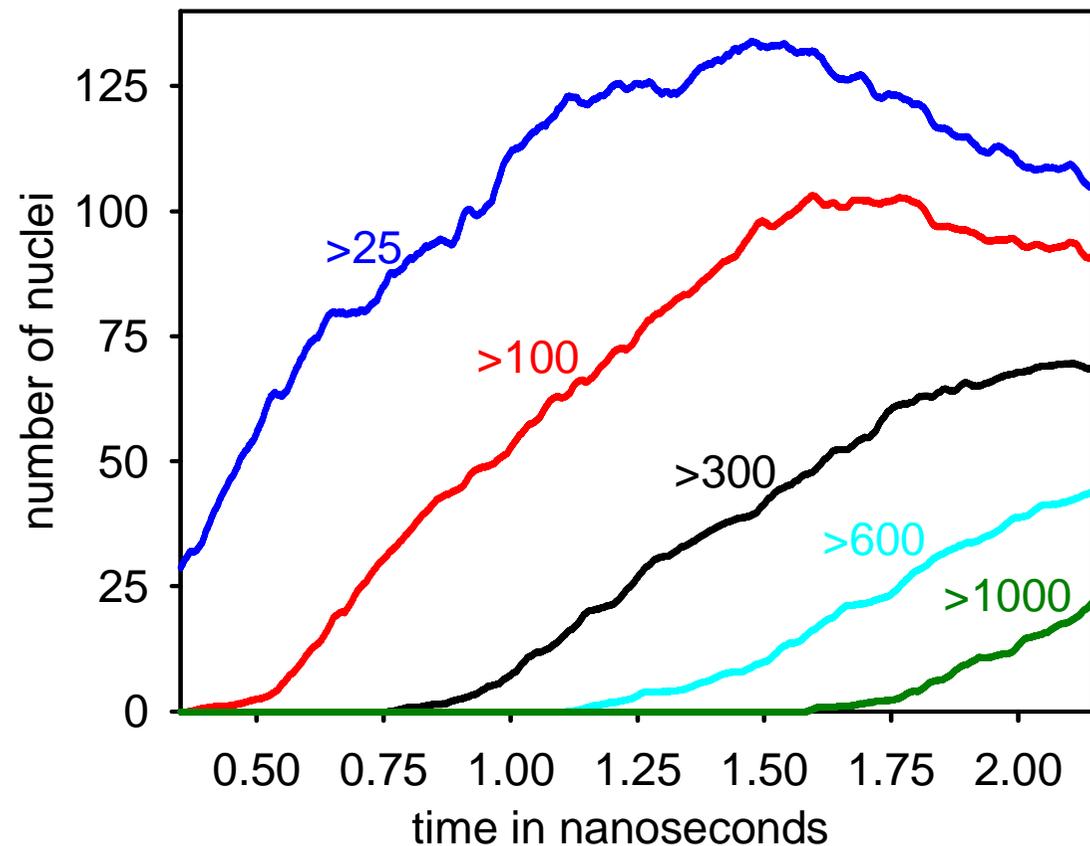
Nukleationsrate  $J_{\geq n}$  nach Yasuoka und Matsumoto (1998):

Anzahl entstehender Nuklei mit  $\geq n$  Molekülen pro Volumen und Zeit

Ansatz:

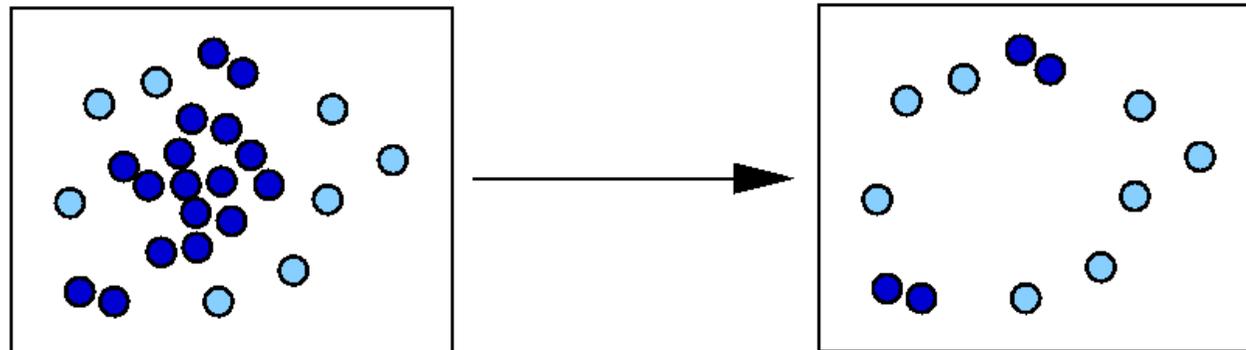
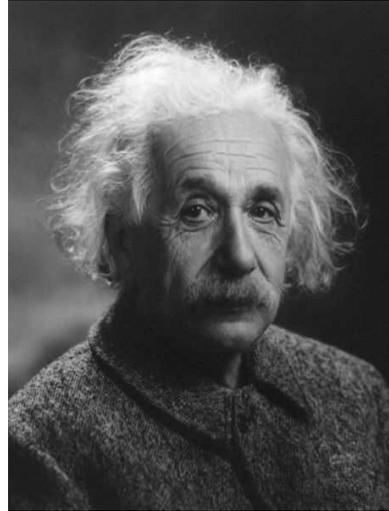
bestimme  $J_{\geq n}$   
für verschiedene  $n$

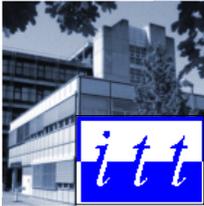
250.000 Methanmoleküle  
bei 130 K und 1.606 mol/l  
(Standard-LJ-Potential)





# Der szilárdsche Dämon





# Molekulardynamik im $\mu VT$ -Ensemble

Ziel: Simulation eines metastabilen Gleichgewichts

- Szilárdscher Dämon entfernt Moleküle aus dem System
- Ein anderer Mechanismus muss dem System Moleküle zuführen

Lösungsansatz: Simulation im  $\mu VT$ -Ensemble

- Einsetzung eines Teilchens an einer zufälligen Position

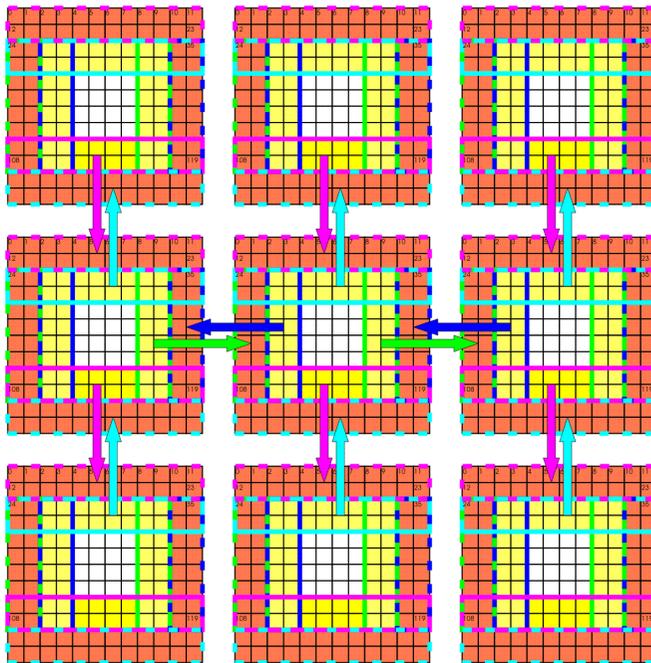
akzeptiere mit Wahrscheinlichkeit  $\min\left(1, \frac{V}{N+1} \exp\left(\frac{\mu - \Delta U}{kT}\right)\right)$

- Löschung eines zufälligen Teilchens

akzeptiere mit Wahrscheinlichkeit  $\min\left(1, \frac{N}{V} \exp\left(\frac{-\mu - \Delta U}{kT}\right)\right)$

Alle **X** Schritte jeweils **Y** Versuche

## MD-Simulation im $\mu$ VT-Ensemble



Spatial domain decomposition:

Identischer Zufallsgenerator  
für alle Prozesse

Interne räumliche Zerlegung in Bins:

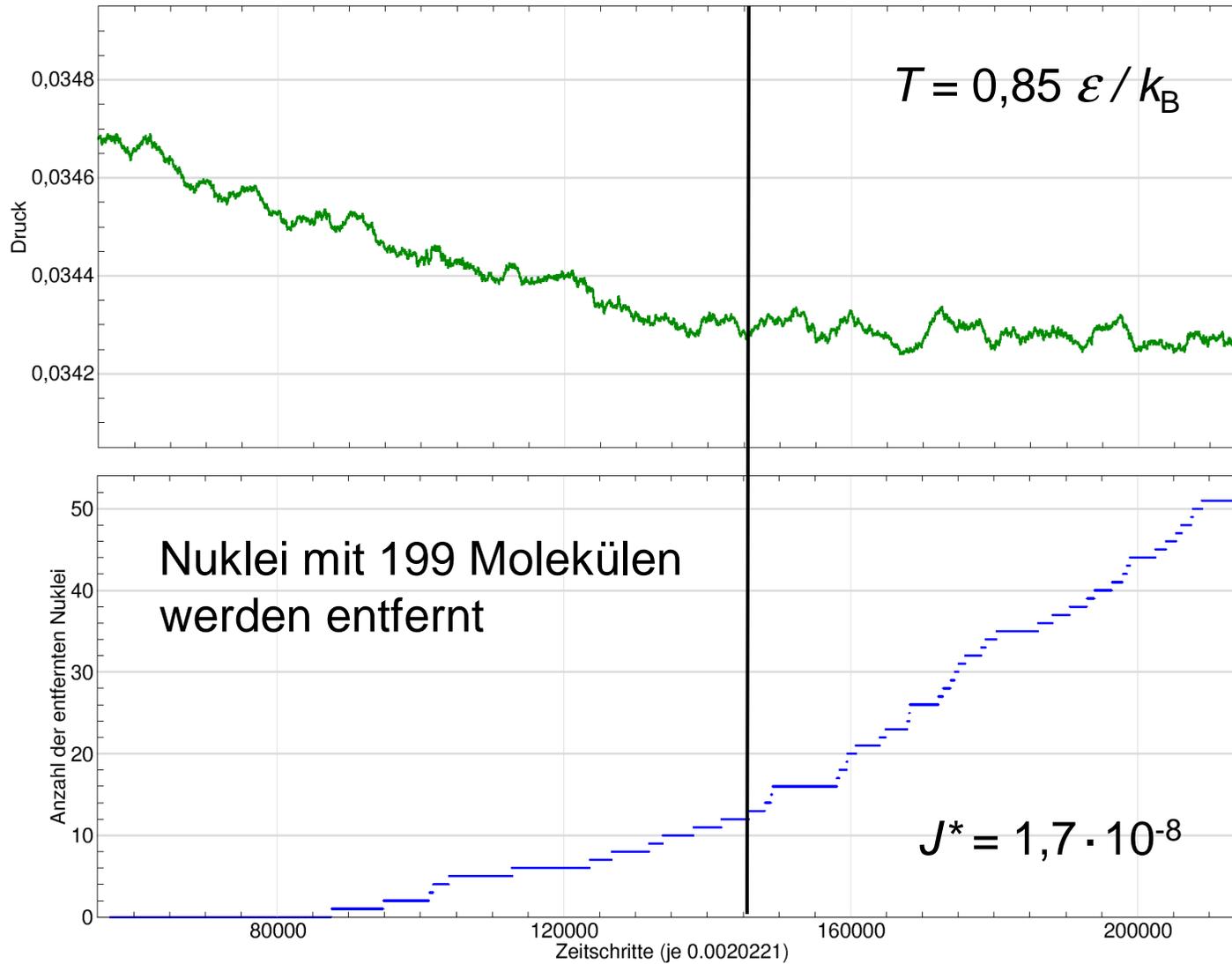
mögliche Nachbarn eines neuen  
Moleküls sind sofort bekannt

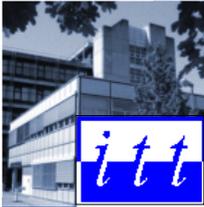
Bei der Wahl der Parameter zu berücksichtigen:

- Zufällige Einsetzung muss den Effekt des Dämons kompensieren
- Ungleichbehandlung des Dampfes und der Nuklei

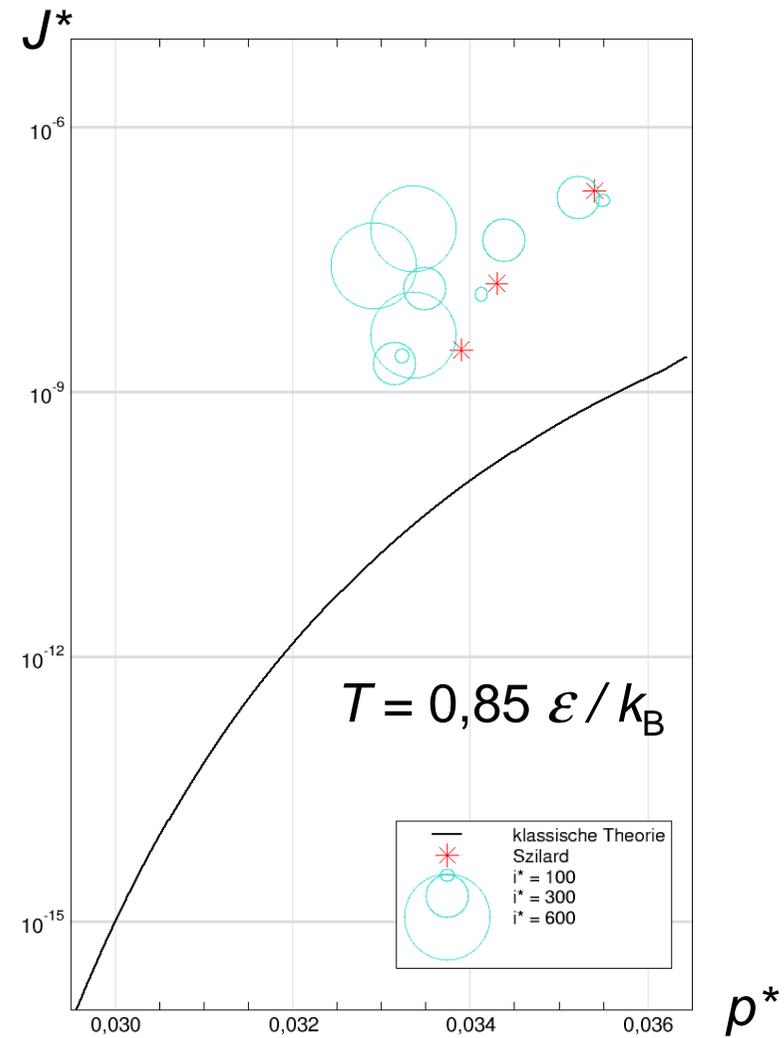
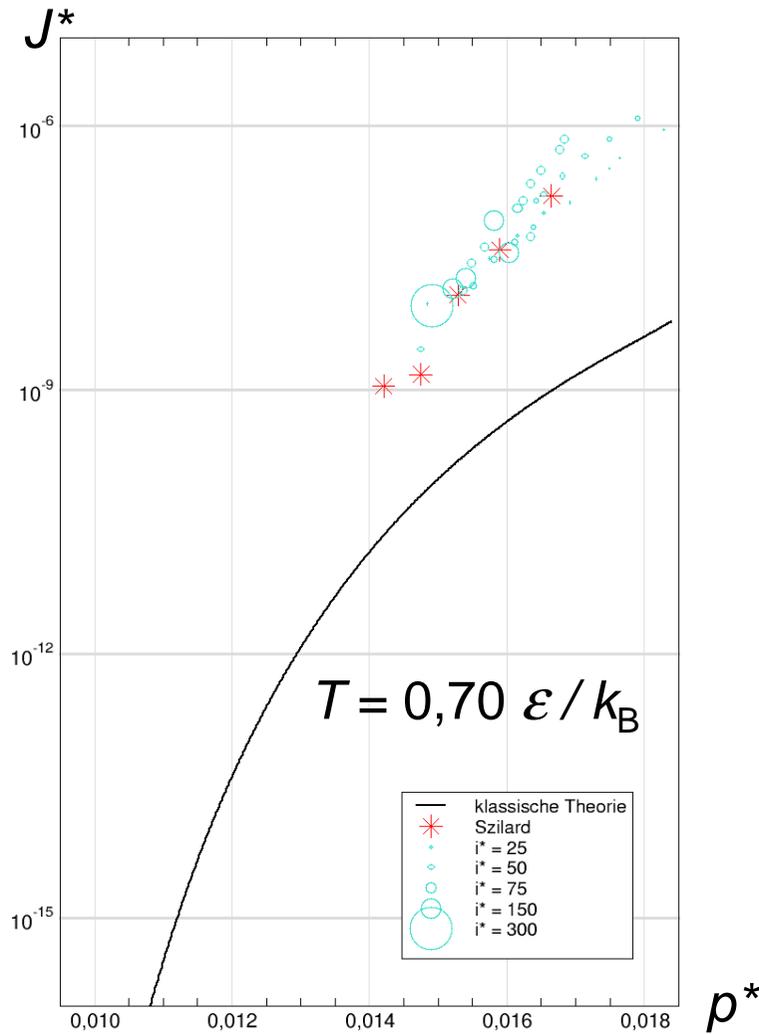


# Einstellung des metastabilen Gleichgewichts





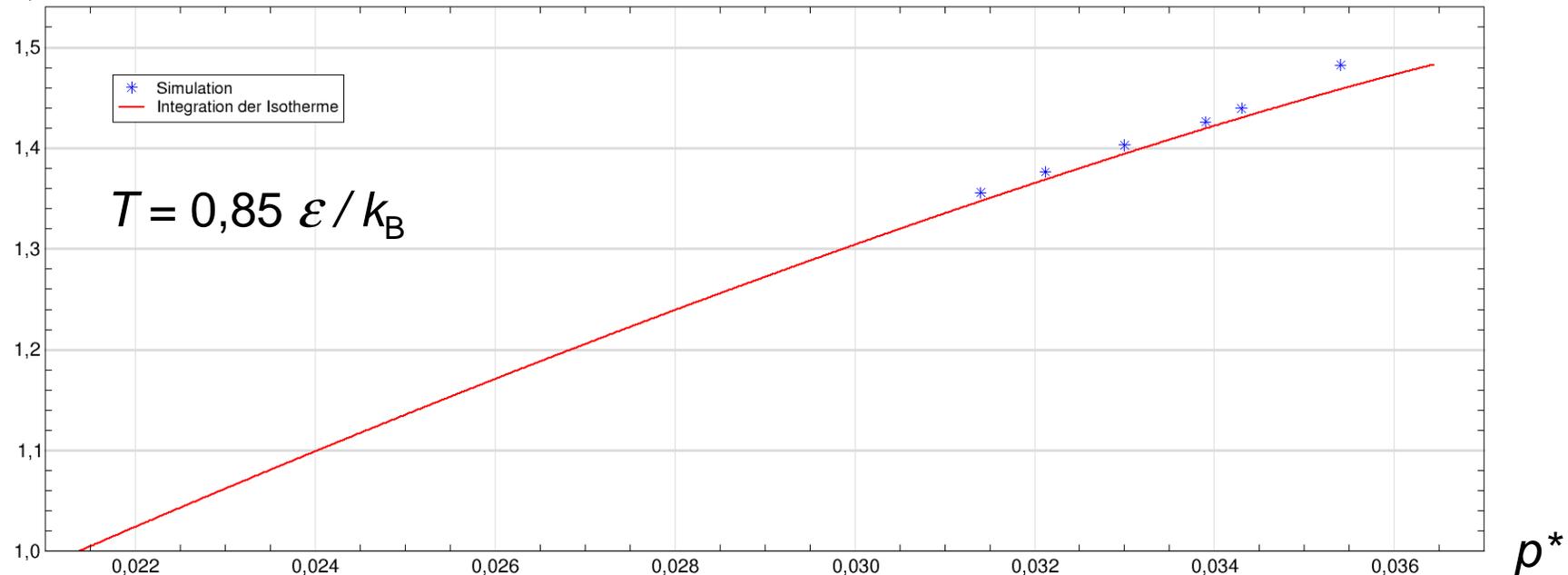
## Vergleich $\mu VT$ und $NVT$



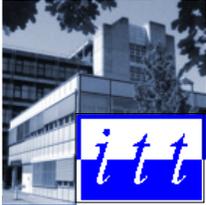
## Ziel: exaktes metastabiles Gleichgewicht

Entlang der metastabilen Isotherme gilt  $\mu - \mu_\sigma = \int_{p_\sigma}^p \frac{dp}{\rho(p,T)}$

$$S_\mu = \exp(\Delta\mu/k_B T)$$



Die Größe der vom szilárdschen Dämon eliminierten Nuklei sollte so gewählt werden, dass sich der korrekte metastabile Druck einstellt.



## Zusammenfassung

- Zur Bestimmung von Nukleationsraten ist es sinnvoll, möglichst große Systeme zu simulieren
- Im  $\mu$ VT-Ensemble mit einem szilárdschen Dämon können der metastabile Zustand und der Nukleationsvorgang gleichzeitig untersucht werden
- Die Größe des kritischen Nukleus und die Nukleationsrate wurden für 7 bzw. 6 Isothermen bestimmt
- Die Ergebnisse stimmen gut mit der klassischen Theorie überein