

# Status- und Perspektivseminar des SFB 716

## Molekulardynamik-Simulation realer Fluide in Nanokanälen

Markt Irsee, 21. September 2009

Martin HORSCH und Jadran VRABEC

# Vortragsgliederung

- Modellierung **unpolarer Fluide** in Kohlenstoff-**Nanokanälen**
- Simulation von COUETTE- und POISEUILLE-Strömungen
- Untersuchung nanoskaliger Oberflächeneffekte
- Kontakt fluider Phasengrenzflächen mit einer Wand

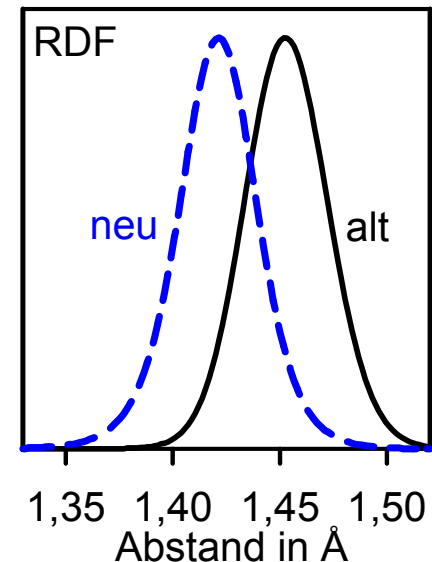
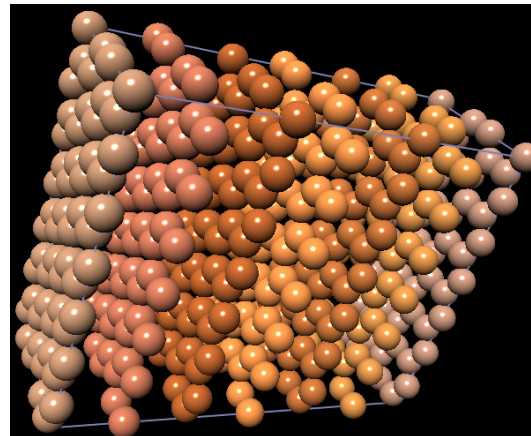
# Molekulares Modell für Graphit

TERSOFF-Potential:  $u_{ij} = c(r_{ij}) \left( A \exp(-\lambda r_{ij}) - b_{ij}(\mathbf{r}_{ik}, \mathbf{r}_{jk}, \theta_{ijk}) B \exp(-\mu r_{ij}) \right)$

Bindungslänge:

TERSOFF-Potential: 1,461 Å

Realer Wert: 1,421 Å



Reskalierte Potentialparameter:

Ausblendung

$R = 2,0 \text{ Å}$  (1,8 Å)  
 $S = 2,35 \text{ Å}$  (2,1 Å)

Anziehung

$\mu = 2,275 \text{ Å}^{-1}$  (2,2119 Å<sup>-1</sup>)

Abstoßung

$\lambda = 3,587 \text{ Å}^{-1}$  (3,4879 Å<sup>-1</sup>)

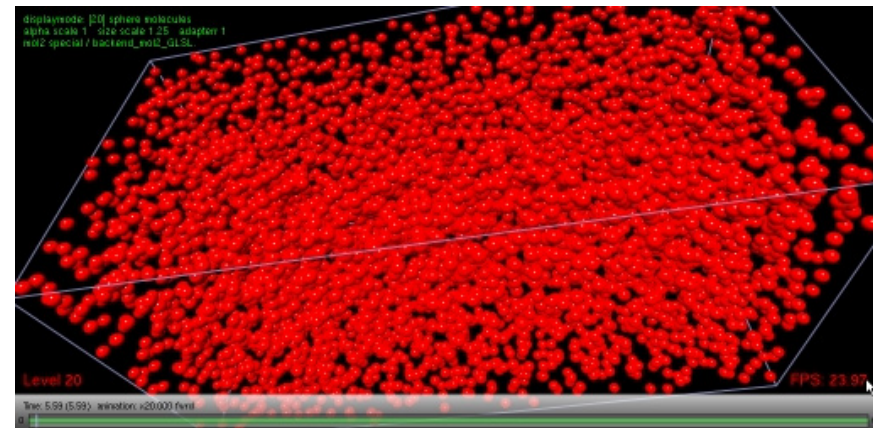
# Simulation im großkanonischen Ensemble

Grand canonical molecular dynamics (GCMD) nach CIELINSKI:

- Vorgabe von  $\mu$ ,  $V$  und  $T$  in Teilvolumina
- Testweise Einsetzung und Löschung von Teilchen abwechselnd mit kanonischen MD-Schritten:

$$P_{\text{ins}} = \min \left[ 1, \exp \left( \frac{\mu - \Delta U_{\text{pot}}}{kT} \right) \frac{V}{\Lambda^3 (N+1)} \right]$$

$$P_{\text{del}} = \min \left[ 1, \exp \left( \frac{-\mu - \Delta U_{\text{pot}}}{kT} \right) \frac{\Lambda^3 N}{V} \right]$$



LJTS-Fluid ( $r_c = 2,5 \sigma$ )

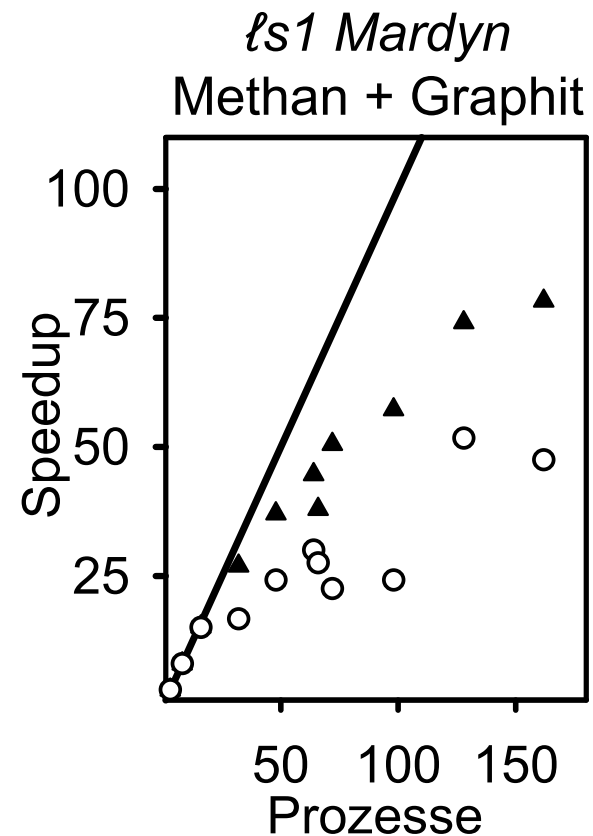
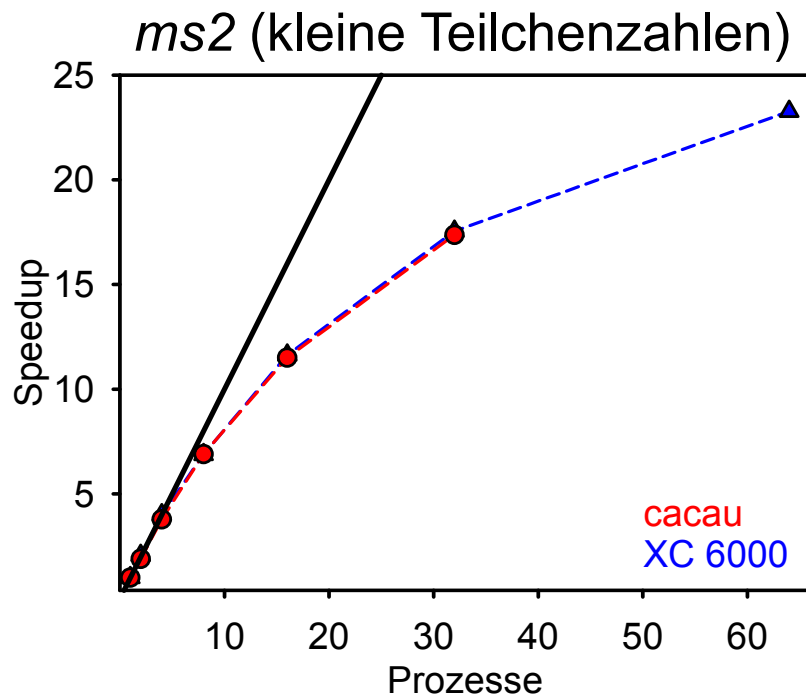
# High performance computing



cacau

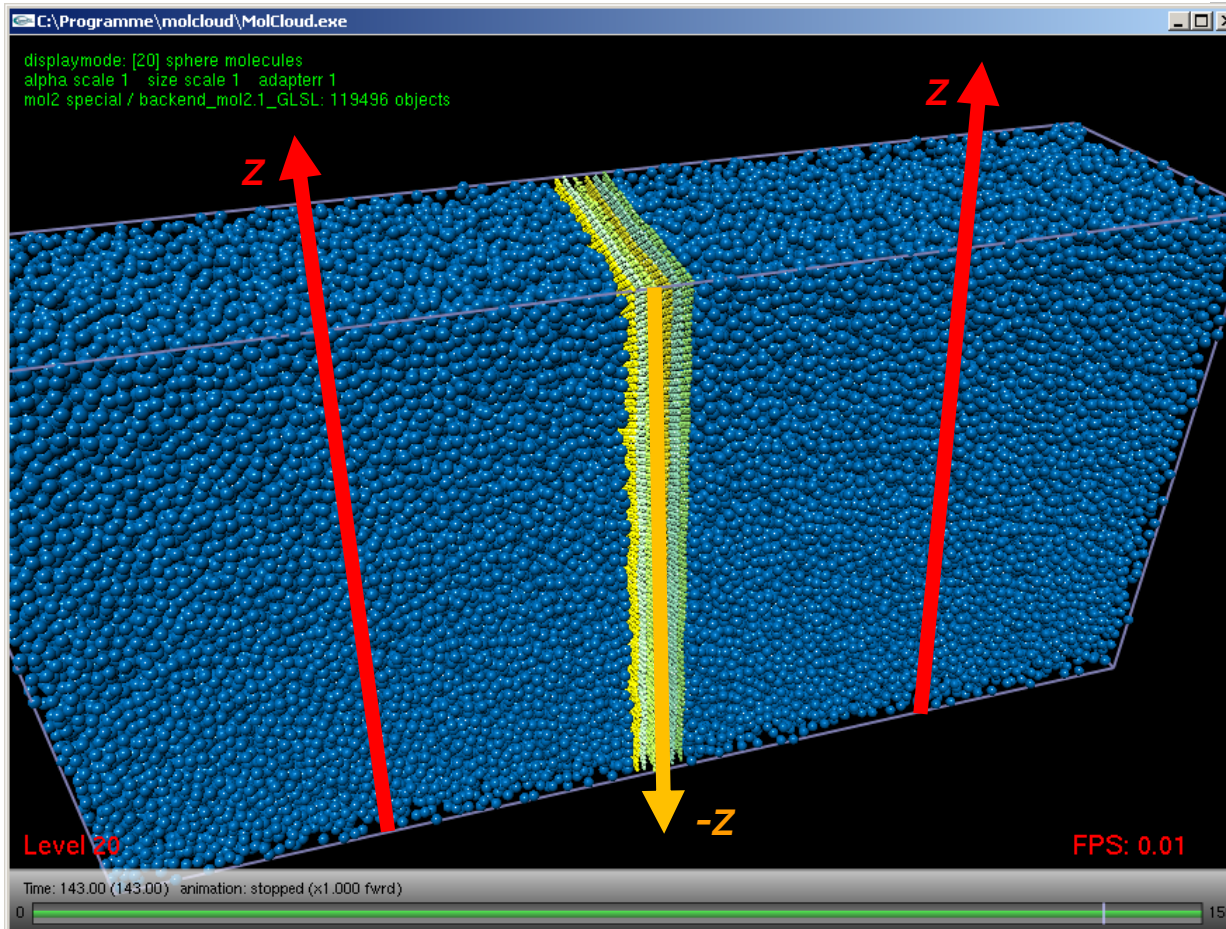


XC 6000



- ohne Lastbalancierung
- ▲ statische Lastbalancierung

# Konfiguration der MD-Simulationen



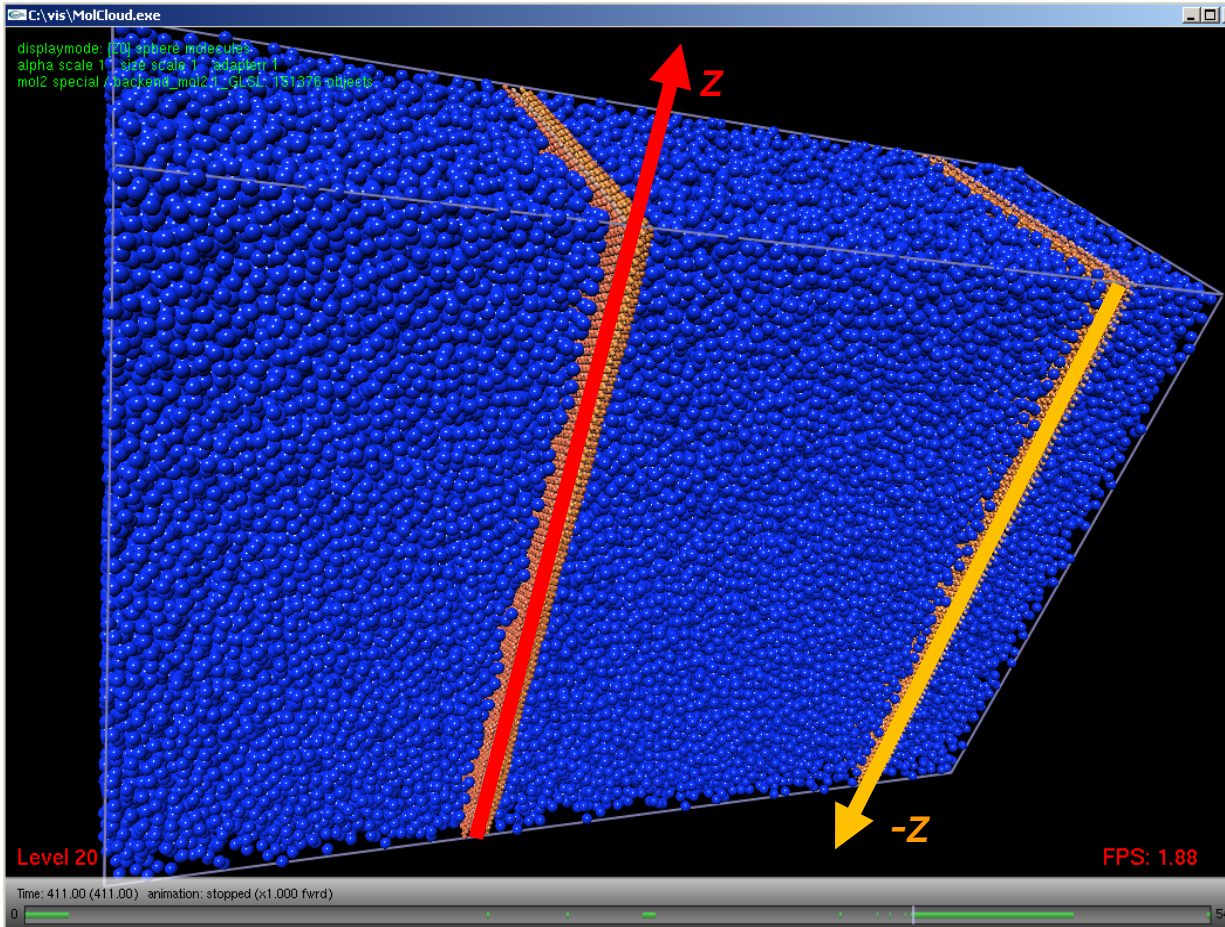
**POISEUILLE-Strömung:**

**Eine Wand:  
Das Fluid wird  
in z-Richtung  
beschleunigt.**

**COUETTE-Strömung:**

**Zwei Wände:  
Eine Wand wird  
in z-Richtung  
beschleunigt.**

# Konfiguration der MD-Simulationen



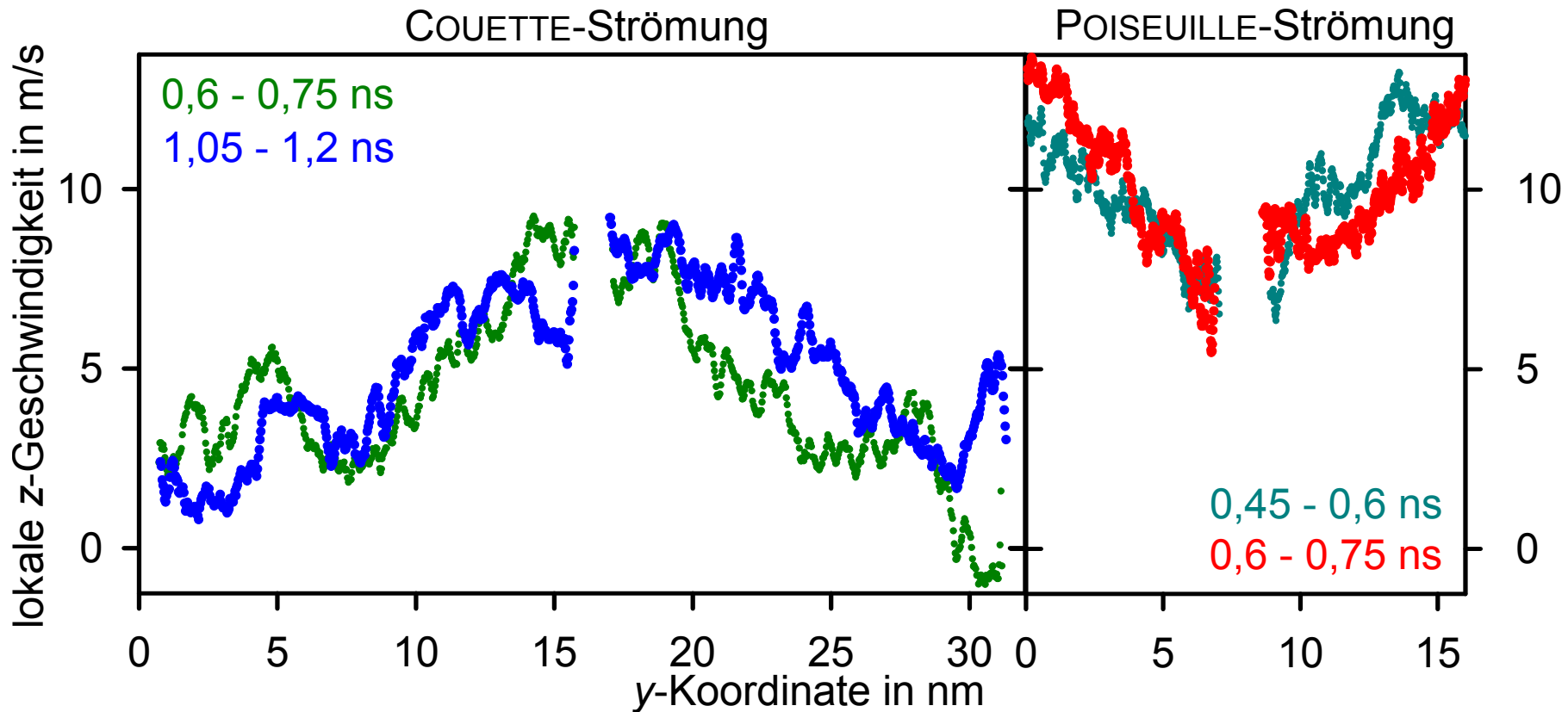
**POISEUILLE-Strömung:**

Eine Wand:  
Das Fluid wird  
in z-Richtung  
beschleunigt.

**COUETTE-Strömung:**

Zwei Wände:  
Eine Wand wird  
in z-Richtung  
beschleunigt.

# Resultierende Strömungsprofile

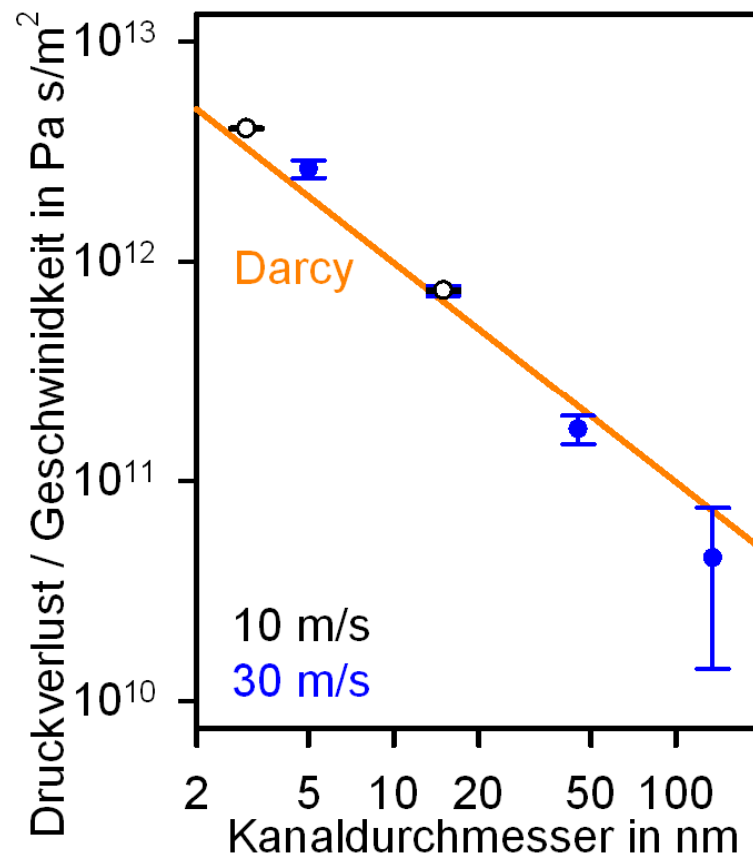
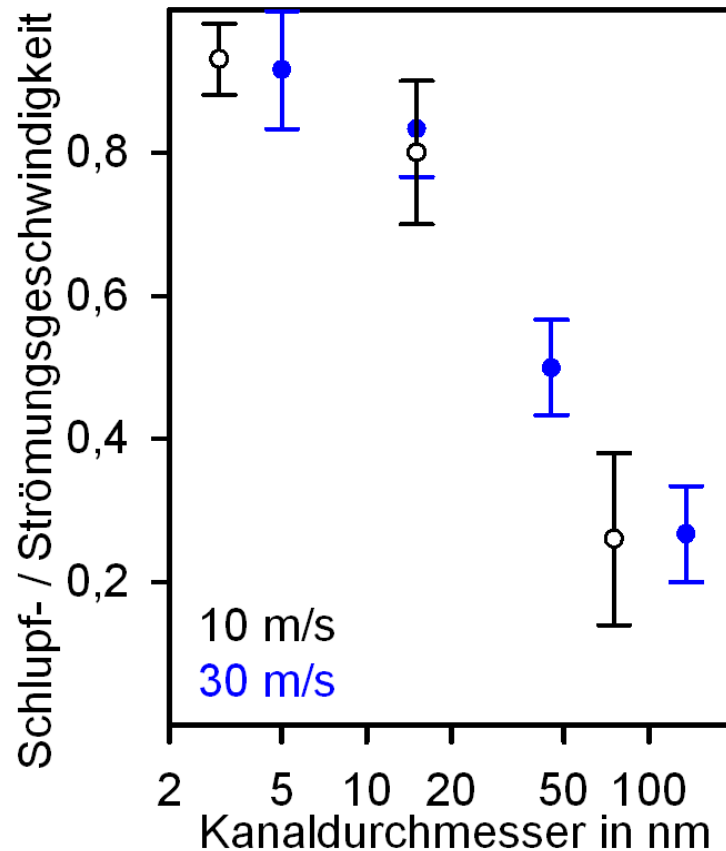


$T = 0,95 \varepsilon, \rho = 1,005 \rho', v_z = 10 \text{ m/s}, W = 0,353, d = 0,947$  (WANG *et al.*)



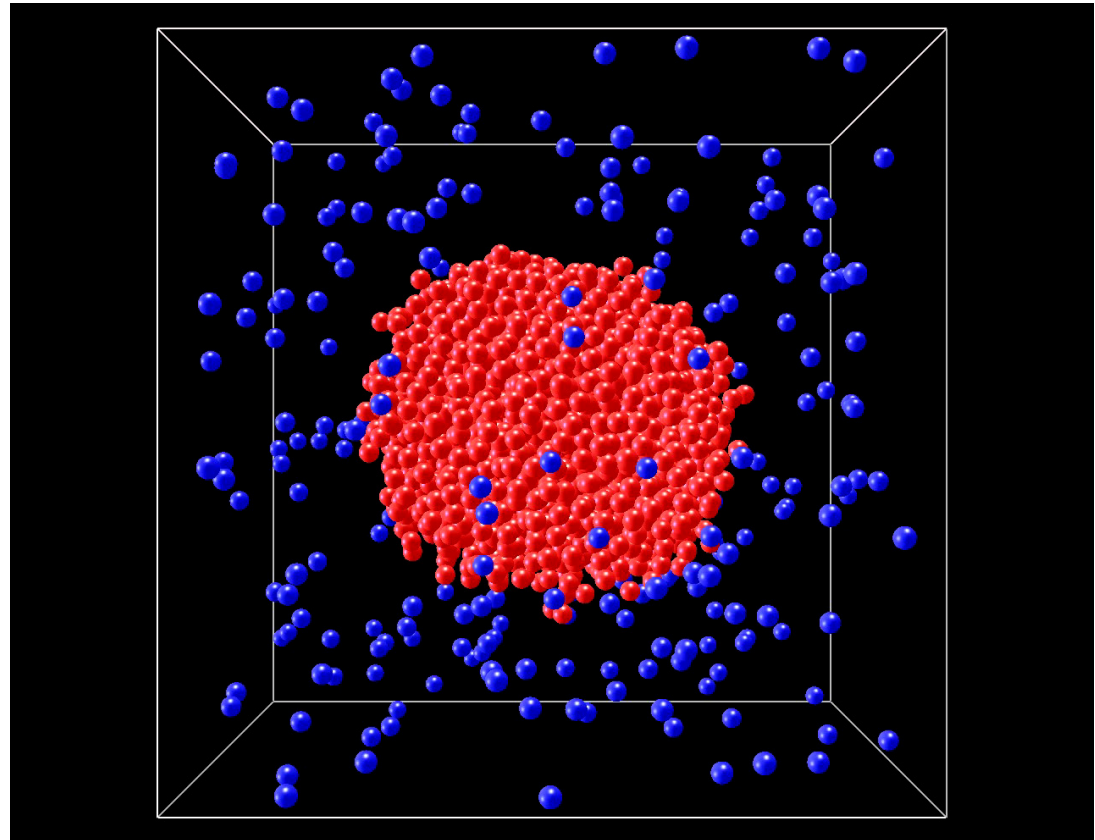
# Einfluss des Kanaldurchmessers

Graphit und LJTS-Methan:  $T = 0,95 \varepsilon$  mit  $d$  und  $W$  nach WANG *et al.*

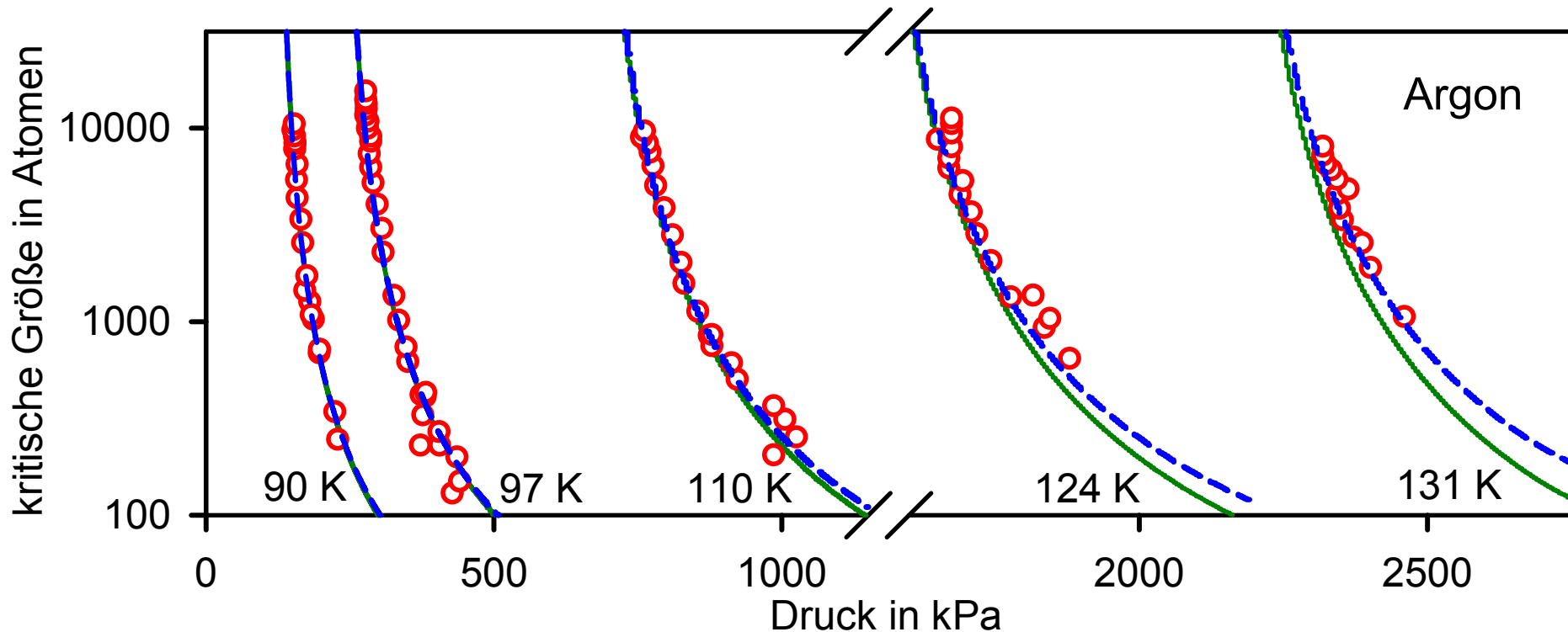


# MD-Simulation von Tropfen im Gleichgewicht

- Dampf und Flüssigkeit werden getrennt voneinander äquilibriert.
- Ein kleiner ( $n < 10000$ ) Tropfen wird in den Dampf eingesetzt.
- Das Gleichgewicht stellt sich aufgrund der bereits vorhandenen Phasengrenze sehr schnell ein.



# Tropfengröße im Gleichgewicht



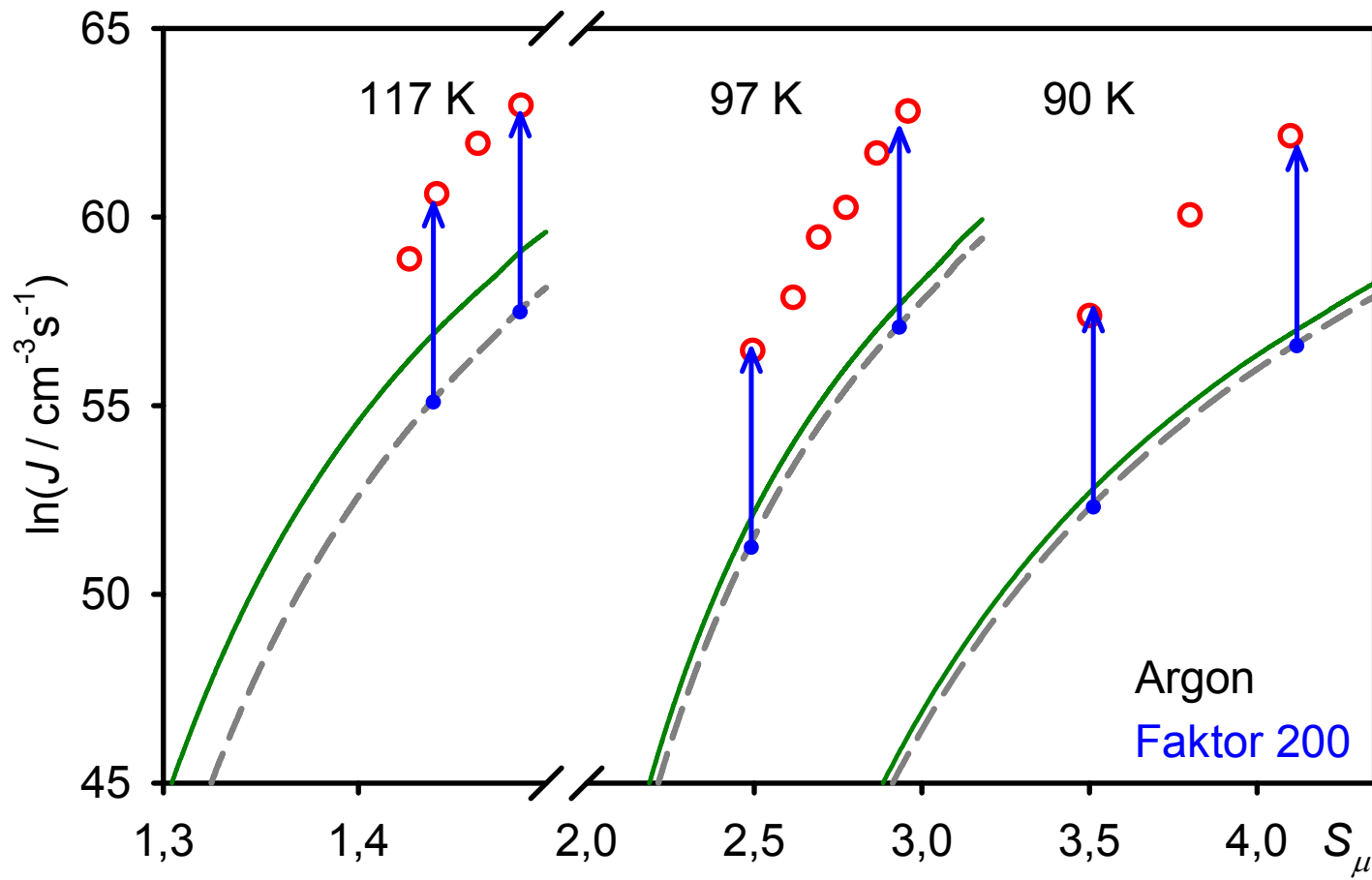
CNT (klassische Nukleationstheorie)

$$n^* = \left( \frac{2\gamma_\infty A_1}{3\Delta\mu} \right)^3$$

CNT mit stofflichem Gleichgewicht  $\mu^* = \mu$

$$n^* = \left( \frac{2\gamma_\infty A_1}{3[\Delta\mu - v'(p - p_\sigma)]} \right)^3$$

# Nukleationsrate aus GCMD-Simulationen

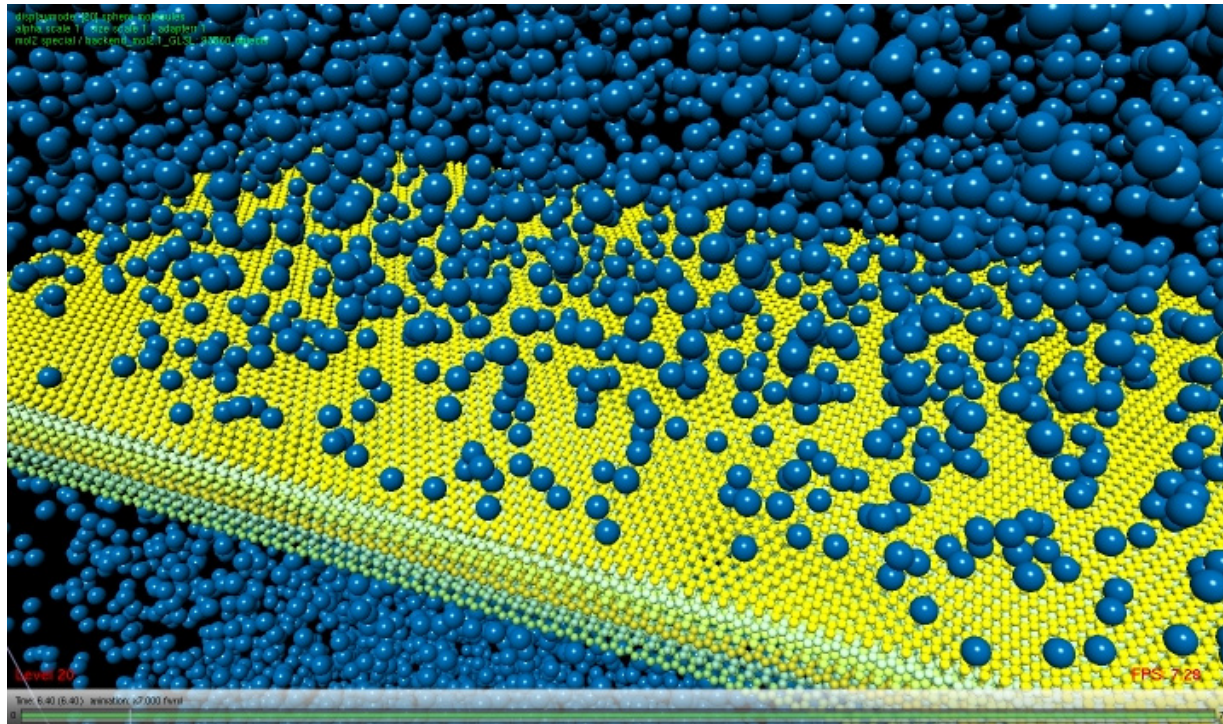


○ Simulation    — CNT    - - - CNT mit  $\mu^* = \mu$

Argon  
 Faktor 200

# Heterogene Nukleation

LJTS-Fluid:  $T = 0,9 \varepsilon$  und  $\rho = 0,0626 / \sigma^3$



Nukleationsrate im homogenen System:  $J_{\text{hom}} = 2,0 \times 10^{-16} \varepsilon^{0.5} m^{-0.5} \sigma^{-4}$

Im MD-Simulationslauf detektierbare Raten:  $J > 10^{-9} \varepsilon^{0.5} m^{-0.5} \sigma^{-4}$

# Konfiguration für die MD-Simulationen

Gleichgewichtszustand:

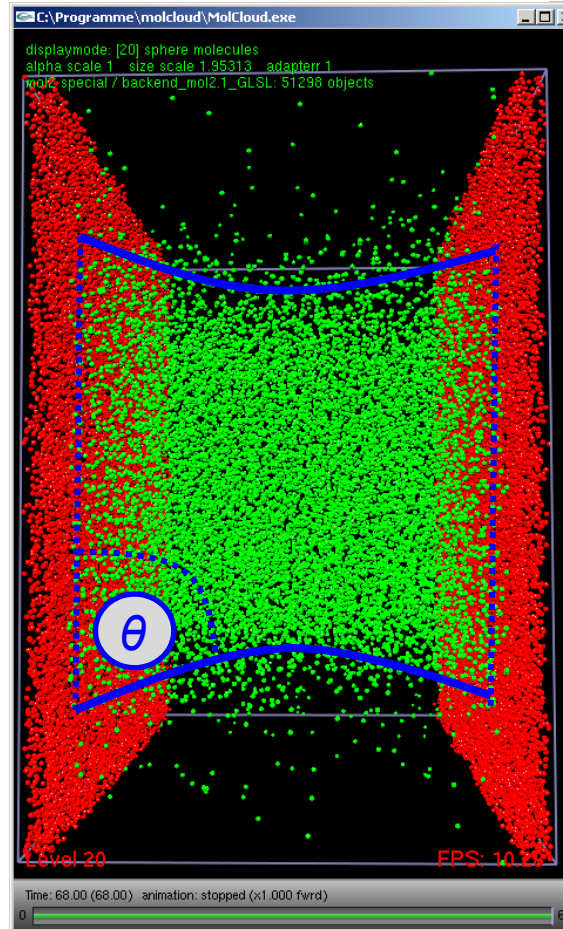
Der Meniskus ist ein  
Kreissegment.

YOUNG-Gleichung:

$$\cos \theta = \frac{Y_{vs} - Y_{ls}}{Y_{vl}}$$

Verwendetes Wandmodell:

An festen Koordinaten  
über Federn aufgehängtes  
LJTS-Potential



POISEUILLE-Strömung:

Das Fluid wird  
in z-Richtung  
beschleunigt.

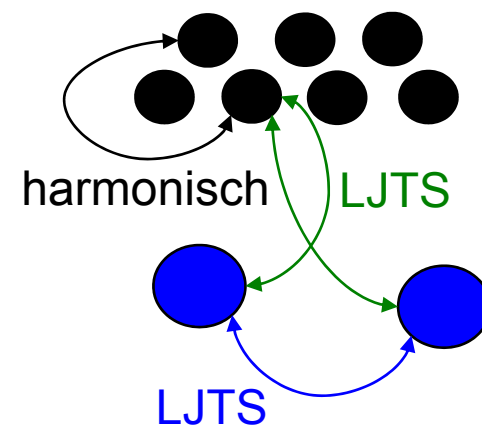
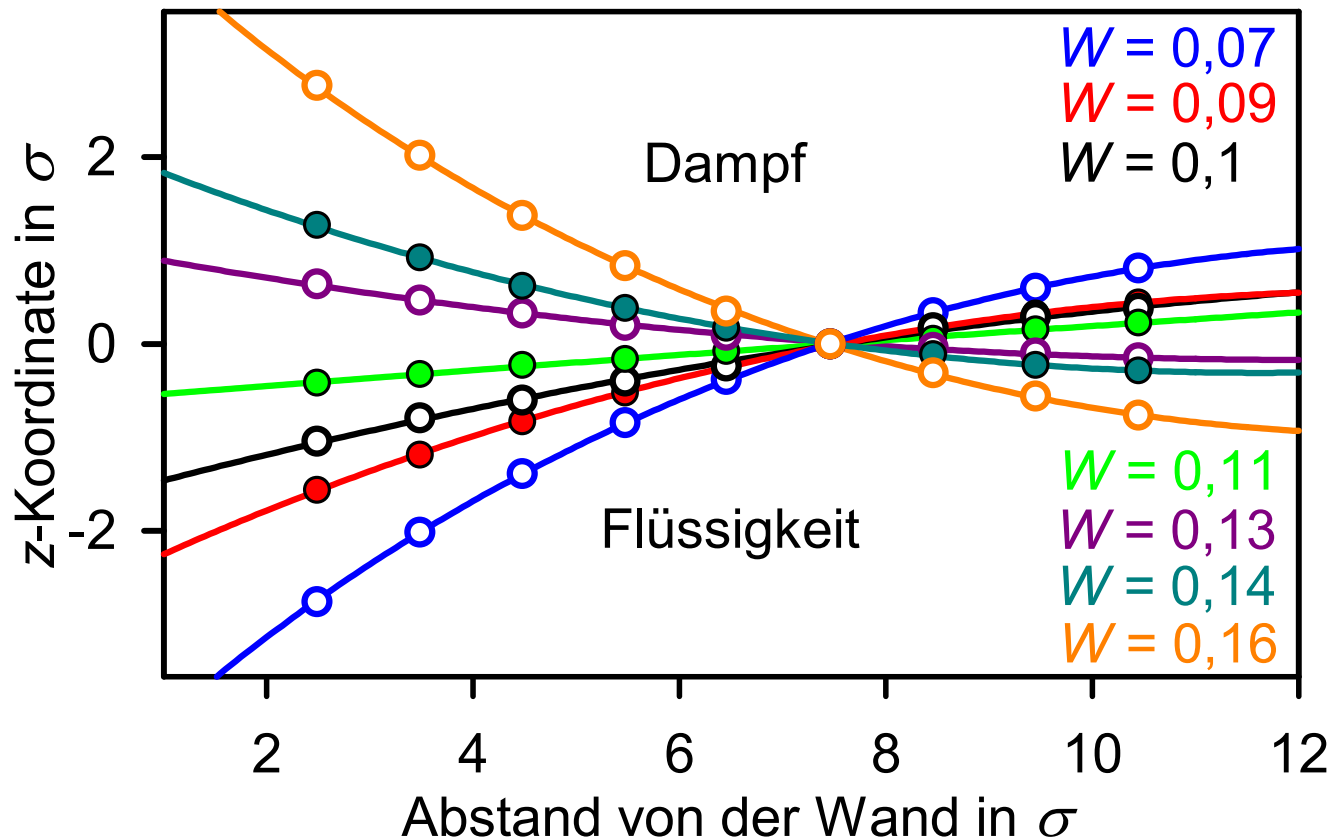
COUETTE-Strömung:

Eine Wand wird  
in z-Richtung  
beschleunigt.

**Kontaktwinkel:**

**Meniskus zwischen  
den Wänden**

# Einfluss der ungleichen Wechselwirkung auf $\theta$



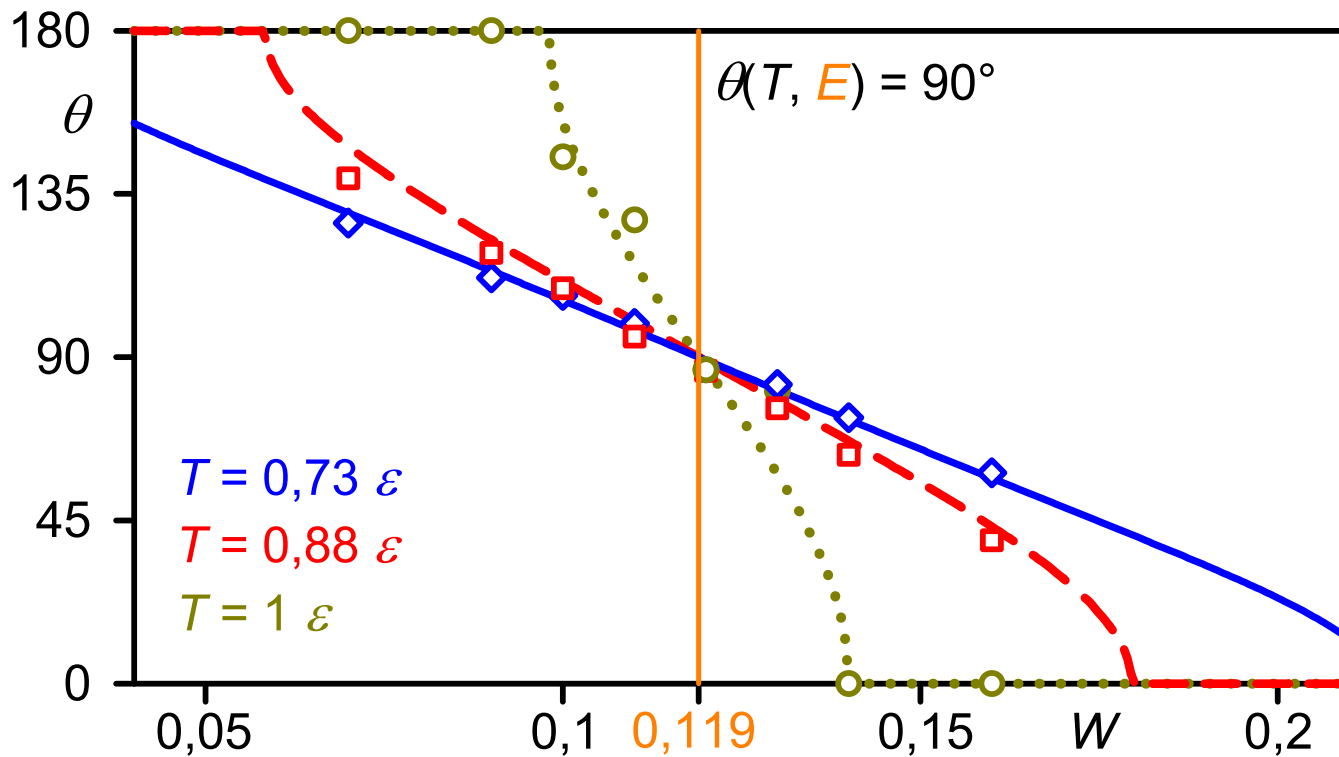
$$\sigma_{FW} = \sigma$$

$$\varepsilon_{FW} = W\varepsilon$$

LJTS-Fluid, Wanddichte wie Graphit,  $T = 0,82 \varepsilon$

# Symmetrie des Kontaktwinkels $\theta$

LJTS-Fluid, Wanddichte wie Graphit



$$\theta(T, E + \Delta W) + \theta(T, E - \Delta W) = \pi$$



# Zusammenfassung

- Massiv-parallele MD-Simulation erlaubt Extrapolation von der Nanometer- auf die Mikrometerskala.
- Strömungen durch Nanokanäle können im  $NVT$ -Ensemble durch eine gleichförmig wirkende Krafteinwirkung, im abschnittsweisen  $\mu VT$ -Ensemble auch durch einen Gradienten des chemischen Potentials induziert werden.
- Die dispersive Wechselwirkungsenergie zwischen Fluid und Wand lässt sich durch Kontaktwinkelmessungen bestimmen.