

Kolloquium der BOLTZMANN-ZUSE-Gesellschaft

MD-Simulation gekrümmter Phasengrenzflächen

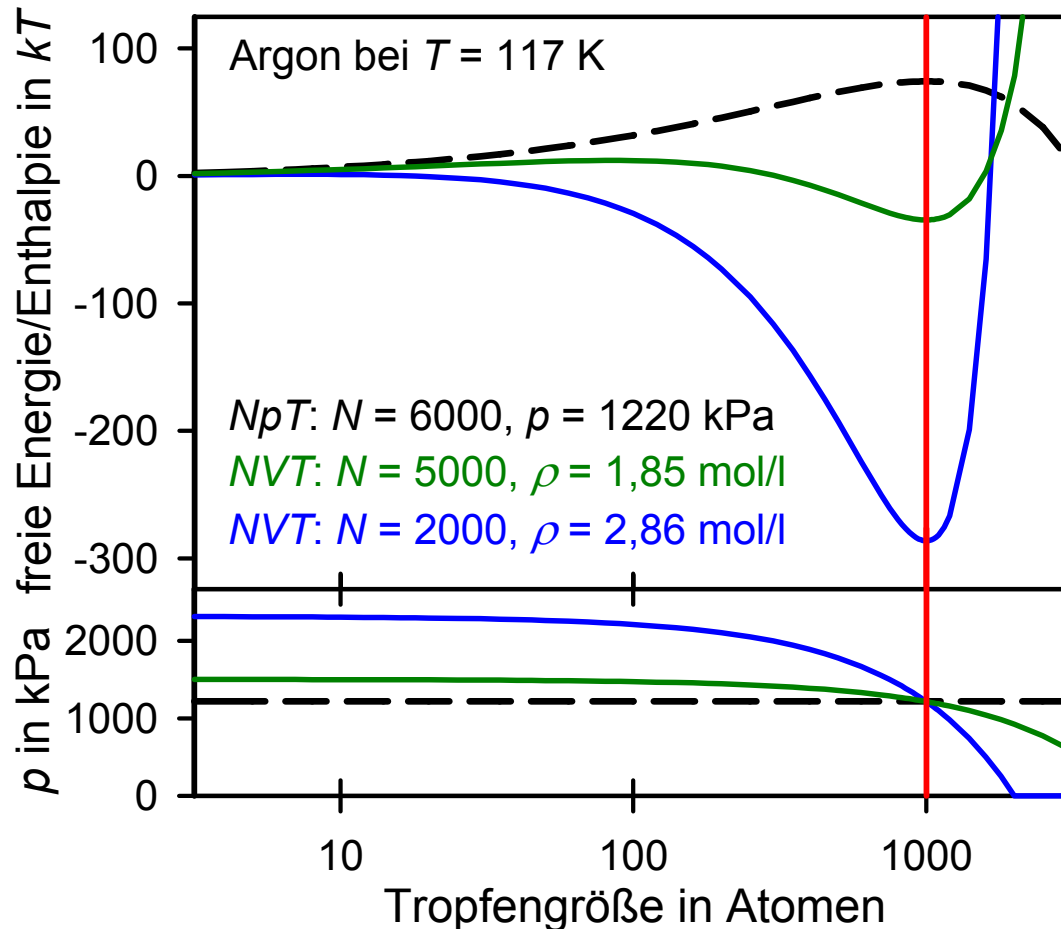
Paderborn, 2. März 2010

Martin HORSCH



**Computational
Molecular Engineering**

Stabile und instabile Gleichgewichtszustände



Gleichgewichtsbedingung für einen aus N_l Atomen bestehenden Tropfen:

$$p = p(T, N_l)$$

ΔG für konstante p und T :

1 instabiles GG

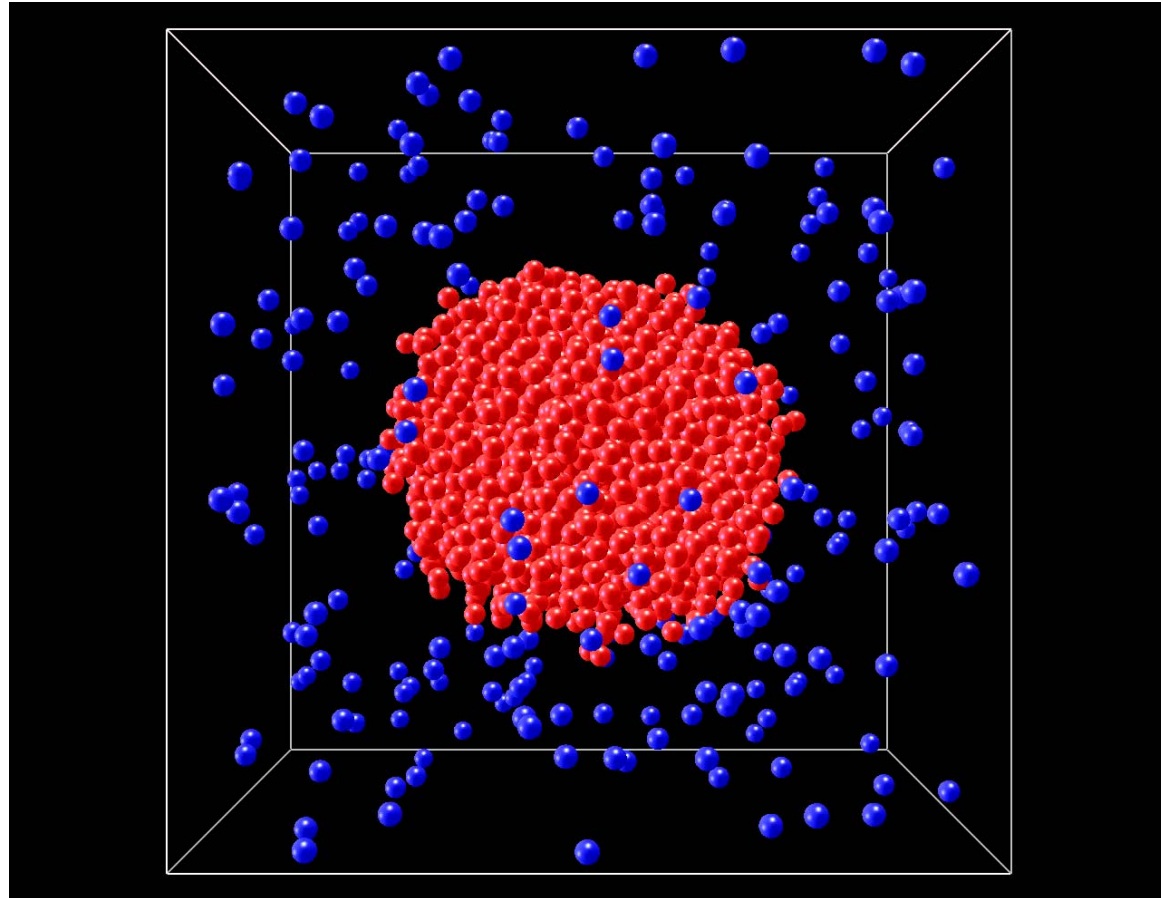
ΔF für konstante V und T :

1 instabiles GG

1 stabiles GG

MD-Simulation des Gleichgewichts

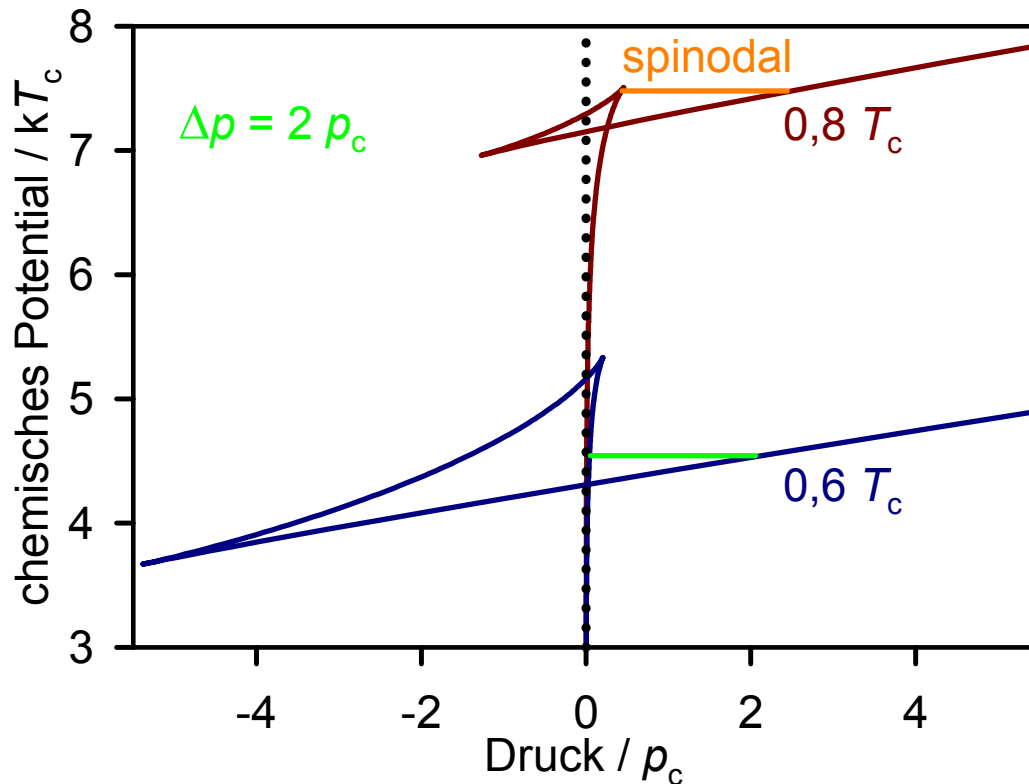
- Dampf und Flüssigkeit werden getrennt voneinander äquilibriert.
- Ein kleiner ($R < 15 \sigma$) Tropfen oder eine kleine Gasblase wird eingesetzt.
- Das Gleichgewicht stellt sich aufgrund der bereits vorhandenen Phasengrenze sehr schnell ein.



LAPLACE-Gleichung

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R_L}$$

formale Interpretation: Definition des LAPLACE-Radius R_L

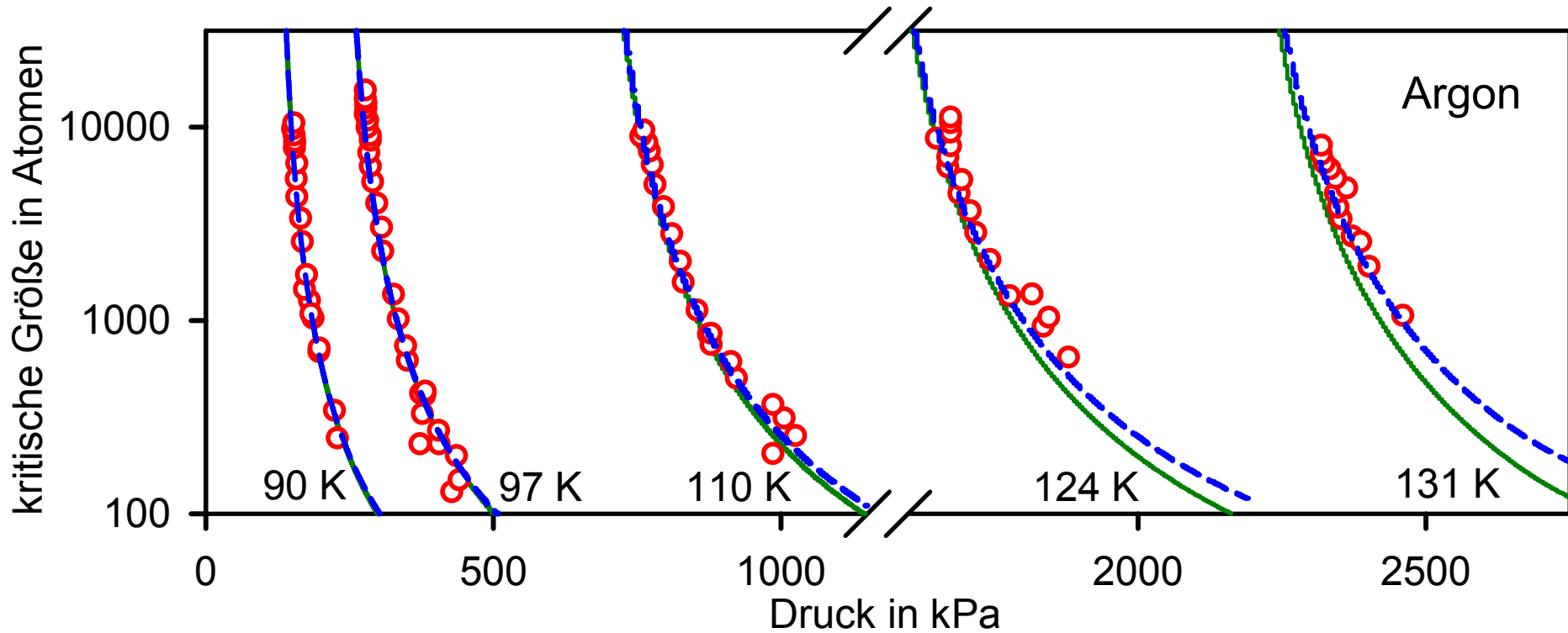


Tropfen / Nukleation:

Übersättigung beider Phasen

Spinodaldruck ergibt $\min(R_L)$

Dampfdruck nanoskaliger Tropfen



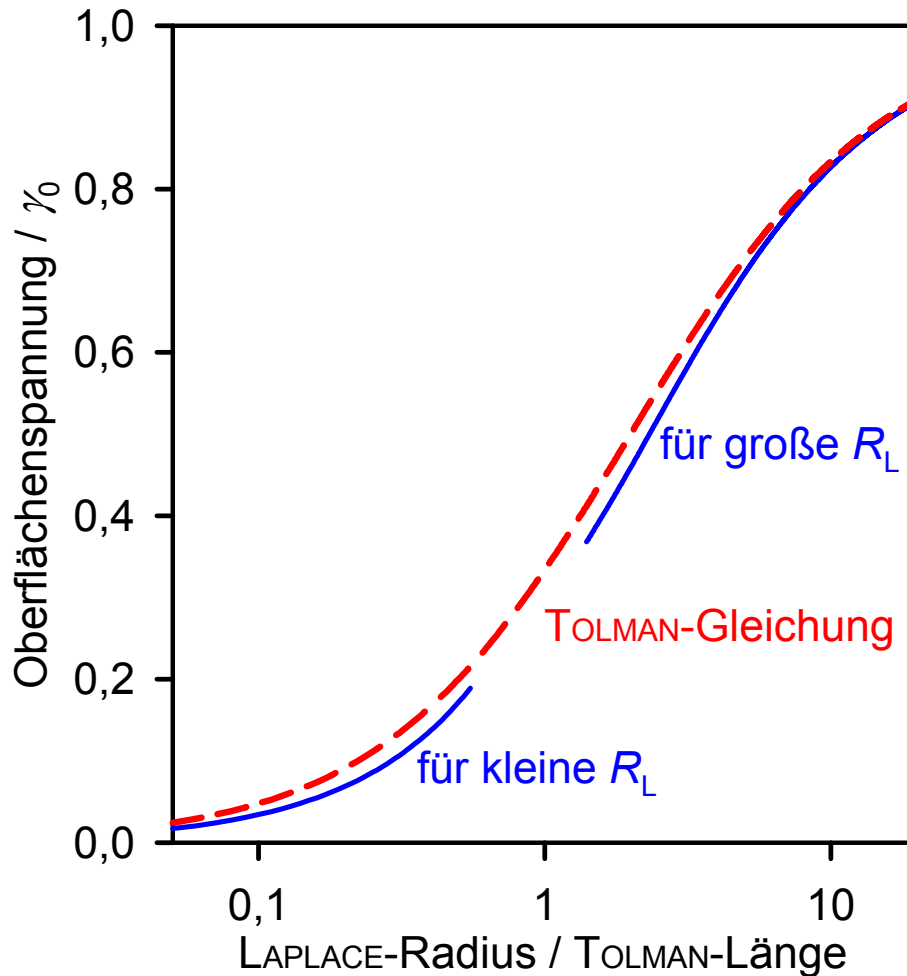
CNT (klassische Nukleationstheorie)

$$n^* = \left(\frac{2\gamma_0 A_1}{3\Delta\mu} \right)^3$$

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

$$n^* = \left(\frac{2\gamma_0 A_1}{3[\Delta\mu - v'(p - p_\sigma)]} \right)^3$$

Oberflächenspannung nach dem TOLMAN-Ansatz



Reihenentwicklung nach TOLMAN:

$$\frac{\gamma_0}{\gamma} = 1 + 2\delta R_L^{-1} + O(R_L^{-2})$$

Genauere Entwicklung für große R_L :

$$\frac{\gamma_0}{\gamma} = \exp\left(-2\delta R_L^{-1} + \delta^2 R_L^{-2} - \frac{2}{9}\delta^3 R_L^{-3} + O(R_L^{-4})\right)$$

Und kleine LAPLACE-Radien?

Allgemeine Verwirrung

Oberflächenspannung

TOLMAN-Länge

TOLMAN († 1949)

... formuliert TG

konstant

KOGA *et al.* (1998)

TG gilt nur für $N_\ell > 10^6$

$\delta_0 < 0$, VZW für Tropfen

FENELONOV *et al.* (2001)

konstant

SAMSONOV *et al.* (2003)

TG gilt für H_2O , Na, Al

Tropfen/Kristalle: $\delta \approx +1 \text{ \AA}$

LEI *et al.* (2005)

vernachlässigbar ($\delta \approx 0$)

JULIN *et al.* (ICNAA)

sinkt (wie TG mit $\delta > 0$)

$\delta_0 < 0$, VZW für Tropfen

NĚMEC & MARŠÍK (ICNAA)

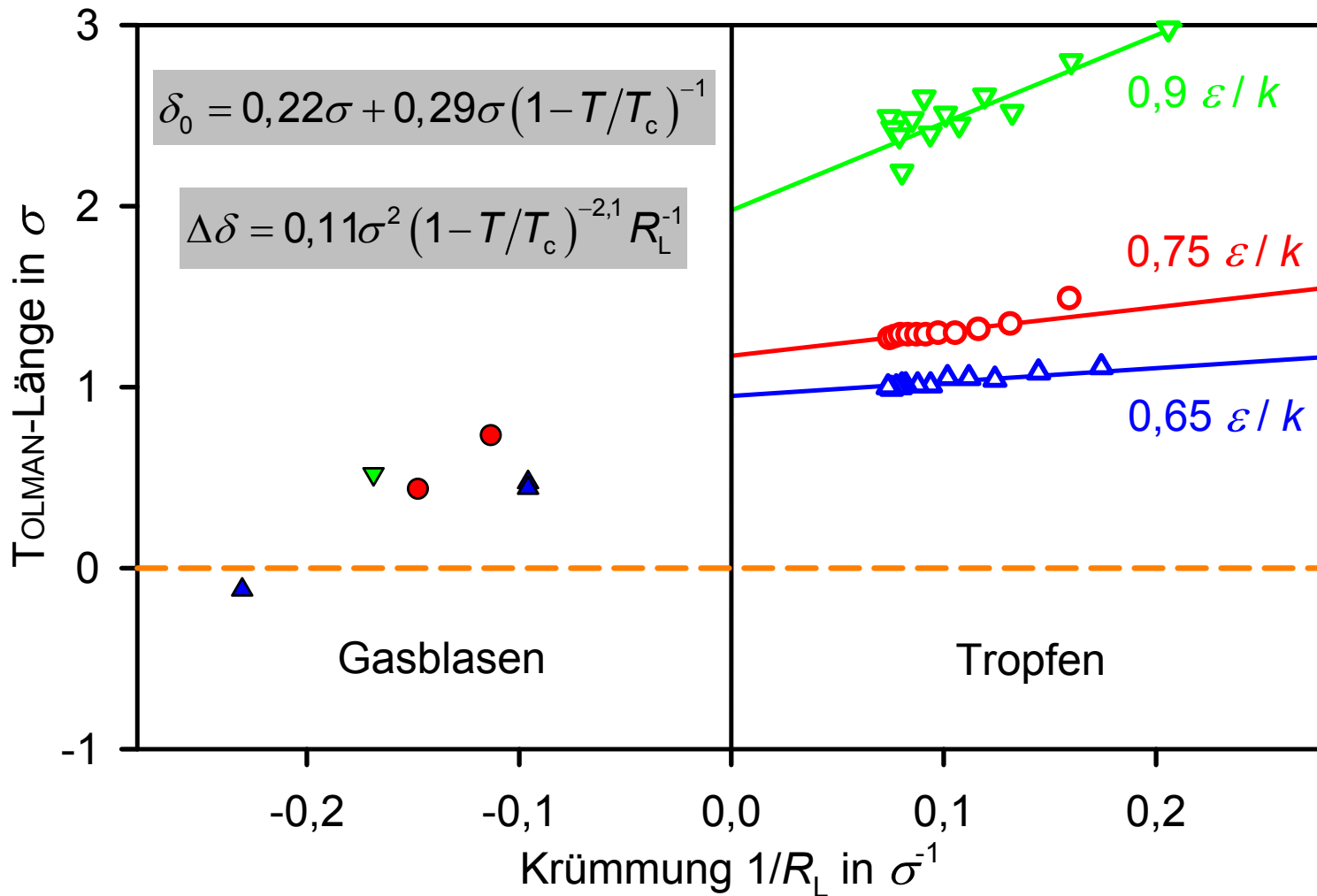
steigt mit $R_L \rightarrow 0$ (H_2O)

SCHRADER *et al.* (2009)

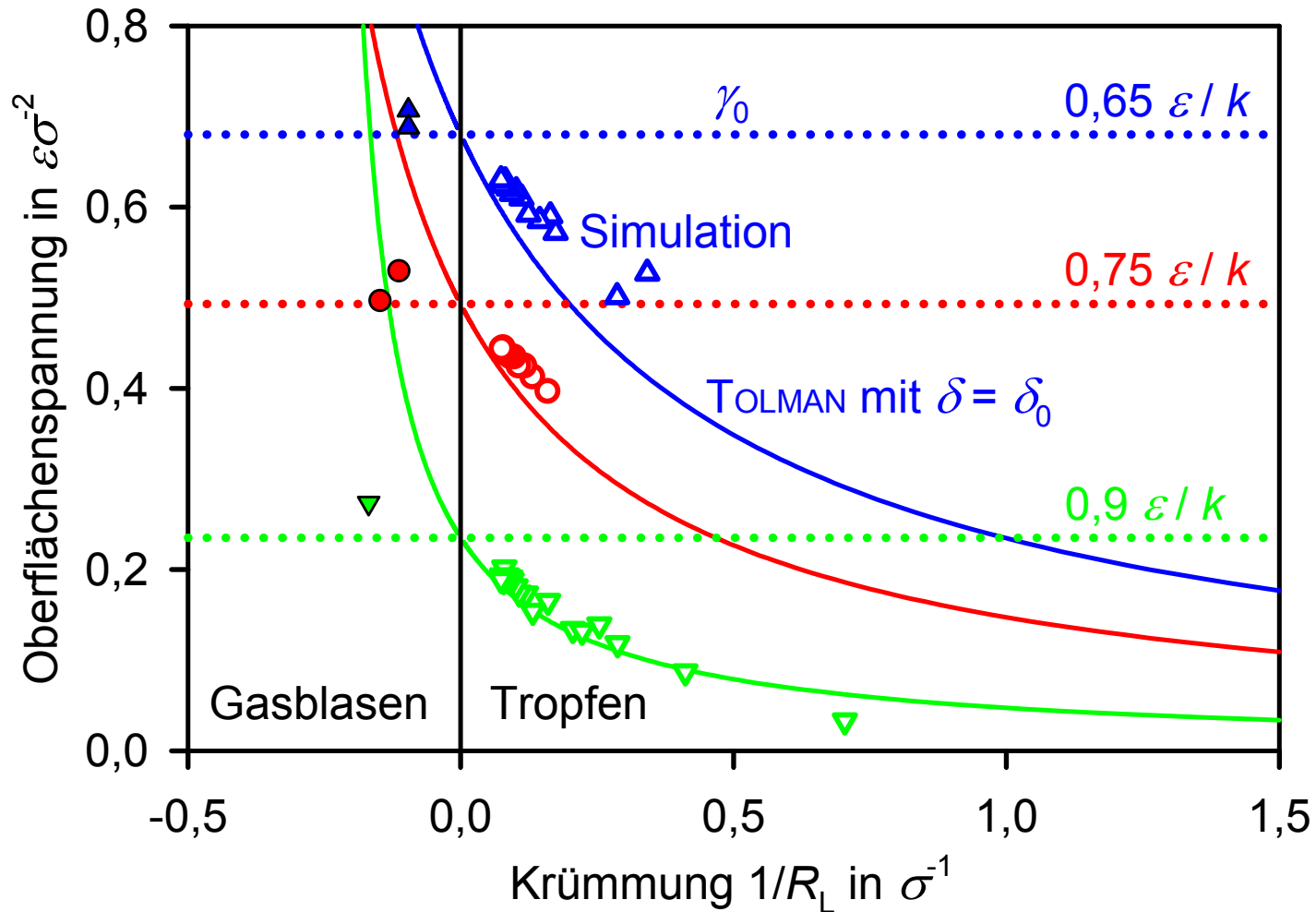
sinkt (nicht nach TG)

„it is not clear to us“

TOLMAN-Länge: Simulationsergebnisse



Oberflächenspannung: Simulationsergebnisse



Größe der thermodynamischen Phasengrenzfläche

Zu γ gehört die „Spannungsoberfläche“ (surface of tension) A_γ mit

$$\gamma = \left(\frac{\partial G_A}{\partial A_\gamma} \right)_T.$$

Der LAPLACE-Radius ergibt sich aus der Oberflächenspannung.

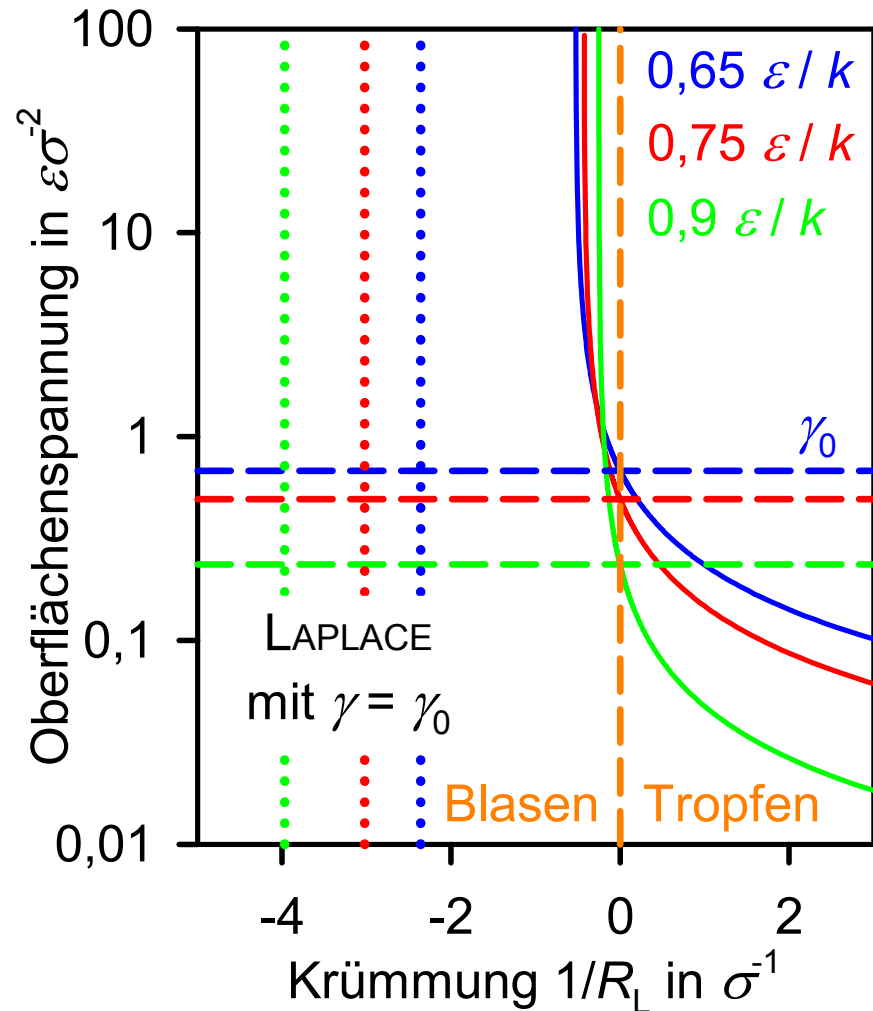
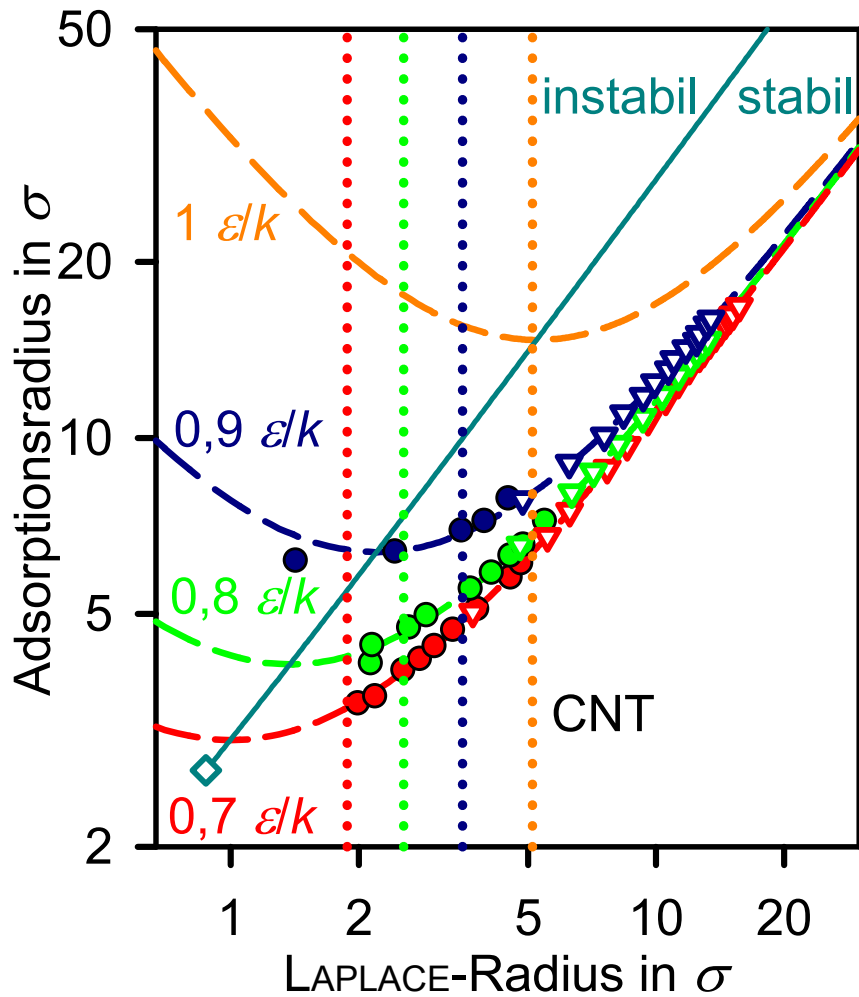
Falsche Hypothese: $A_\gamma = 4\pi R_L^2$?

Sphärischer Ansatz $2 dV = R_\gamma dA_\gamma$ ergibt im Gleichgewicht $R_\gamma = R_L$.

Die Größe der thermodynamischen Grenzfläche ist also gegeben durch

$$dA_\gamma = \frac{2dn}{\rho R_L} \approx \frac{8\pi R_e^2}{R_e - \delta} dR_e.$$

Stabilitätsgrenze des TOLMAN-Modells



Fazit

- Die **TOLMAN-Gleichung** beschreibt $\gamma(R_\gamma)$ für Gasblasen qualitativ und für Tropfen auch quantitativ richtig
- Die Grenzflächendicke hängt signifikant von der Krümmung ab. Die **TOLMAN-Länge** ist für Tropfen positiv, für Gasblasen gibt es einen VZW.
- **Gleichgewicht** nur bis zu einer gewissen Krümmung möglich
- Die **Spinodale** charakterisiert den Übergang zwischen Metastabilität und Instabilität der Bulk-Phasen
- Im TOLMAN-Modell ergibt sich für Tropfen und Gasblasen ein **minimaler LAPLACE-Radius** und damit eine duale Charakterisierung der Spinodale.
- Für kleinere Tropfen und Gasblasen muss die Dynamik der Phasengrenzfläche analysiert werden → **TRR**