



# Molekulardynamische Simulation von mehrphasigen Strömungen realer Fluide in nanoskaligen Kanälen



Pforzheim

**Statusseminar des SFB 716**

Martin Horsch, Jadran Vrabec und Hans Hasse

9. September 2008

## Simulation nanoskaliger Kanäle: Projektziele

- durch gleichförmige Beschleunigung gesteuerte Strömungen
- molekulare Simulation nanoskaliger Kanäle
  - Simulation großer Systeme erforderlich
  - in erster Förderperiode charakteristische Längen bis zu 100 nm
- mehrphasige Fluide in Kanälen aus Kohlenstoff/Silizium
  - Untersuchung der Koexistenz fluider Phasen
  - Implementierung eines geeigneten Festkörpermodells
  - Untersuchung der Fluid-Wand-Wechselwirkung

## Stand der Technik

### Kanaldurchmesser / Systemgröße

Vishnyakov <i>et al.</i> <i>Langmuir</i> 15: 8736	1999	$L \leq 1,5 \text{ nm}$	
Werder <i>et al.</i> <i>Nano Lett.</i> 1: 697	2001	$L \leq 7,5 \text{ nm}$	
Sokhan <i>et al.</i> <i>J. Chem. Phys.</i> 117: 8531	2002	$L \leq 2,8 \text{ nm}$	$N_{\text{Wand}} = 2000$
Cui und Cochran <i>Mol. Sim.</i> 30: 259	2004	$L \leq 200 \text{ nm}$ ( $\rho_{\text{Ionen}} \leq 0,02 \text{ mol/l}$ )	
Dimitrov <i>et al.</i> <i>PRL</i> 99: 054501	2007	$L \leq 20 \sigma_{\text{LJ}} \equiv 6 \text{ nm}$	$N_{\text{Fluid}} = 25000$
Projekte D.1 und A.1	2008	$L \leq 150 \text{ nm}$	$N$ bis zu 4,8 Mio.

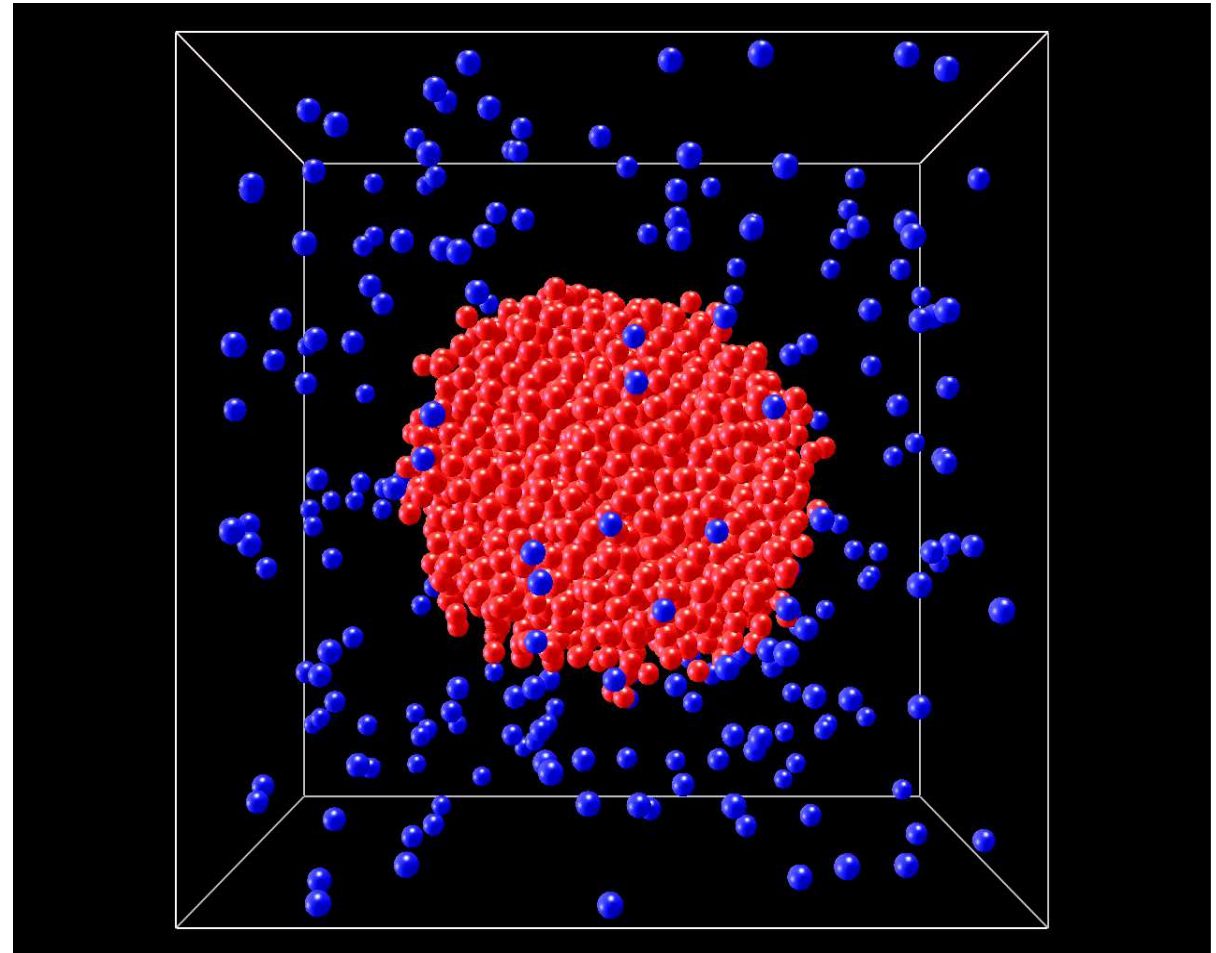


## Stand der Technik

		Fluid	Wand	Fluid-Wand
Vishnyakov <i>et al.</i> <i>Langmuir</i> 15: 8736	1999	3CLJQ (CO <sub>2</sub> )	starr	Steele (10-4-3)
Werder <i>et al.</i> <i>Nano Lett.</i> 1: 697	2001	SPC (Wasser)	Walther <i>et al.</i> (Kohlenstoff)	LJ
Sokhan <i>et al.</i> <i>J. Chem. Phys.</i> 117: 8531	2002	LJ	Tersoff-Brenner (Kohlenstoff)	LJ
Liu und Wang <i>Phys. Rev. B</i> 72: 085420	2005	SPC (Wasser)	starr	LJ
Dimitrov <i>et al.</i> <i>PRL</i> 99: 054501	2007	LJTS (LJTS $\equiv$ LJ stetig abgeschnitten bei $r_{ij} = 2,5\sigma$ )	LJTS, elastisch	LJTS
Projekte D.1 und A.1	2008	LJTS	Tersoff (alternativ: Federn)	LJTS

## Mehrphasiges System im Gleichgewicht: Simulation

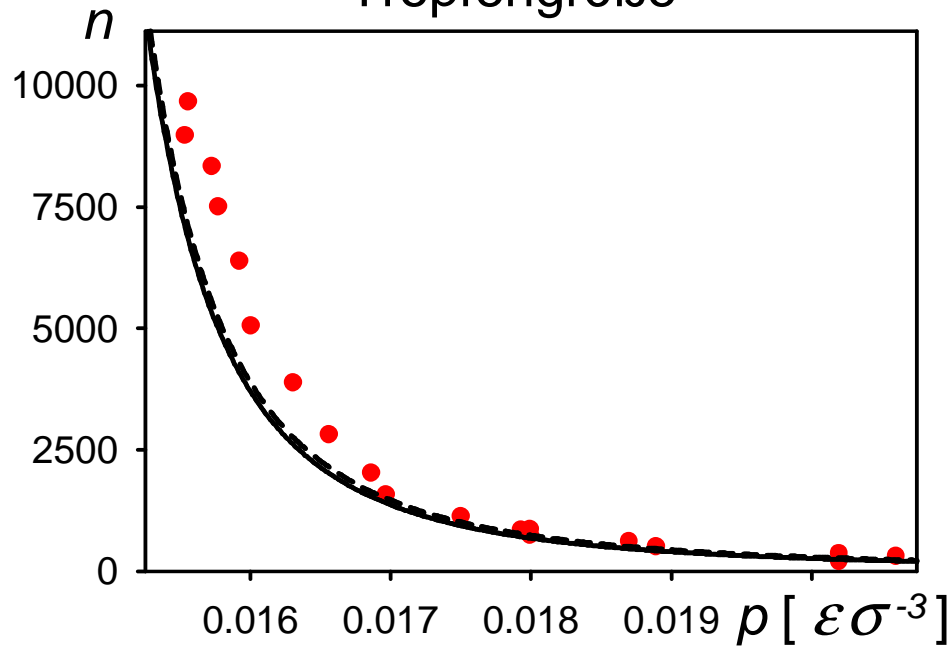
- Getrennte Äquilibration beider Phasen
- Einsetzung eines kleinen Tropfens ( $100 < N < 10000$ ) in den Dampf
- Ein maßgeblicher Anteil der Stoffmenge befindet sich im Tropfen
- Vollständige Verdampfung des Tropfens ist unmöglich
- Gleichgewicht nach wenigen Nanosekunden



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

# Mehrphasiges System im Gleichgewicht: Auswertung

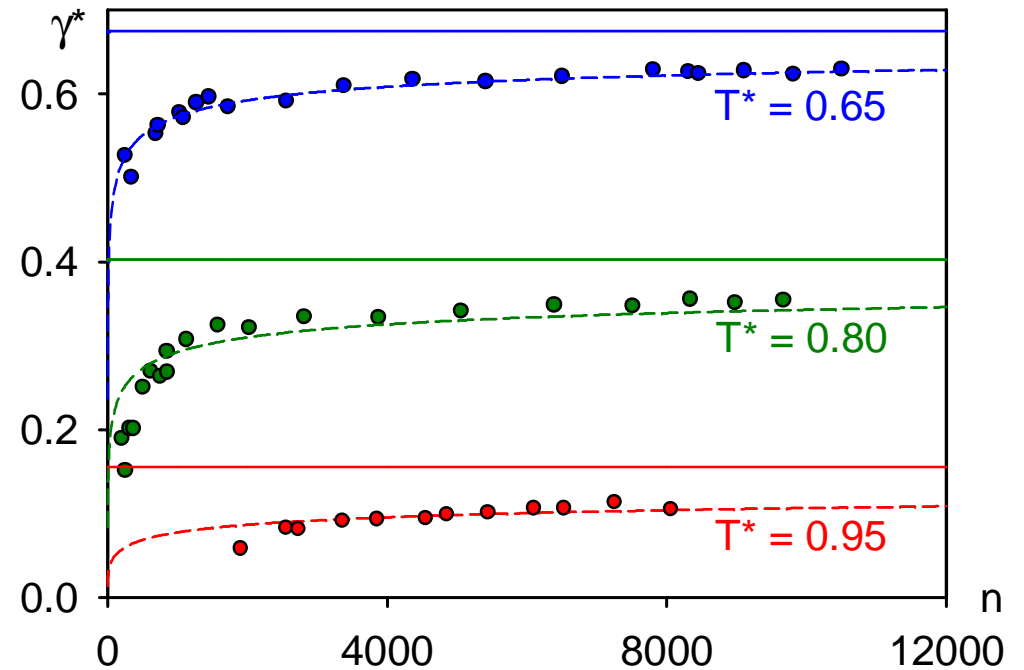
Tropfengröße



- Simulation
- klassische Nukleationstheorie

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

Oberflächenspannung



- Simulation
- planar
- - Korrelation

Tolman (1949): 
$$\gamma_n = \frac{\gamma_\infty}{1 + 2\delta_{T_0}/R}$$

## Simulation der Wand

**Mehrkörperpotential** in der *Form* eines Paarpotentials:

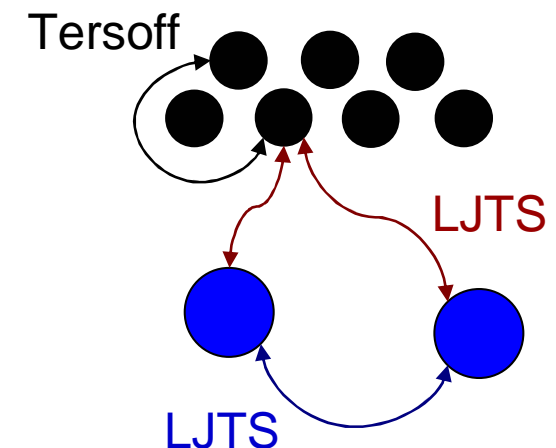
$$u_{ij} = c(r_{ij}) \cdot (Ae^{-\lambda r_{ij}} - b_{ij}Be^{-\mu r_{ij}})$$

Stetige **Ausblendung** im Intervall  $R \leq r_{ij} \leq S$  durch den Cutoffterm:

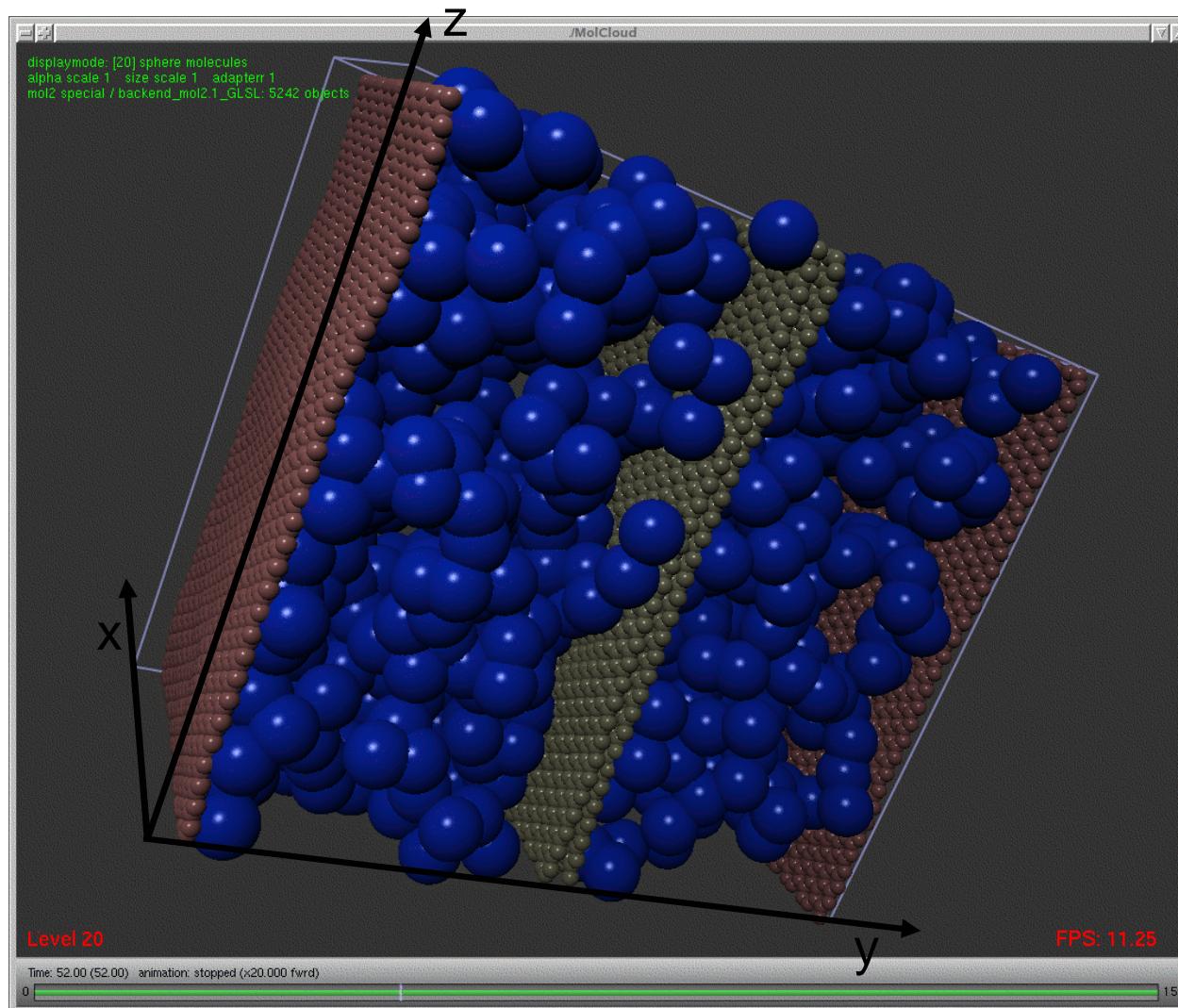
$$c(r_{ij}) = \frac{1}{2} \left( 1 + \cos \left( \frac{\pi(r_{ij} - R)}{S - R} \right) \right) \approx \left( \frac{S - r_{ij}}{S - R} \right)^2 \cdot \left( 3 - \frac{2(S - r_{ij})}{S - R} \right)$$

... für Kohlenstoff ist  $R = 1,8 \text{ \AA}$  und  $S = 2,1 \text{ \AA}$ .

Der **Attraktionskoeffizient**  $b_{ij}$   
berücksichtigt die Bindungswinkel  $\theta_{ijk}$  zu  
benachbarten Zentren  $k$ .



# Strömung von Methan zwischen Graphitplatten



Poiseuilleströmung:

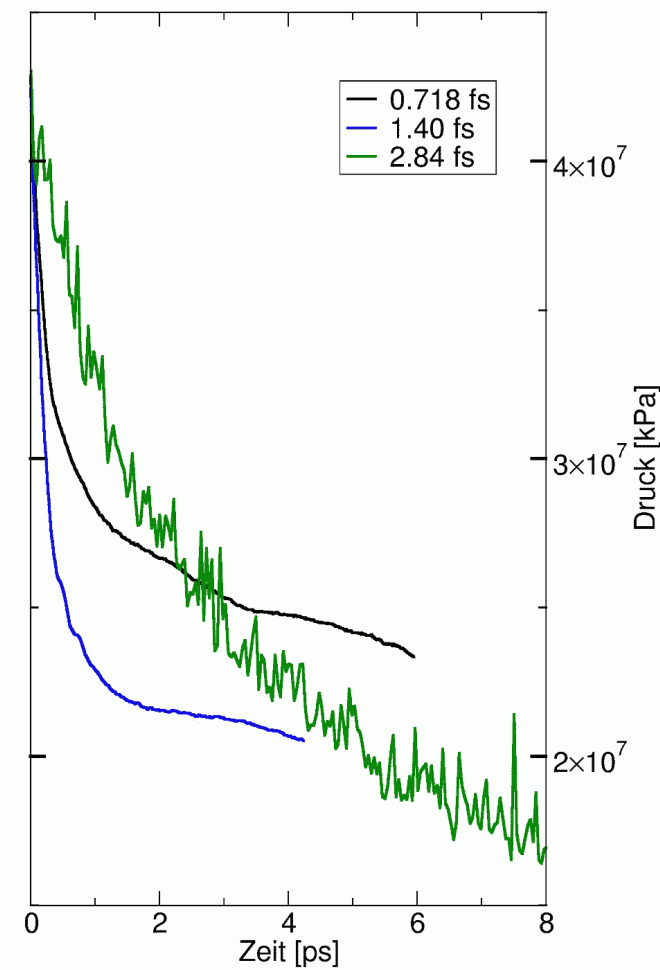
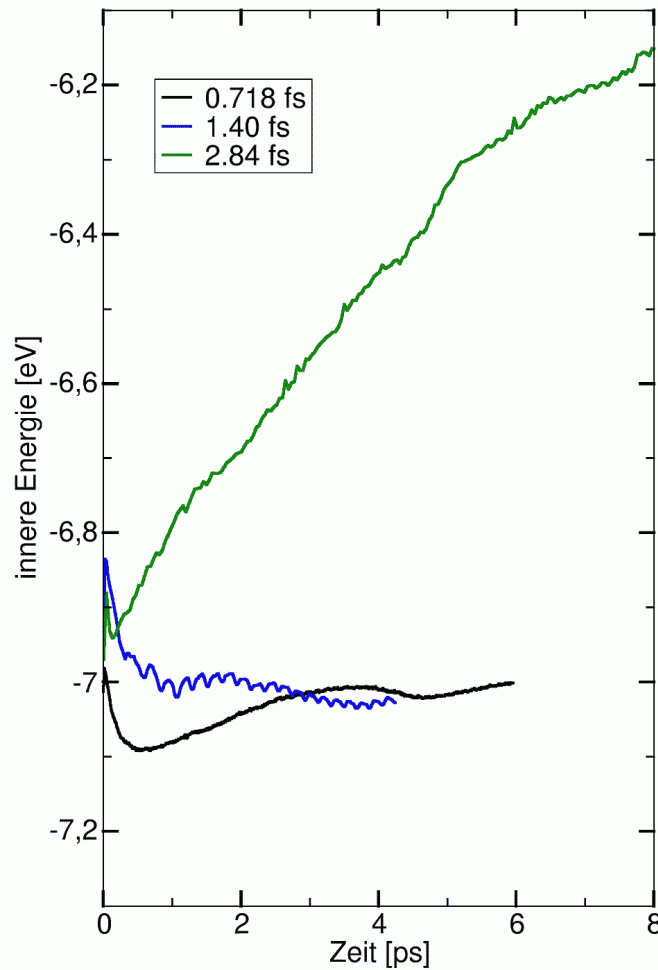
Beschleunigung des  
Fluids in z-Richtung

Couetteströmung:

Beschleunigung  
einer der Platten in  
z-Richtung



## Integrationszeitschritt

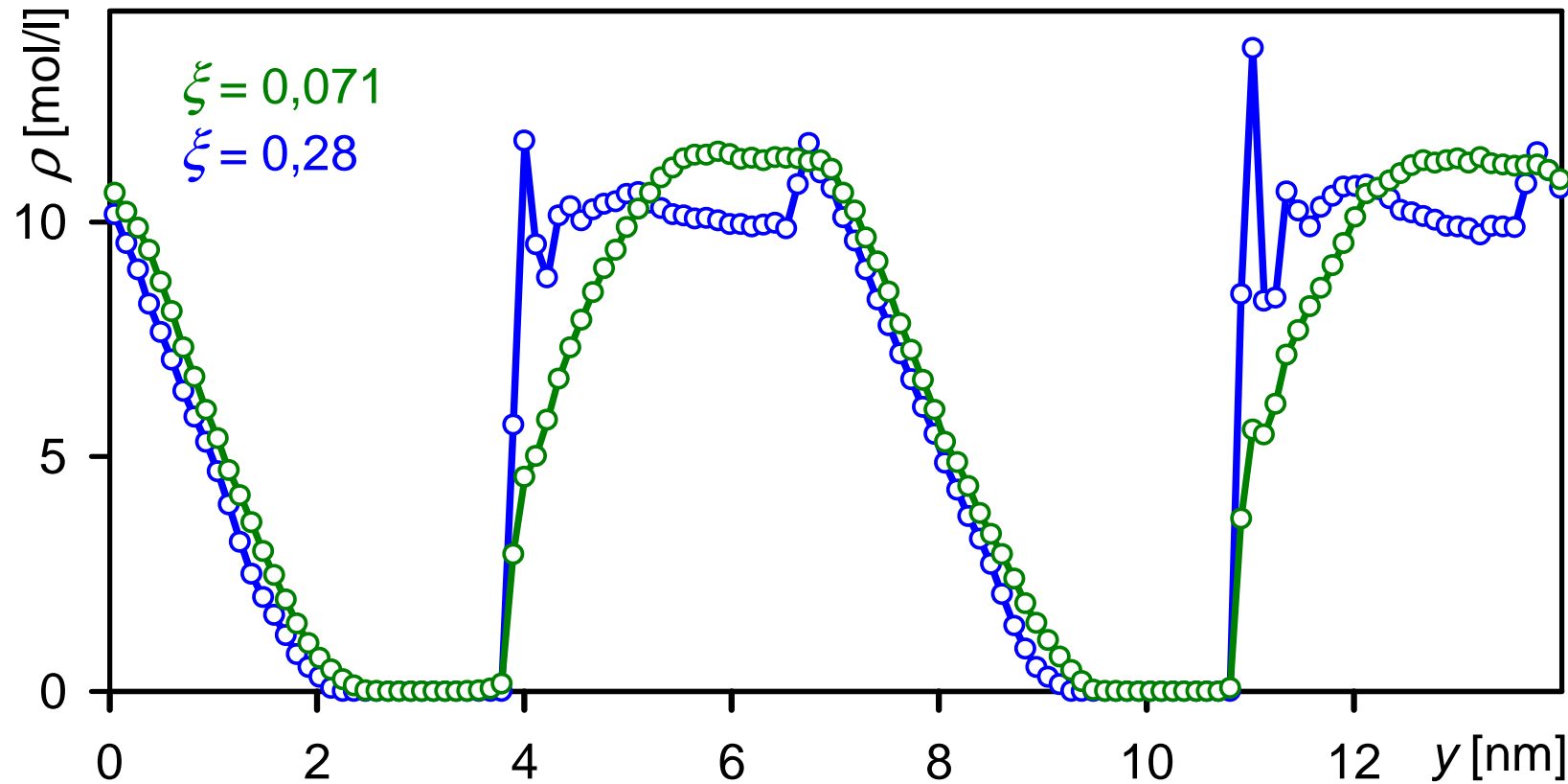


Der Zeitschritt muss auf  $\sim 1$  fs reduziert werden.

# Fluid-Wand-Wechselwirkung

Lennard-Jones-Energieparameter:  $\mathcal{E}_{FW} = \xi \cdot \mathcal{E}_{FF}$

Methan (LJTS),  $T = 350$  K,  $\rho = 10$  mol/l

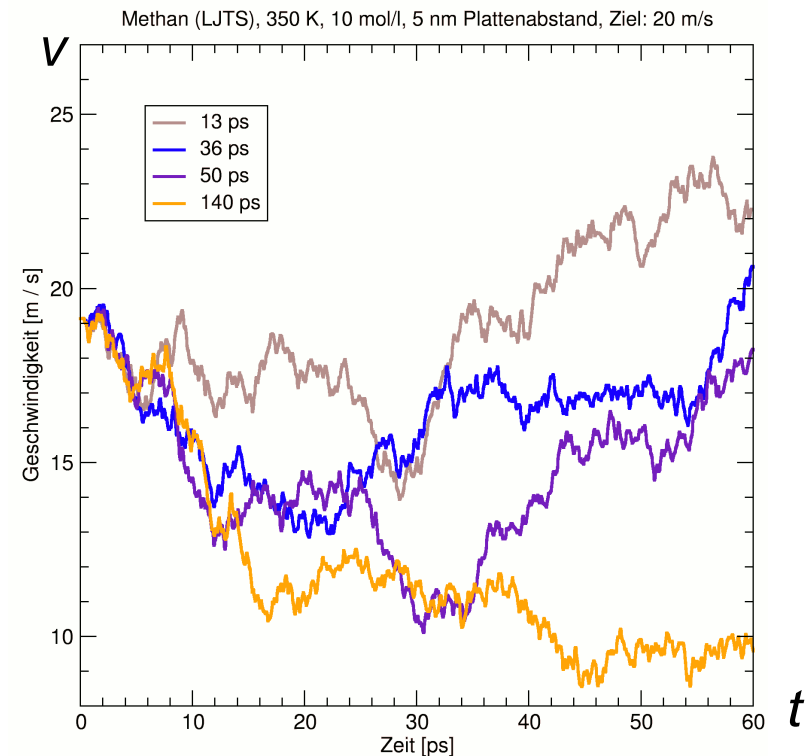
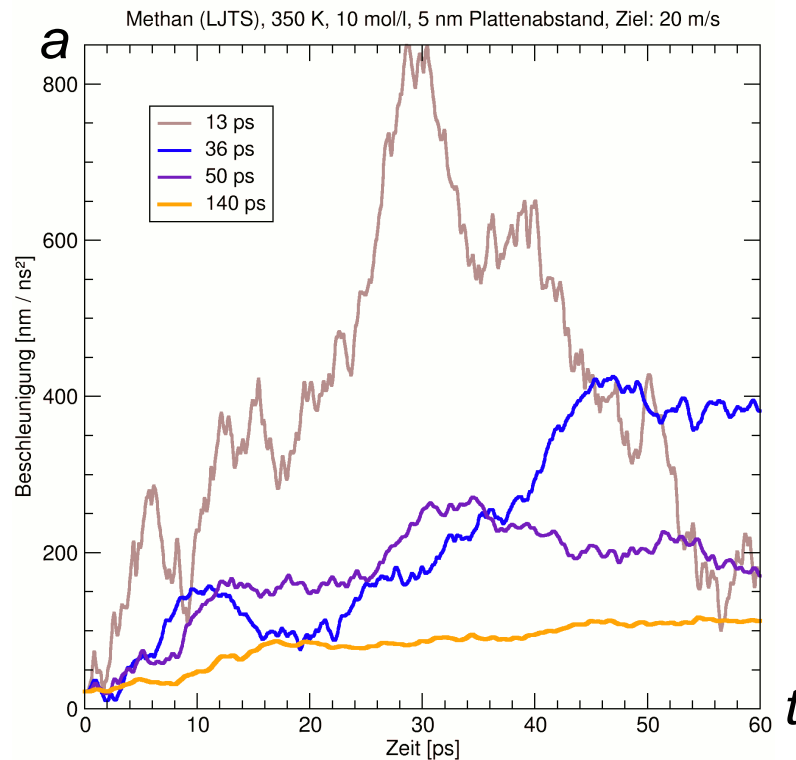




# Implementierung der Strömungssimulation

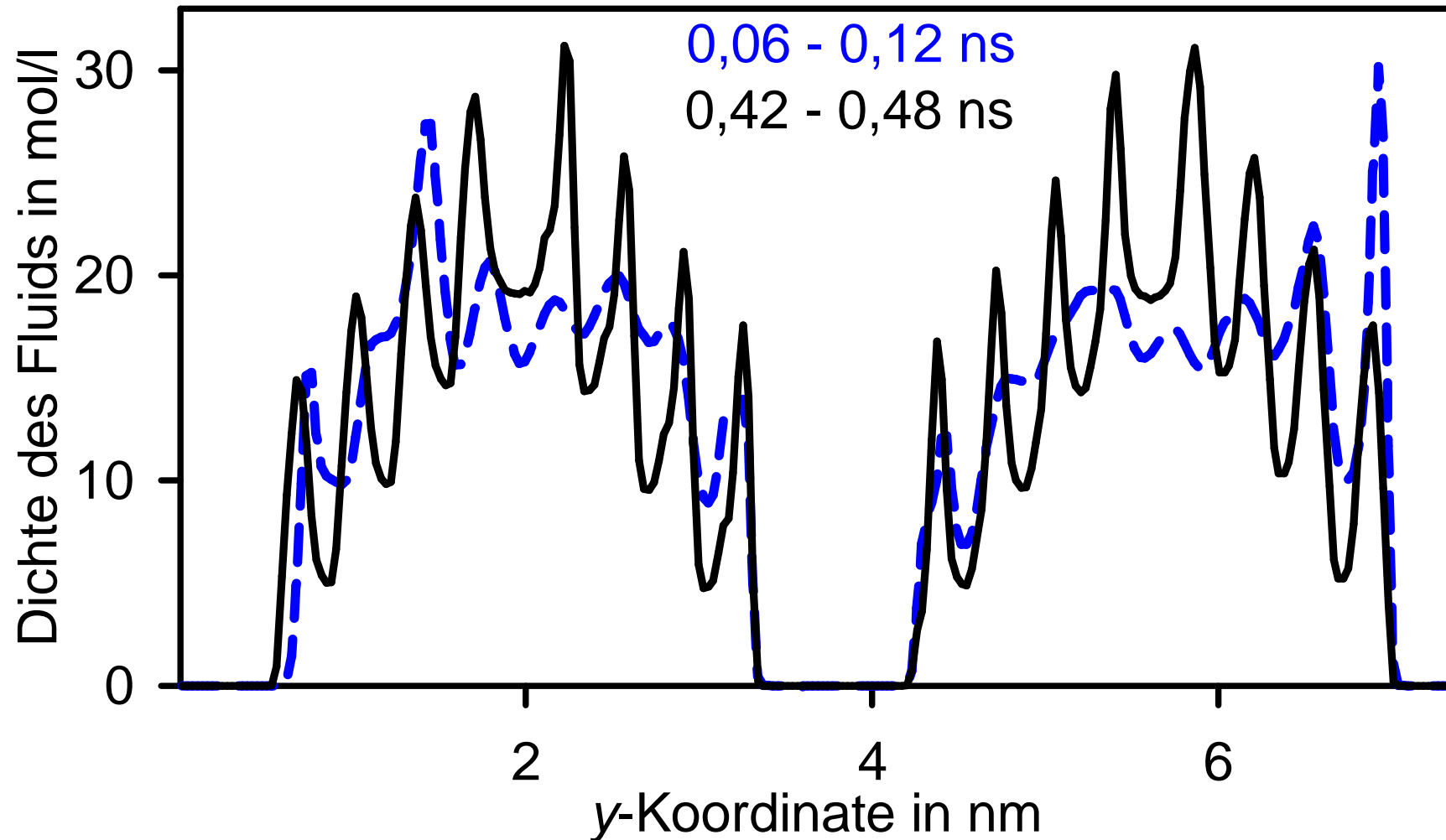
Ziel: Geschwindigkeit  $\vec{v}_{\text{Ziel}}$  bei möglichst stabiler Beschleunigung  $\vec{a}$

Anpassung der Beschleunigung:  $\dot{a} = v_{\text{Ziel}} - v - \tau \dot{v}$  (PI-Regler)



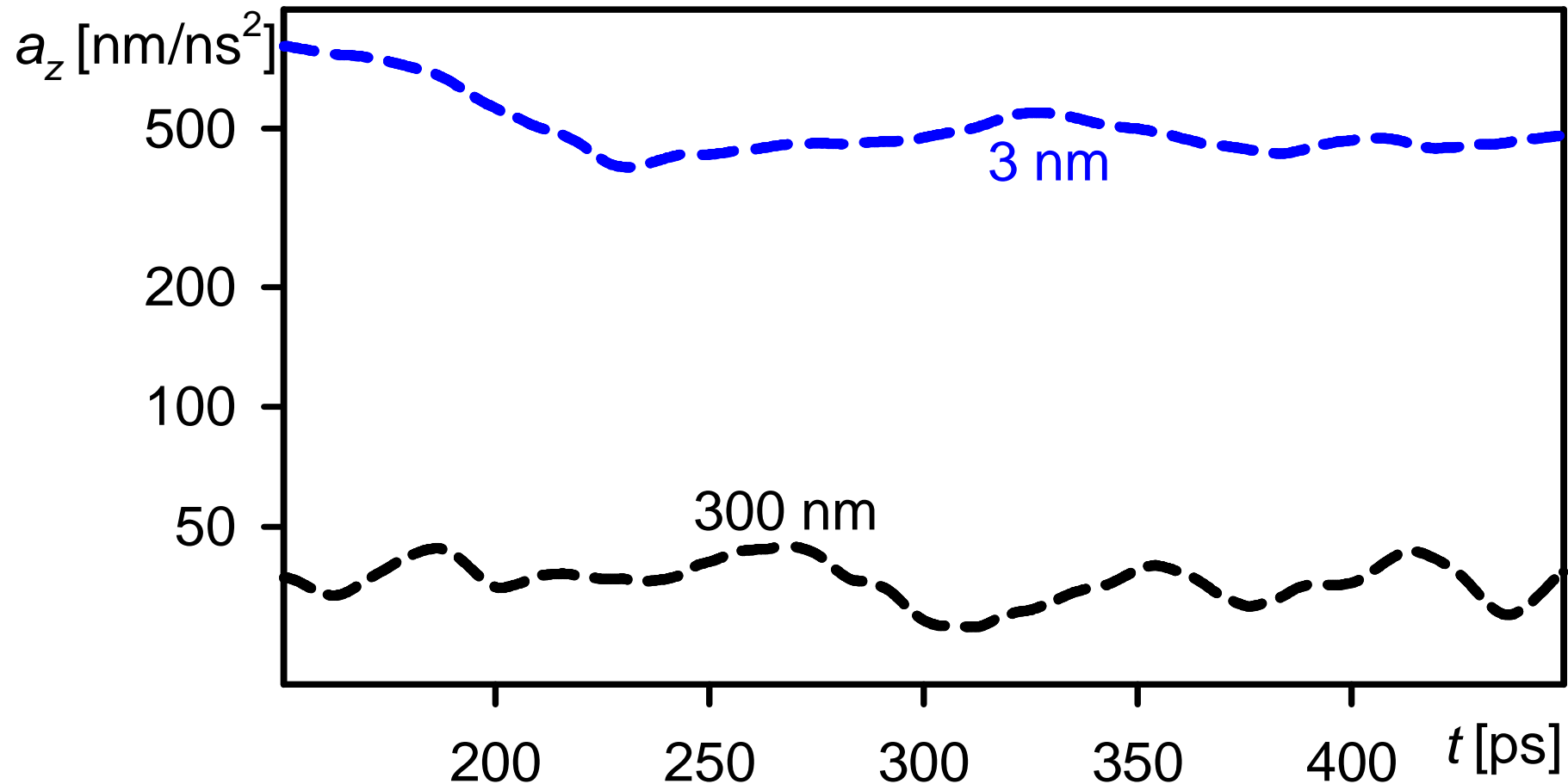
## Dichteprofil: flüssiges Methan in einem engen Kanal

$T = 175 \text{ K}$ ;  $\rho = 18,4 \text{ mol/l}$ ;  $L = 3 \text{ nm}$ ;  $\xi = 0,353$



## Poiseuilleströmung von flüssigem Methan

$$T = 175 \text{ K}; \rho = 18,4 \text{ mol/l}; v_{\text{Ziel}} = 40 \text{ m/s}; \xi = 0,353$$



# Detektierung von Phasengrenzflächen

Clusterkriterien für das LJTS-Fluid (analog für CO<sub>2</sub>):

⇒ Stillinger (1963)

Molekül  $i$  hat einen Nachbarn  $j$  mit  $r_{ij} \leq 1,5\sigma$

⇒ Rein ten Wolde und Frenkel (1998)

Molekül  $i$  hat vier Nachbarn mit  $r_{ij} \leq 1,5\sigma$

⇒ arithmetisches Mittel

Kugel um Molekül  $i$  und zwei Nachbarn mit  $\rho \geq \frac{\rho' + \rho''}{2}$

⇒ geometrisches Mittel

Kugel um Molekül  $i$  und zwei Nachbarn mit  $\rho \geq \sqrt{\rho' \rho''}$

⇒ Kible (2008)

Stillinger-, Zusammenhangs-, und Energiekriterium

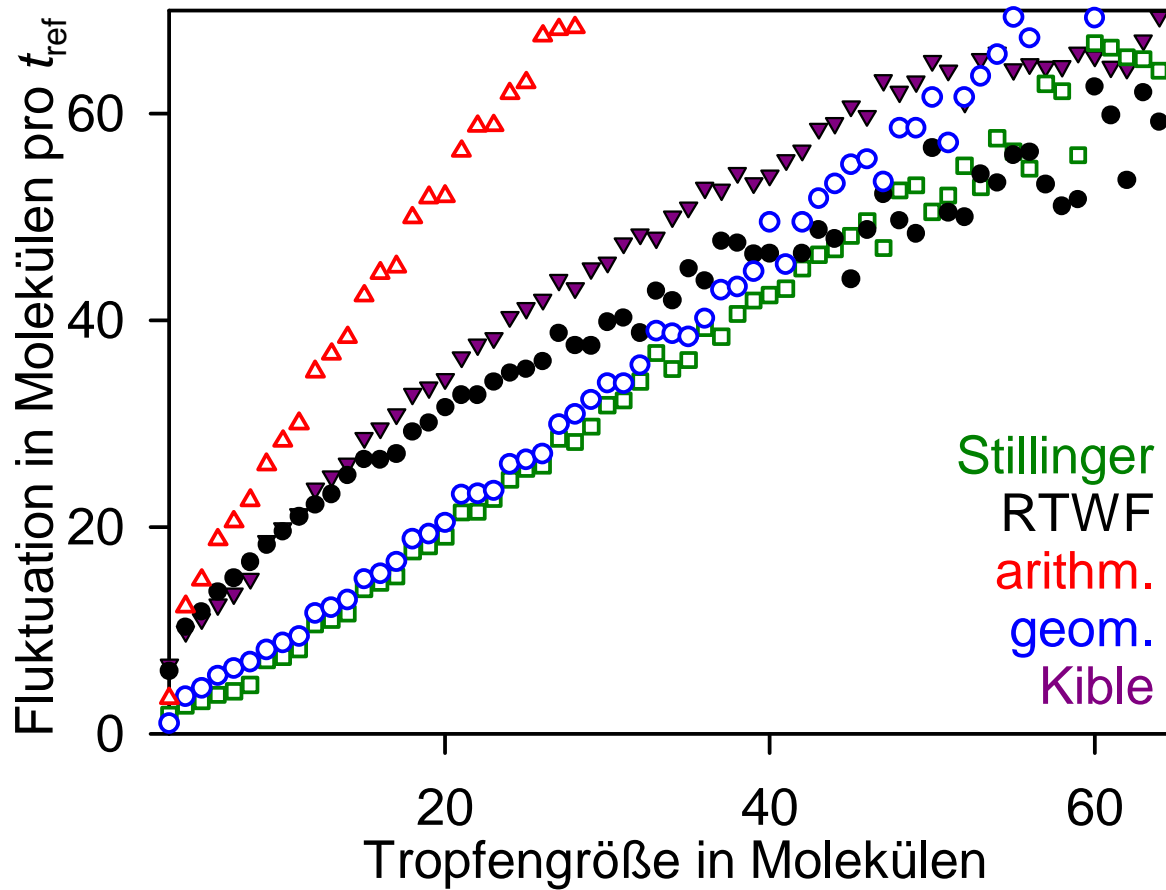
## Anwendbarkeit der Clusterkriterien

$x_{\text{vap}}$	CO <sub>2</sub> 237 K		CO <sub>2</sub> 285 K	
	VLE	sup	VLE	sup
Stillinger	1,7%	43,8%	2,4%	13,5%
RTWF	3,1%	90,3%	13,8%	80,1%
arithmetisch	3,5%	89,4%	13,4%	76,8%
geometrisch	2,4%	47,0%	8,6%	52,8%
Kible	2,6%	83,5%	10,0%	72,3%

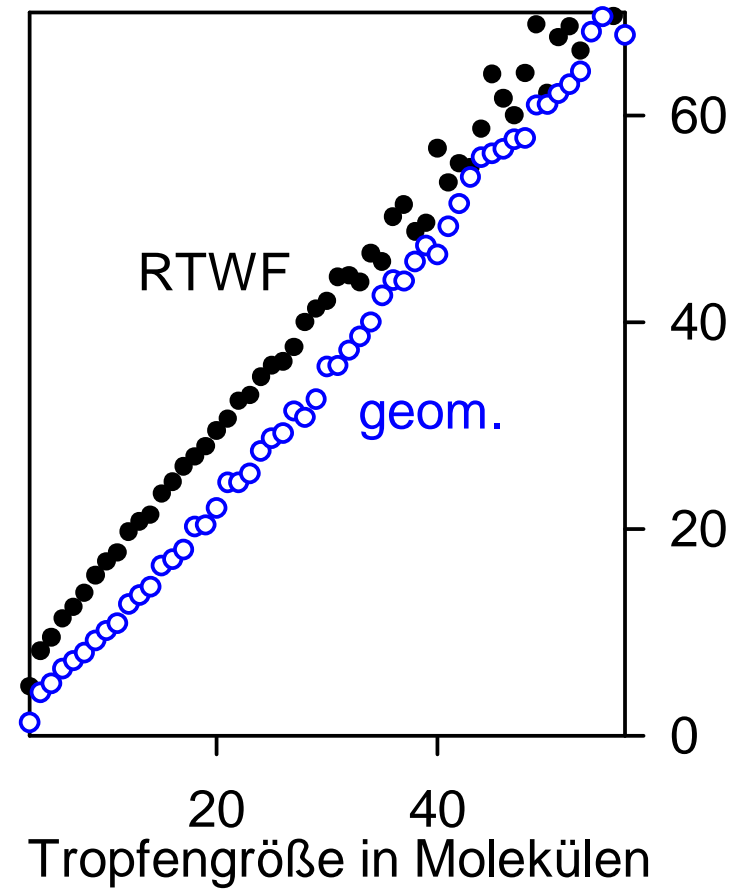
Das Clusterkriterium von Stillinger kann in der Nähe des kritischen Punktes nicht mehr klar zwischen Flüssigkeit und (übersättigtem) Dampf unterscheiden.

# Fluktuation detektierter Tropfen

übersättigter Dampf,  $\text{CO}_2$ ,  $T = 237 \text{ K}$

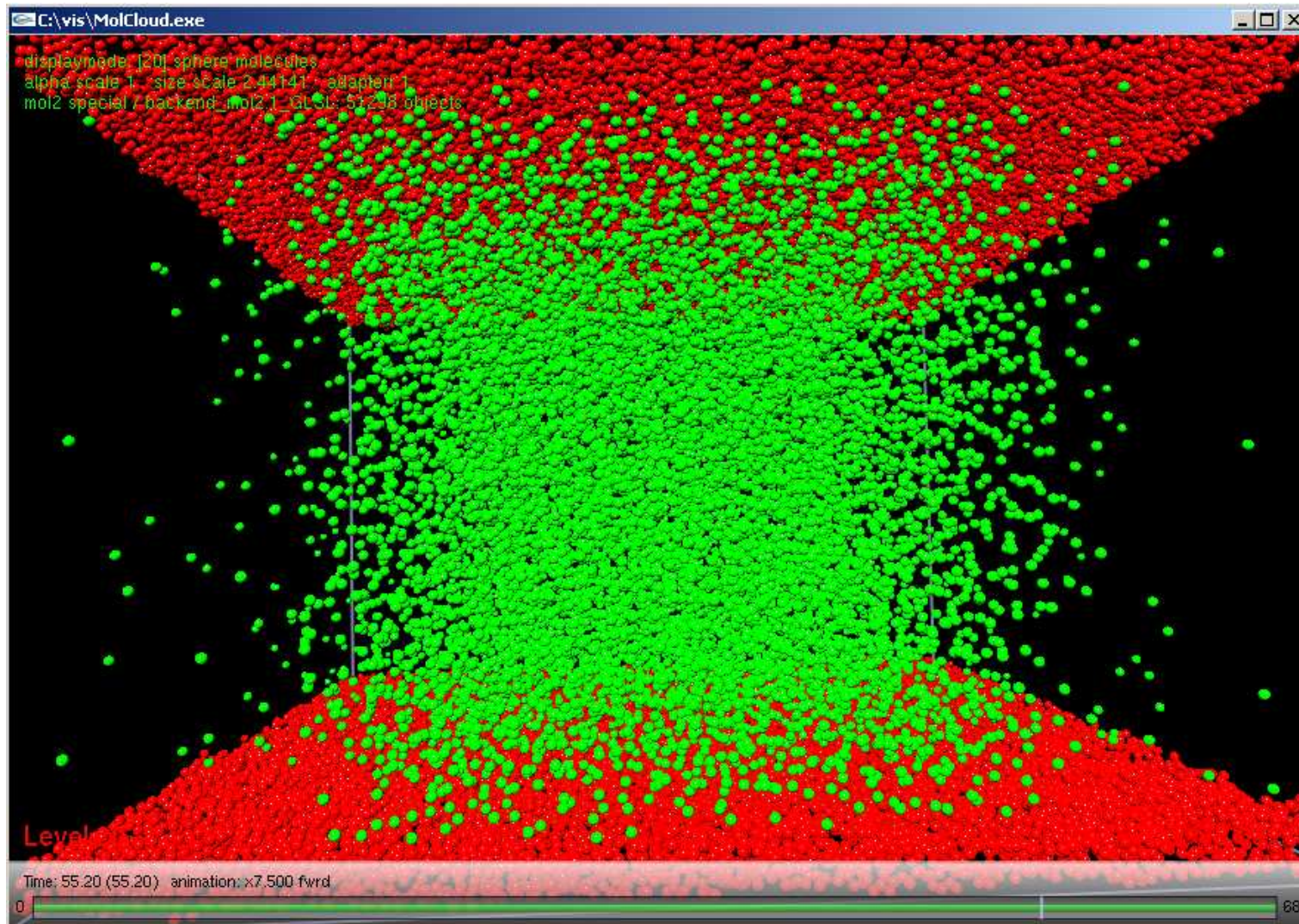


LJTS-Fluid,  $T = 0,95 \varepsilon/k_B$

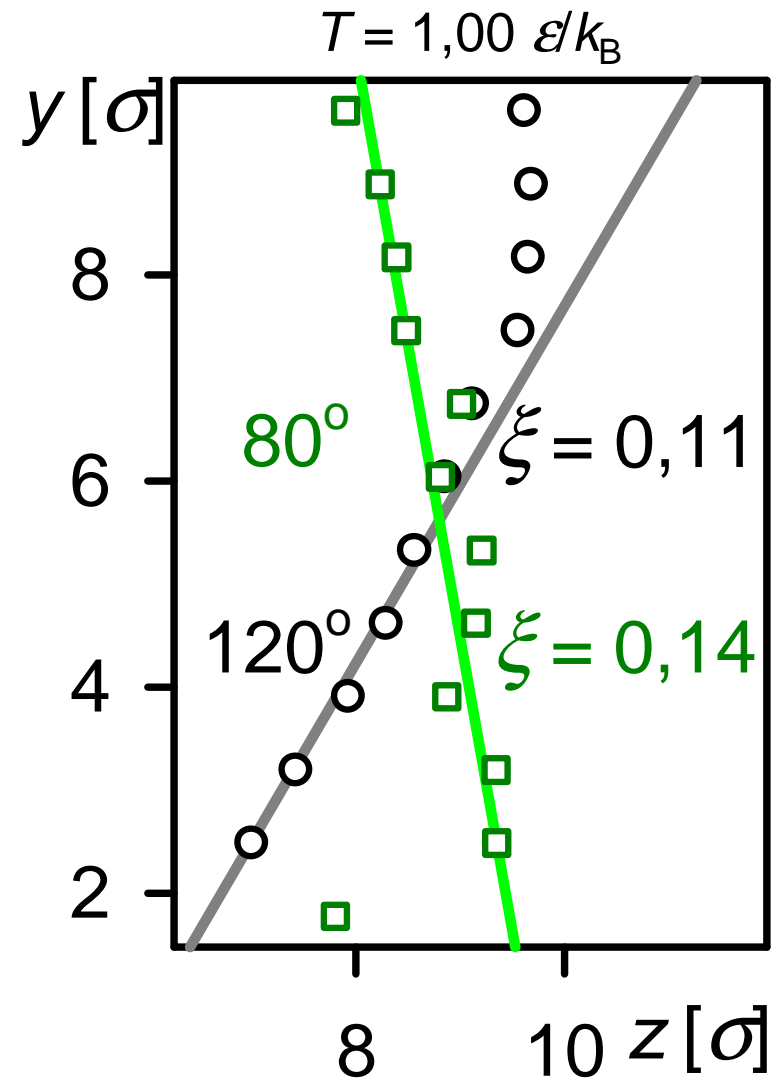
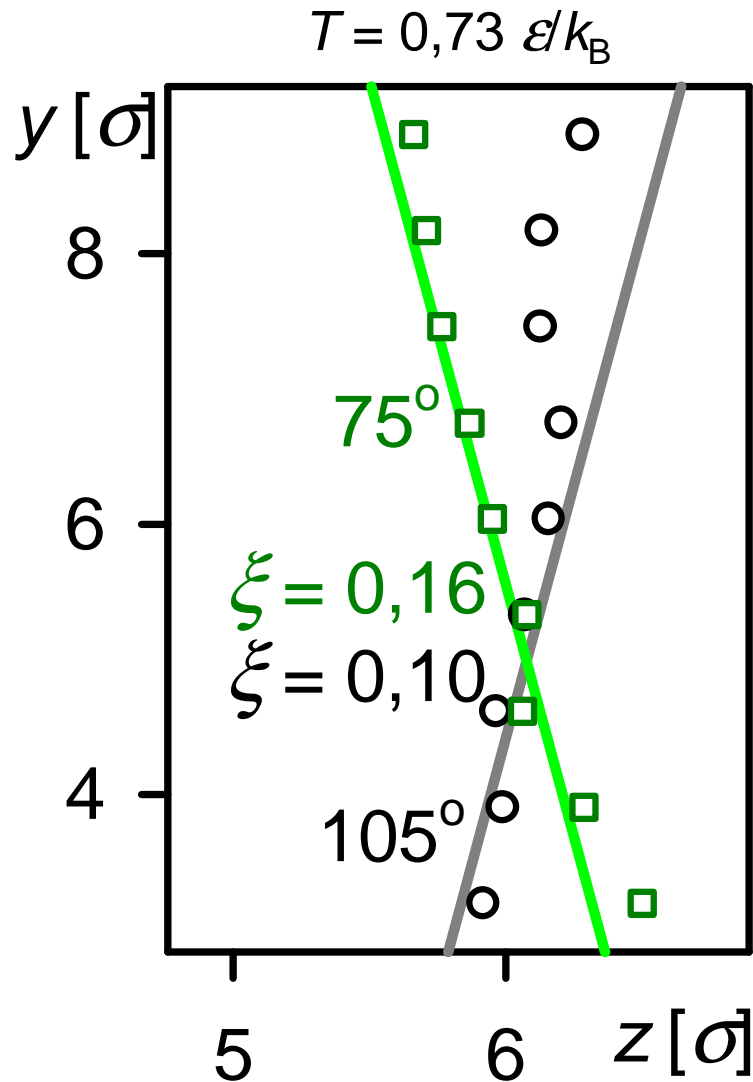




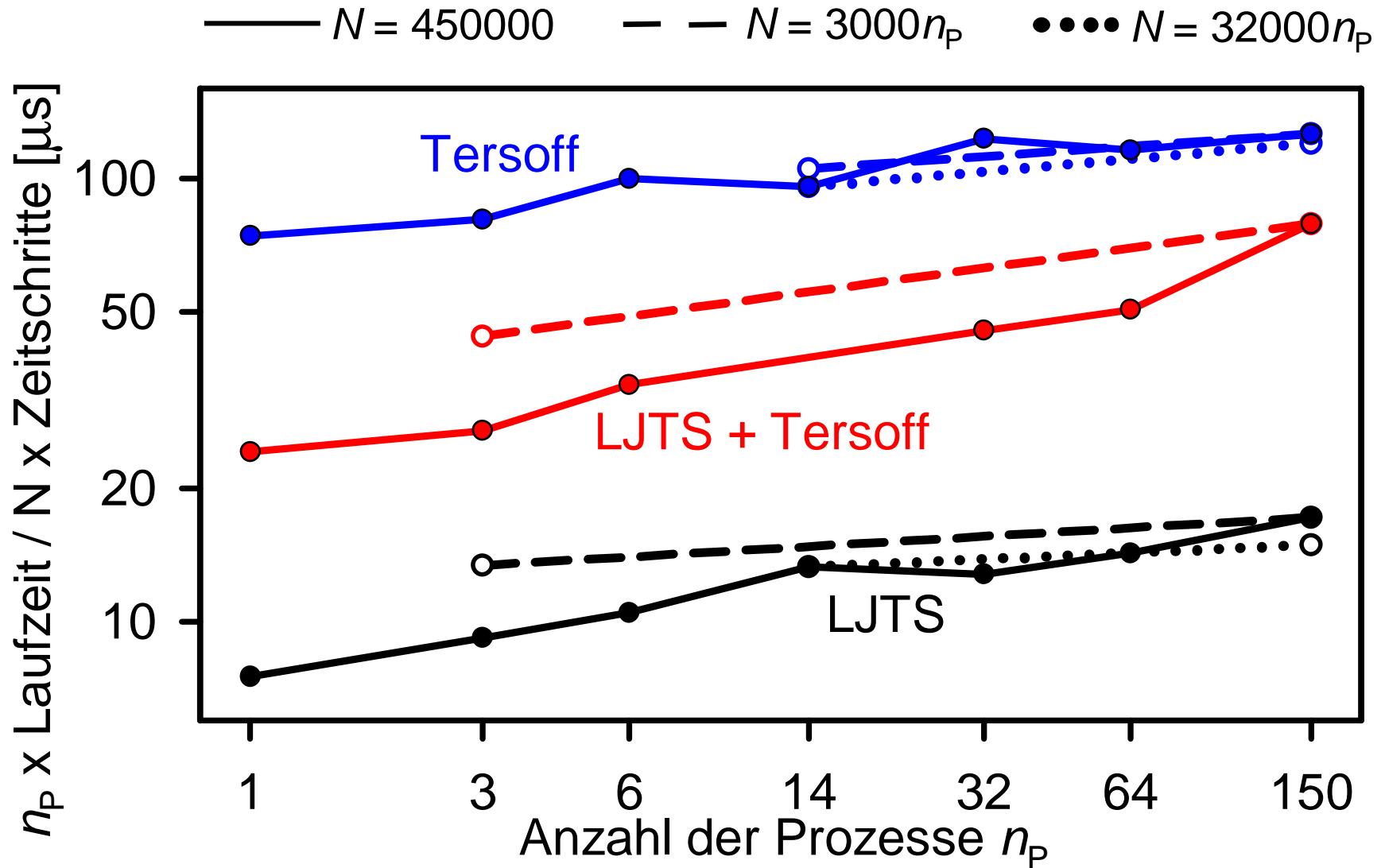
# Kontaktwinkel eines Meniskus

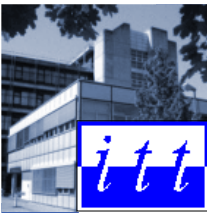


## Abhängigkeit des Kontaktwinkels von $\xi$



## Skalierung von *mardyn*





## Zusammenfassung

Systemgröße: Projektziel erreicht ( $L > 100$  nm)

Systemgeometrie erfordert Lastbalancierung

Strömungssimulationen: im kanonischen Ensemble

unbekannter Wechselwirkungsparameter  $\xi$

Phasengrenzfläche: Abhängigkeit des Randwinkels von  $\xi$  untersucht

Geeignete Definition der Phasengrenze:  $\rho \geq \sqrt{\rho' \rho''}$