

Molekulare Methoden für die Simulation von Prozessen an Phasengrenzflächen

Kolloquium Computational Molecular Engineering

Kaiserslautern, 9. März '11
Martin Horsch



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



DAAD

Deutscher Akademischer Austausch Dienst
German Academic Exchange Service

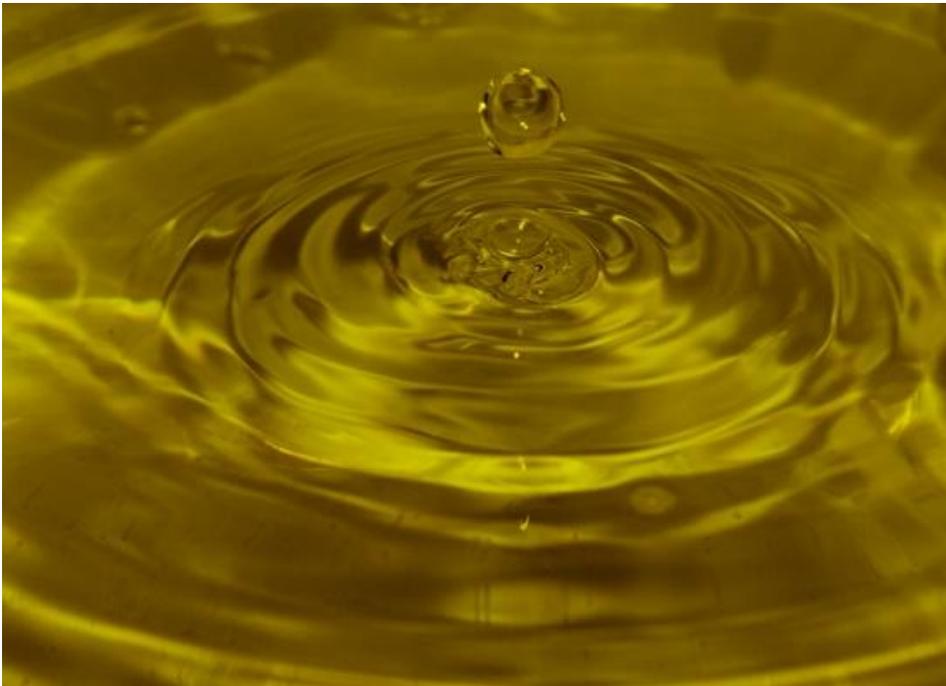
ThEt



UNIVERSITÄT PADERBORN
Die Universität der Informationsgesellschaft

Phasengrenzflächen

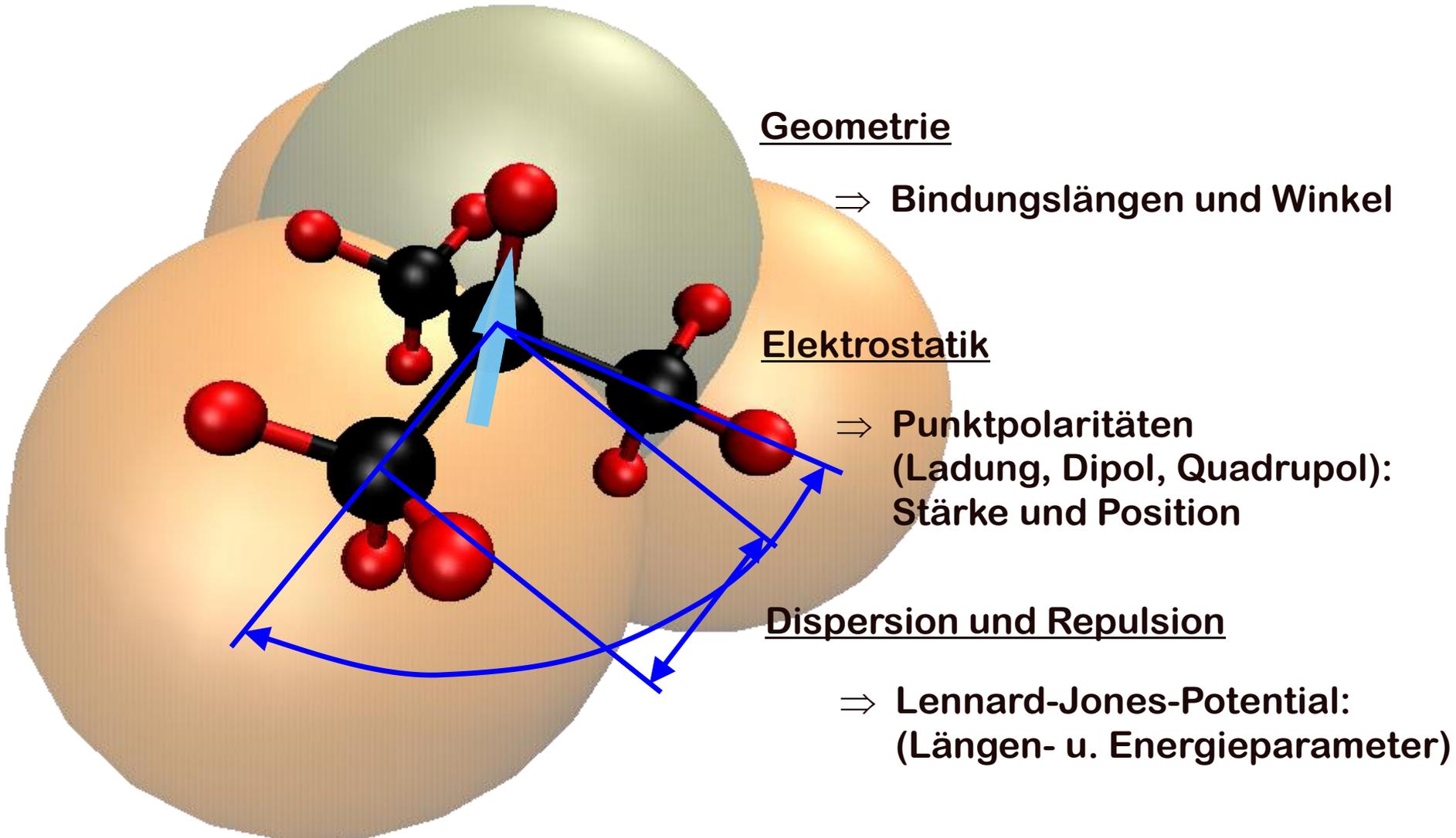
Phasen sind im phänomenologischen Verständnis die Bereiche, in denen sich Ordnungsparameter kontinuierlich ändern. Daraus folgt für die Grenzflächen:



- Einer oder mehrere Ordnungsparameter ändern sich sprunghaft.
- Die Grenzflächen sind echt zweidimensional.
- Sie werden im wesentlichen durch ihre Größe f und zwei Krümmungsradien R_1 und R_2 beschrieben.

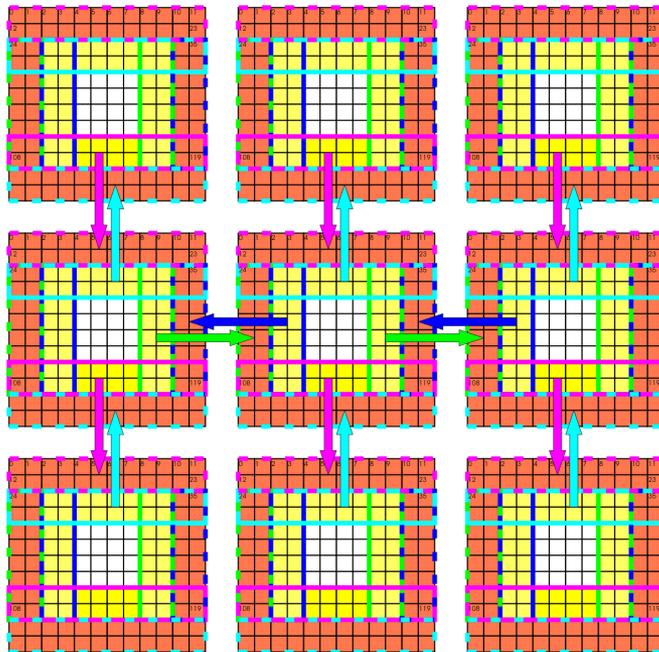
[<http://bythor.com/>]

Molekulare Modellierung

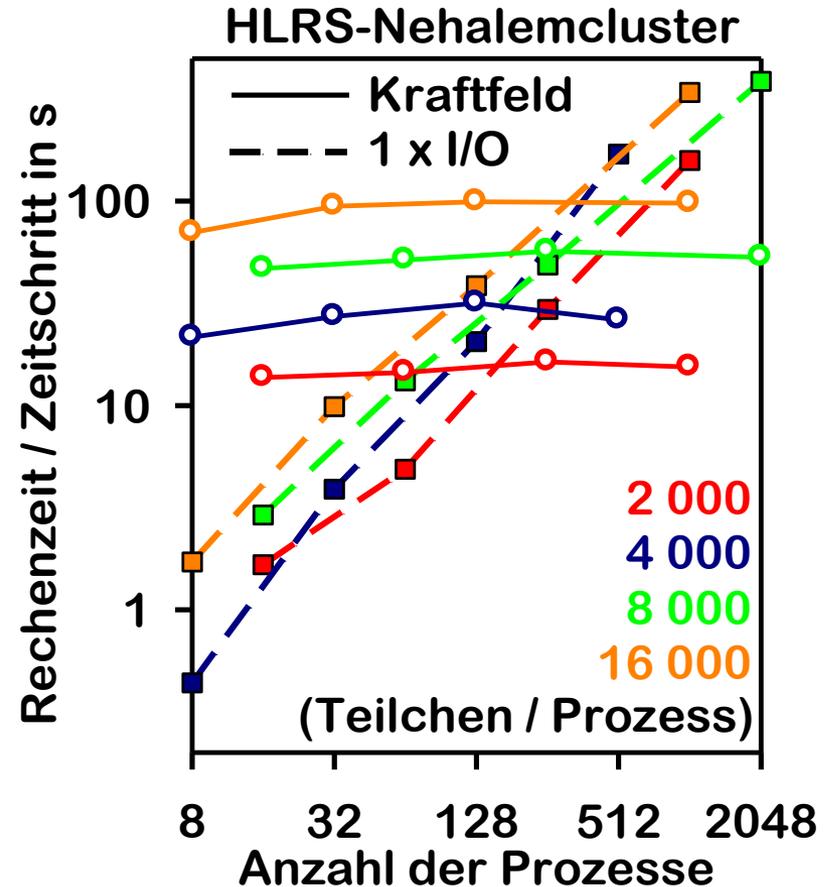


Massiv-parallele Molekulardynamik-Simulation

volumenbasierte Parallelisierung

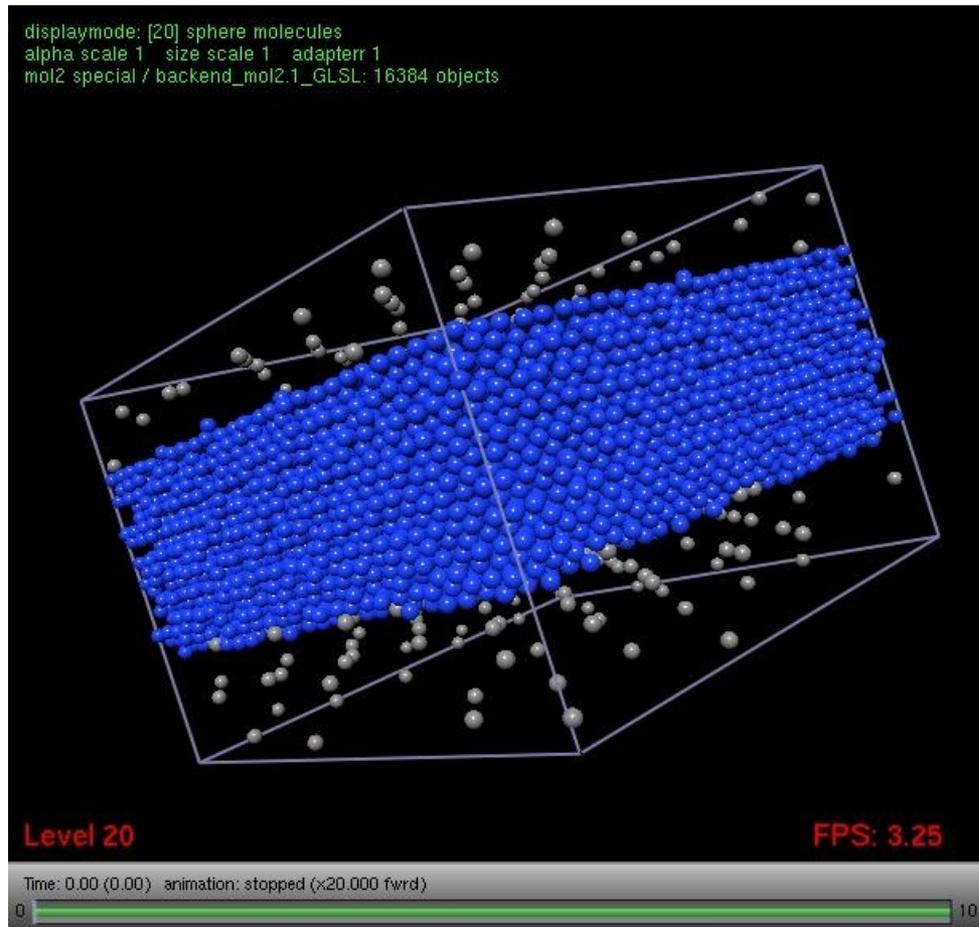


Volumen ist parallelisierbar,
Zeit nicht ...



Phasengrenzbereiche auf molekularer Ebene

Methan bei $T = -150,6 \text{ °C}$



Molekulare Betrachtung:

- Die Phasengrenze lässt sich nicht ohne weiteres als zweidimensional darstellen.
- Der Ordnungsparameter ρ ändert sich kontinuierlich (nicht sprunghaft). Die Grenzflächendicke divergiert mit $T \rightarrow T_c$.
- Fluktuationen und Konfigurationen abseits des mechanischen Gleichgewichts treten auf.

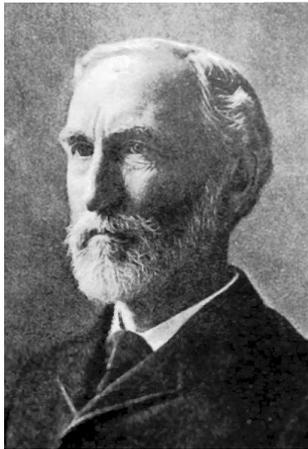
Phasengrenzen bei J. W. Gibbs

Ja

Die innere (dreidimensionale) Struktur der Phasengrenze bestimmt ihre Eigenschaften.

Aber

Beziehungen der axiomatischen Thermodynamik gelten für effektive zweidimensionale Grenzflächen.



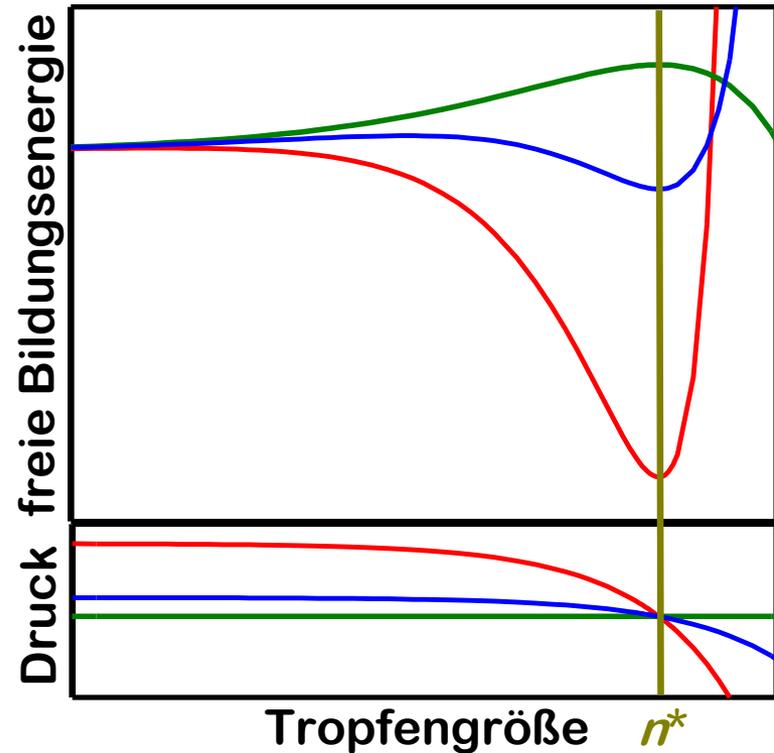
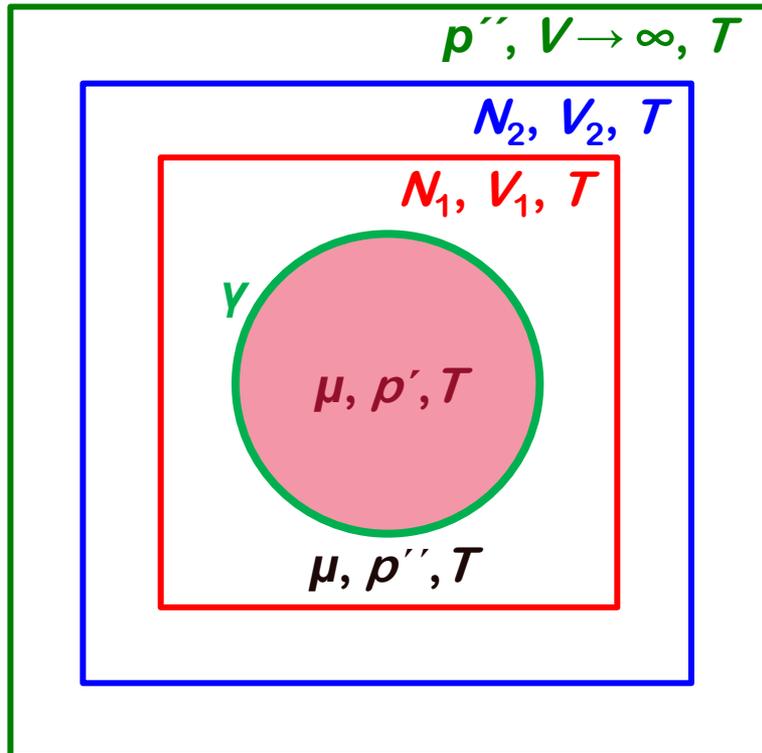
„take some point [...] and imagine a geometrical surface to pass through this point and all other points which are similarly situated [...] called the **dividing surface** [...] all the surfaces which can be formed in the described manner are evidently parallel“ [J. W. Gibbs, *On the equilibrium of heterogeneous substances* (1876/77), S. 380].

Die von Gibbs hergeleiteten **Gesetze** gelten **allgemein**.

Die **konkreten Werte** können aber davon abhängen, wie der Grenzbereich zwischen den Phasen auf zwei Dimensionen **projiziert** wird, d.h. von der Wahl der **trennenden Fläche**.

Phasengleichgewicht mit gekrümmter Grenzfläche

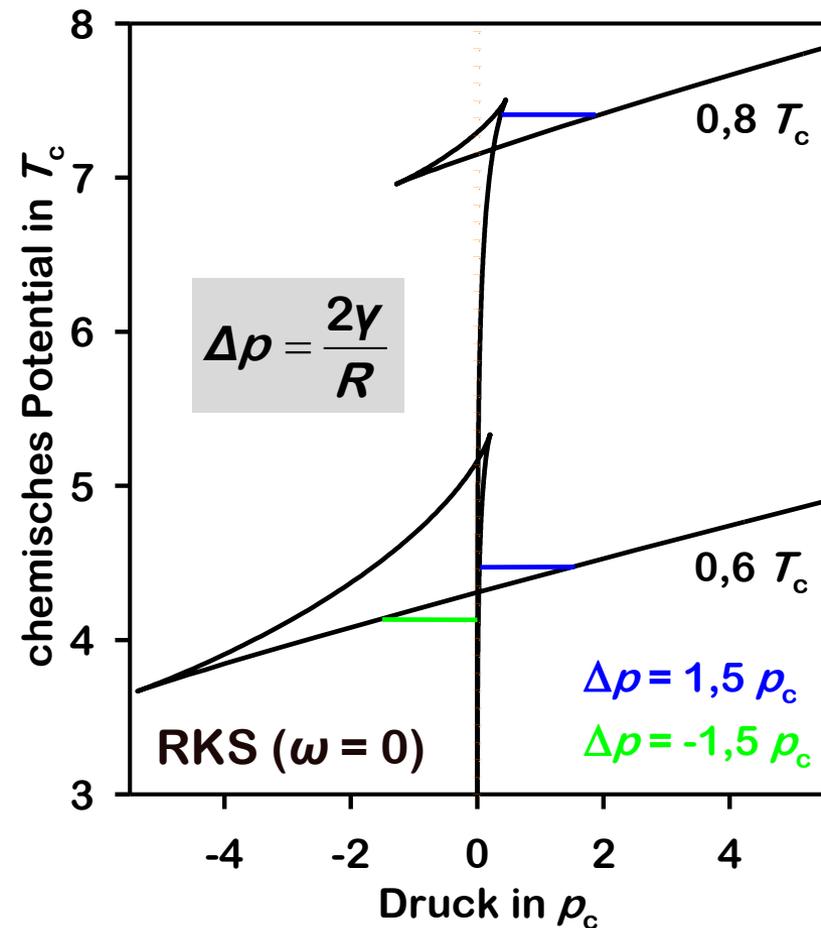
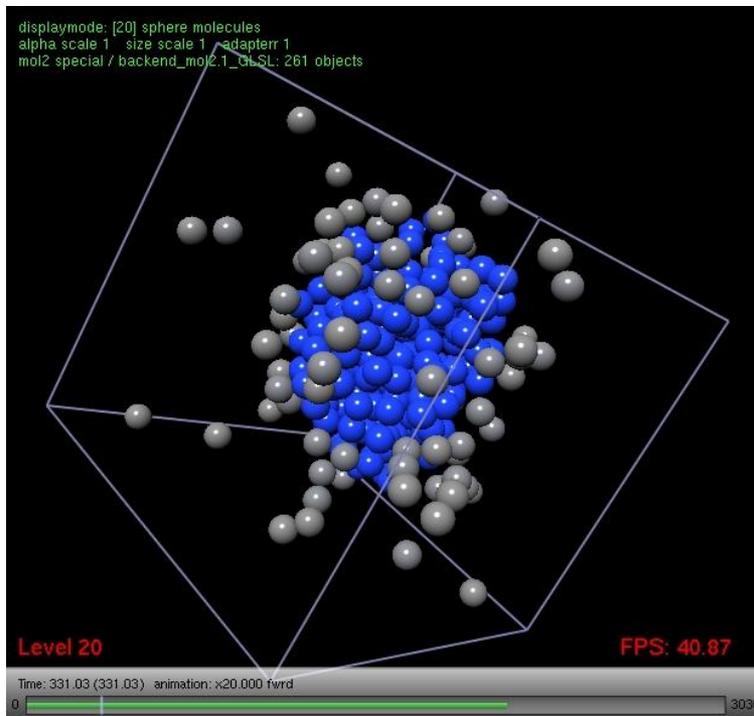
Freie Bildungsenergie und Stabilität eines Tropfens



Laplace-Gleichung

Phasengleichgewichte mit gekrümmter Grenzfläche

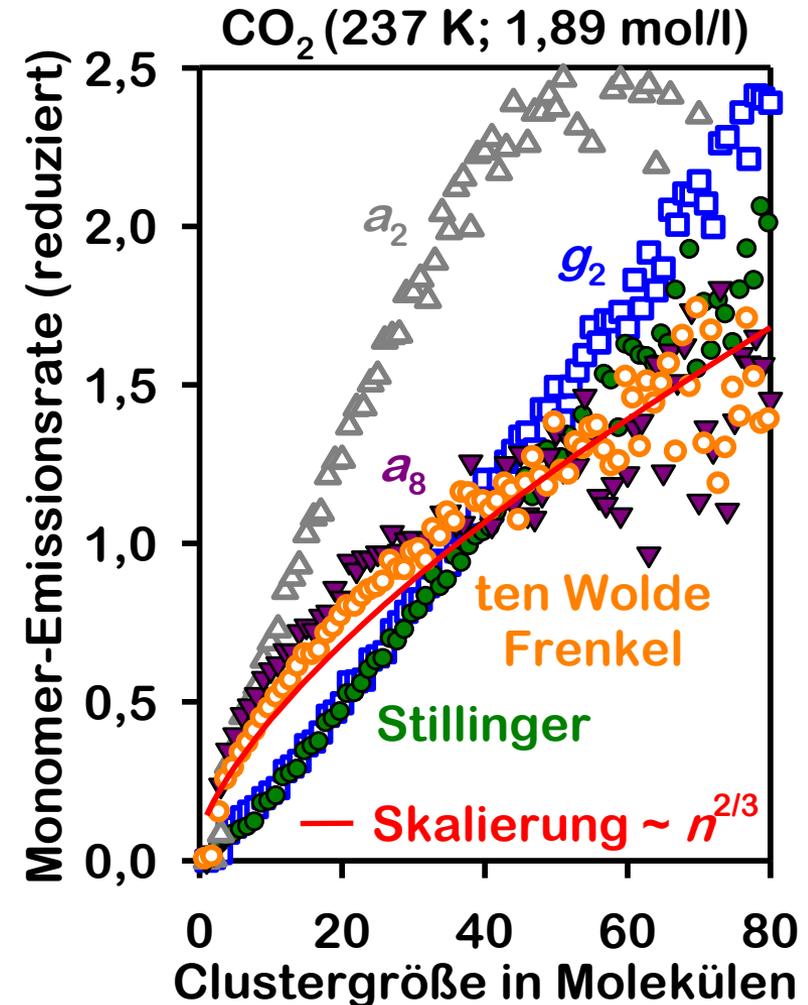
- Tropfen + metastabiler Dampf
- Blase + metastabile Flüssigkeit



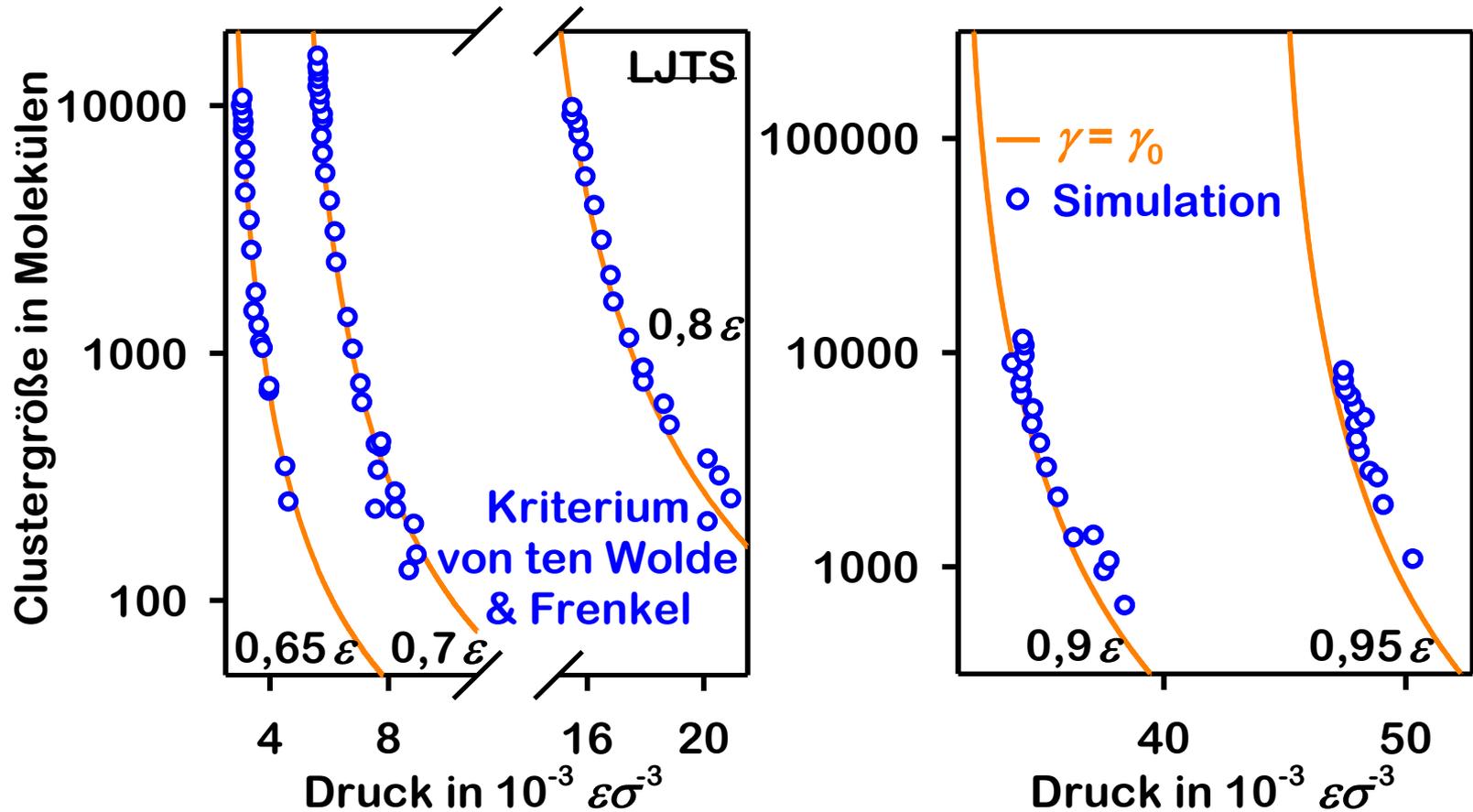
Clusterkriterien

- Teilchen, die weniger als $1,5 \sigma$ voneinander entfernt sind, werden als flüssig betrachtet (Stillinger).
- Teilchen mit mehr als vier Nachbarn innerhalb von $1,5 \sigma$ gehören zur Flüssigphase (ten Wolde-Frenkel).
- Ein Teilchen ist flüssig, wenn es mit seinen k nächsten Nachbarn eine Kugel bildet, deren Dichte über dem arithmetischen (a_k) bzw. geometrischen (g_k) Mittel aus ρ' und ρ'' liegt.

Wedekind: Das Nukleationstheorem passt am besten zum ten Wolde-Frenkel-Kriterium.



Clustergröße im Gleichgewicht



Simulationsergebnisse bestätigen die Kapillaritätsapproximation.

Oberflächenspannung

Mechanischer Ansatz

Bakker-Buff-Gleichung:

$$\gamma = R^{-2} \int_{\text{in}}^{\text{out}} dz z^2 [\rho_N(z) - \rho_T(z)]$$

$$(2\gamma)^3 = -\Delta p^2 \int_{\text{in}}^{\text{out}} d\rho_N(z) z^3$$

Irving-Kirkwood-Drucktensor:

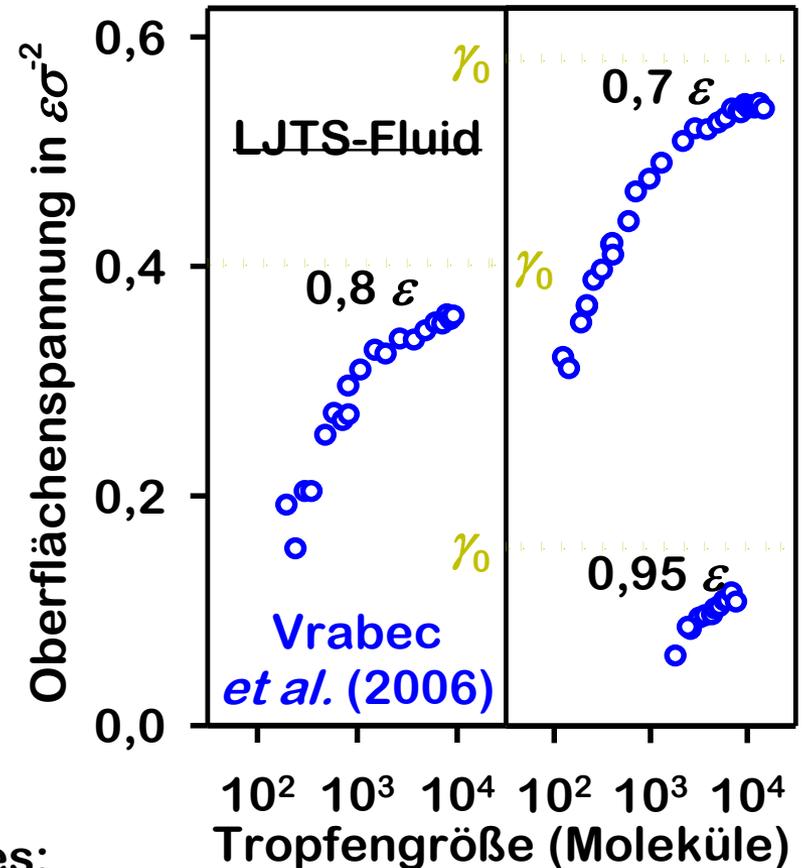
$$p_N(z) = \sum_{\{i,j\} \in \mathbf{S}(z)} \frac{f_{ij} |\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{ij}|}{4\pi z^3 r_{ij}} + kT\rho(z)$$

Übergang des Normaldruck-
profils beim Radius R .

Krümmung senkt γ maßgeblich.

Vorteile eines mechanischen Ansatzes:

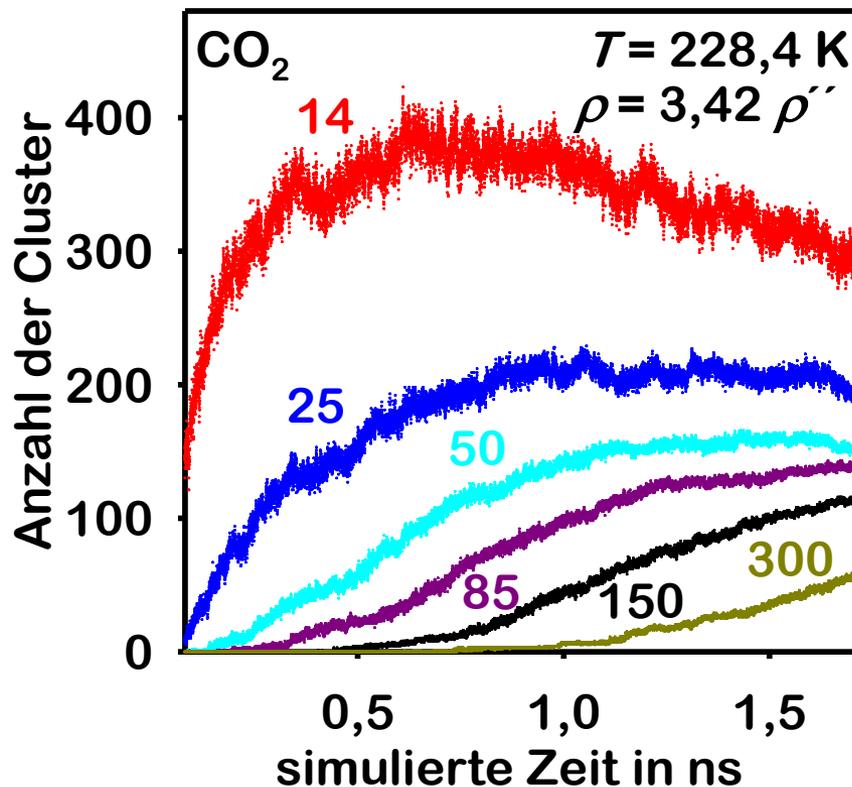
- Analyse des Gleichgewichtes (keine instabilen Zustände)
- Berechnet den Laplace-Radius



Homogene Nukleation im kanonischen Ensemble

Methode von Yasuoka und Matsumoto

Anzahl der gebildeten Tropfen mit mehr als ℓ Molekülen pro V und Δt



Ansatz:

Bestimme eine Rate J_ℓ für verschiedene Werte von ℓ .

Tendenz:

$$\ell \gg n^* \Rightarrow J_\ell \approx J$$

Schwäche des Ansatzes:

Die Übersättigung sinkt im Laufe der Simulation ...

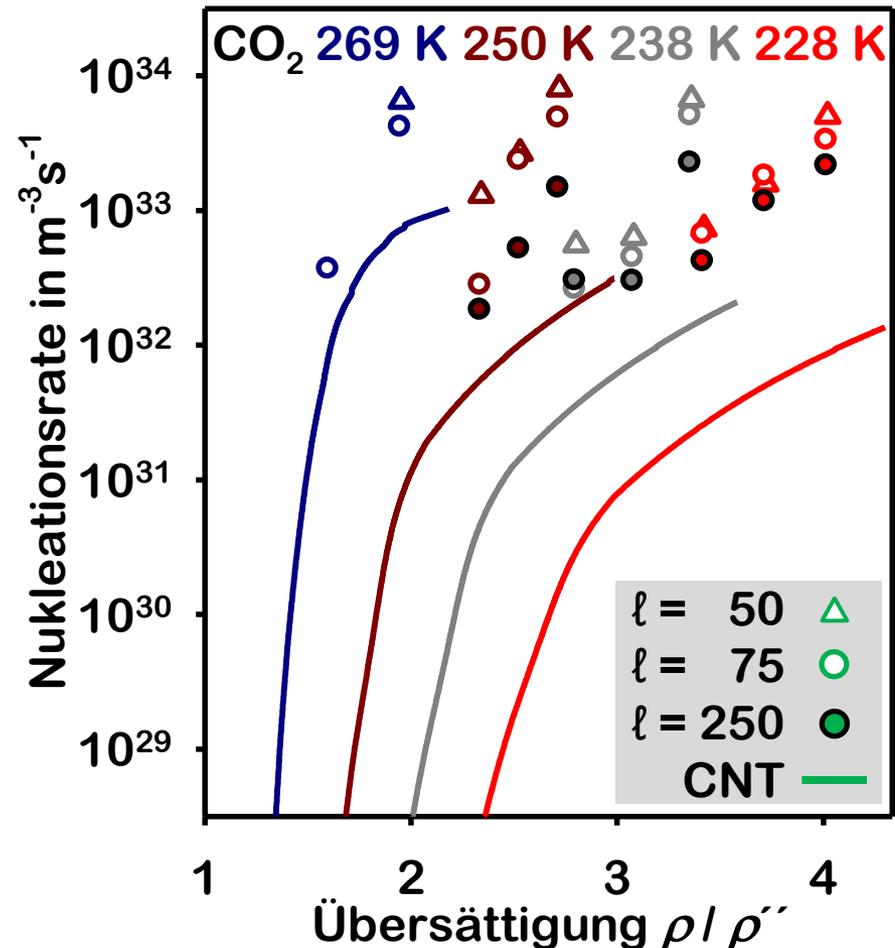
Nukleationsrate / klassische Nukleationstheorie

Klassische Nukleationstheorie (CNT):

- Kinetische Gastheorie
- Tropfen sphärisch ...
- ... und inkompressibel
- Kapillarität ($\gamma = \gamma_0$)

CH_4 , C_2H_6 , CO_2 :

YM bestätigt CNT im Großen und Ganzen.



Großkanonische Simulation übersättigter Dämpfe

Grand canonical molecular dynamics (GCMD) nach Cielinski:

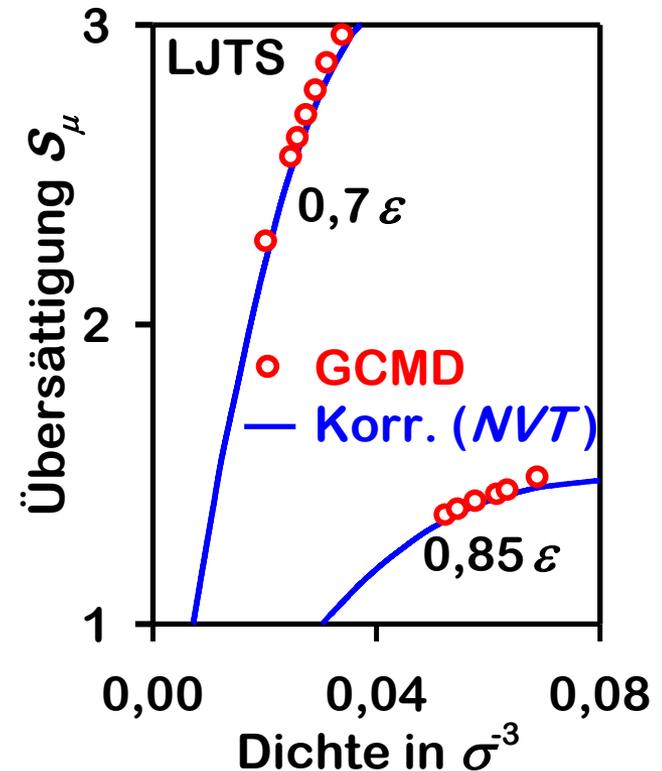
- Vorgabe von μ , V und T
- Einsetzung/Löschung von Teilchen alternierend mit kanonischen MD-Schritten:

Einsetzung:

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

Löschung:

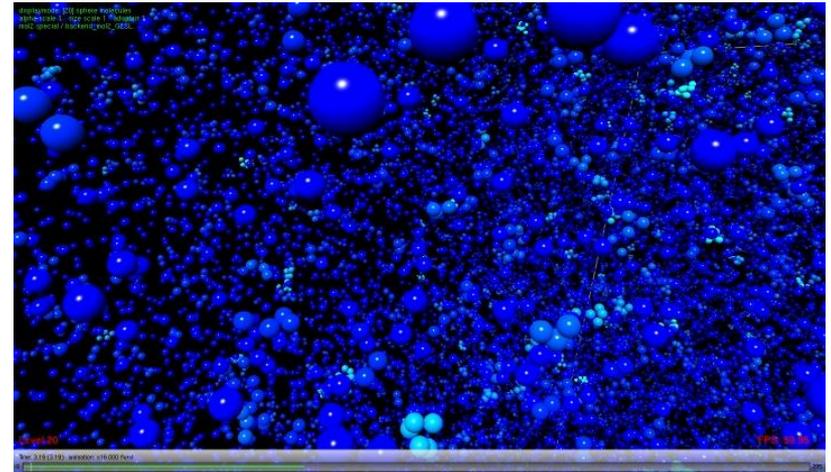
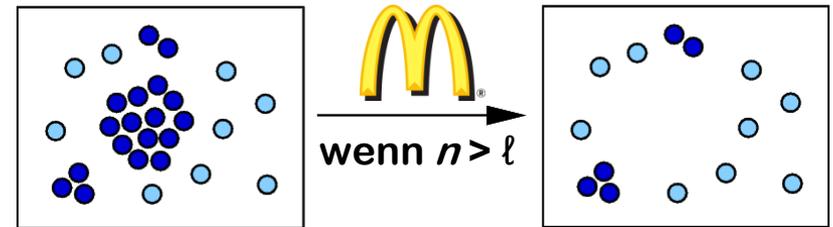
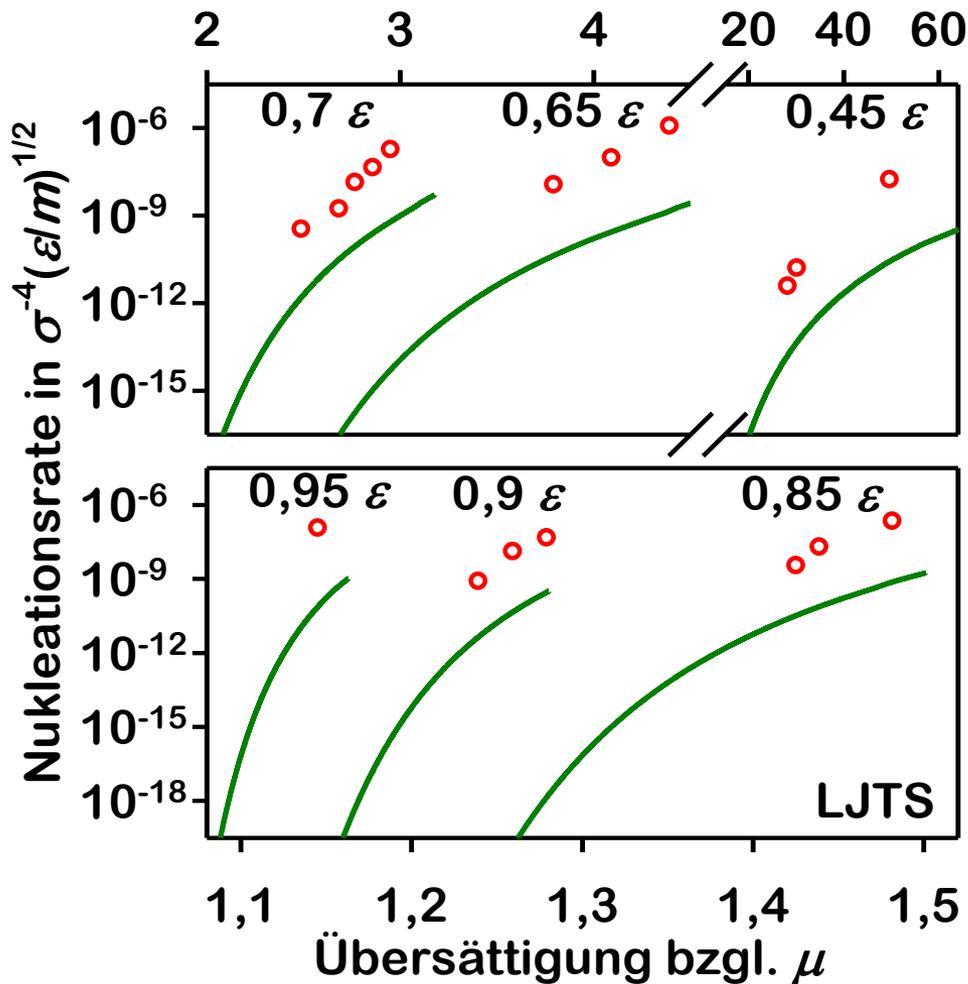
$$P_{\text{del}} = \min \left[1, \exp \left(\frac{-\mu - \Delta U_{\text{pot}}}{T} \right) \frac{1}{\Lambda^3 \rho} \right]$$



→ Für $\mu > \mu_s(T)$ stellt sich dauerhaft ein übersättigter Zustand ein.

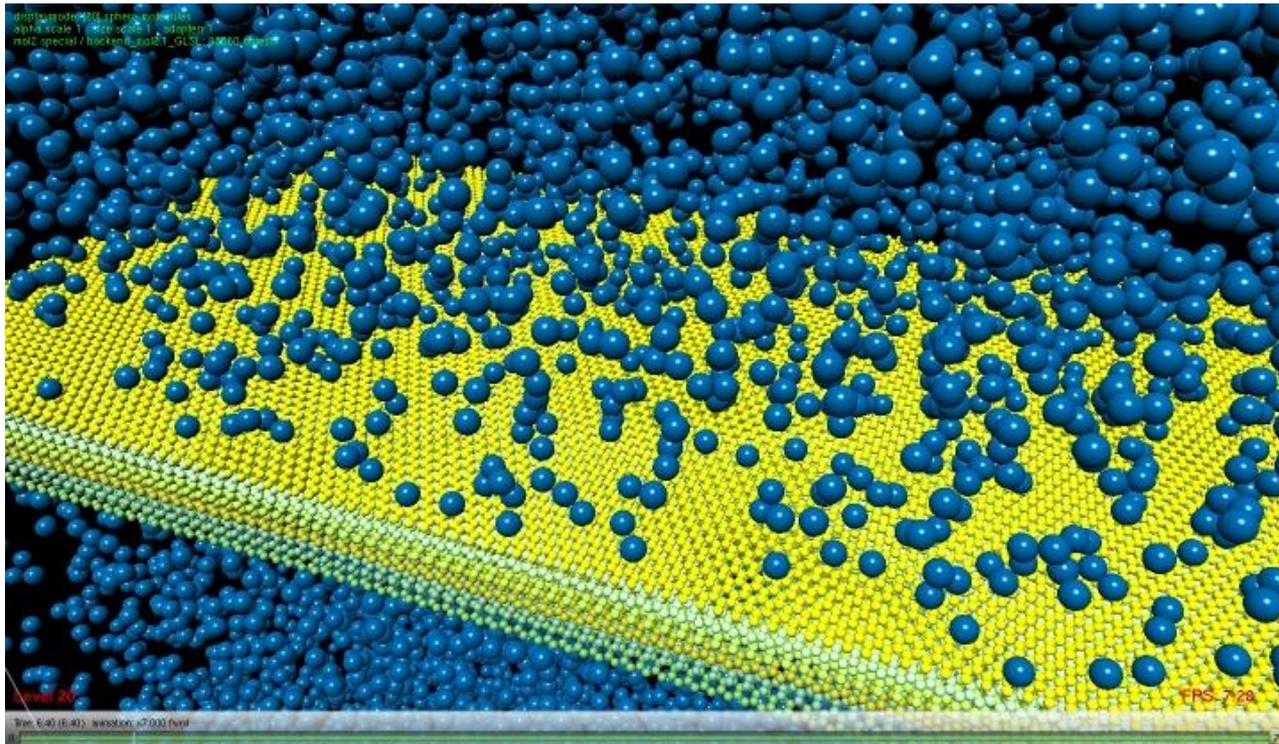
McDonald's Dämon

Stationäre Simulation eines Nichtgleichgewichts:



Heterogene Nukleation

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

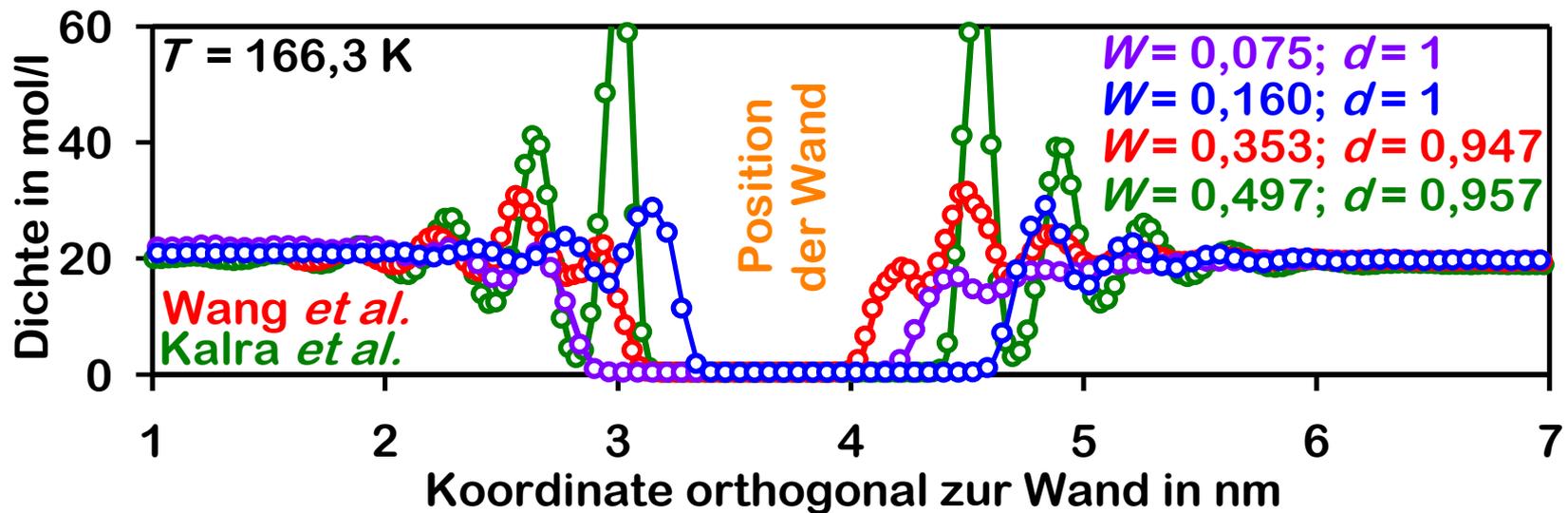


Homogene Nukleationsrate: $J_{\text{hom}} = 2 \cdot 10^{-16} \varepsilon^{0.5} m^{-0.5} \sigma^{-4}$

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

Dispersive Wechselwirkung zwischen Fluid und Wand

Modellierung der dispersiven Wechselwirkung im Fluid sowie zwischen Fluidmolekülen und Wandatomen durch das LJTS-Potential:



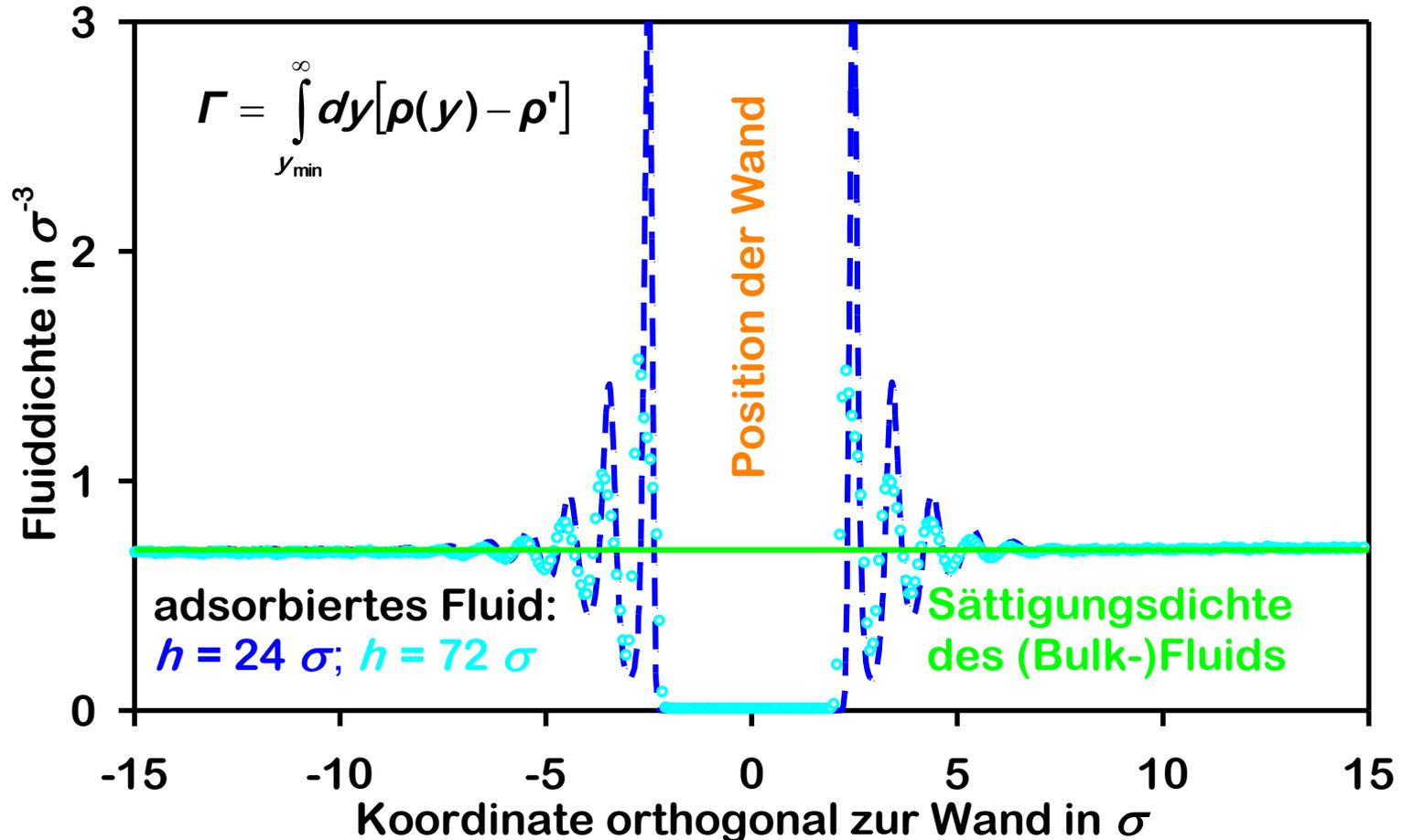
Ungleicher LJTS-Energieparameter: $\epsilon_{FW} = W \cdot \epsilon$

Ungleicher LJTS-Längenparameter: $\sigma_{FW} = d \cdot \sigma$

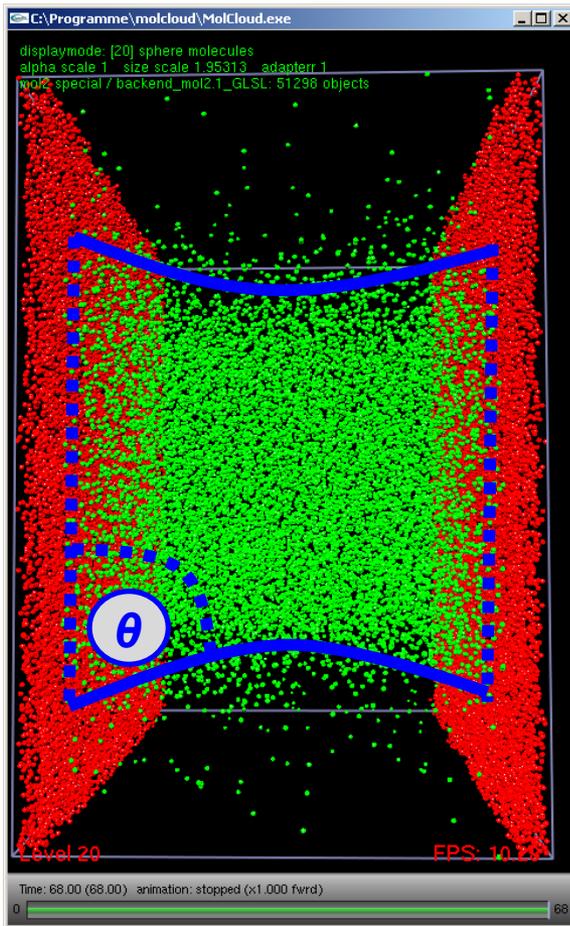
(Das Dichteverhältnis entspricht dem von Graphit zu flüssigem Methan)

Großkanonische Simulation der Adsorption

LJTS (Graphit/Argon): $T = 0,85 \varepsilon$ und $\mu = \mu_s(T)$



Tolman-Ansatz: Zylindrische Grenzflächen



Gibbs-Adsorptionsgleichung

$$d\gamma = -\Gamma d\mu$$

Tolman (zylindrisch)

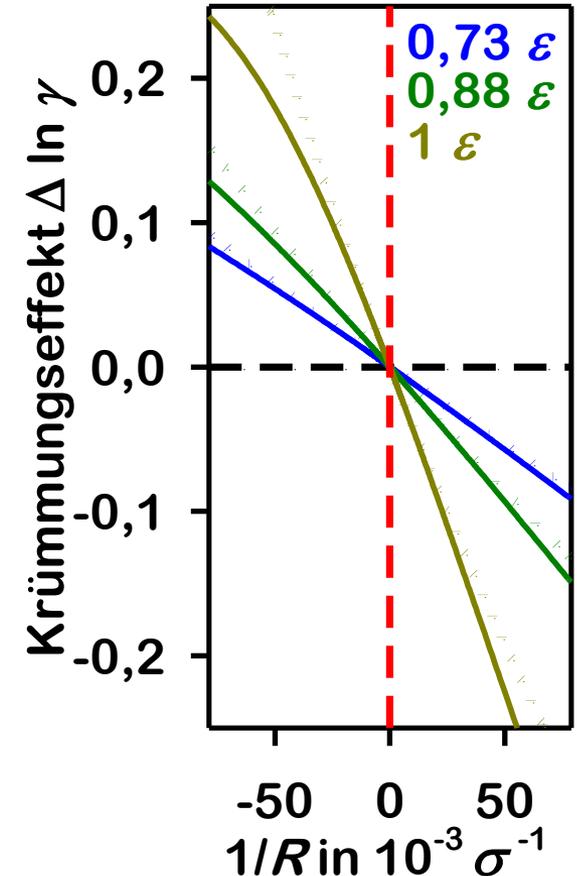
$$\frac{\gamma dR}{R d\gamma} = 1 + \left(\frac{\delta}{R} + \frac{\delta^2}{2R^2} \right)^{-1}$$

$$\frac{\gamma_0}{\gamma} \approx 1 + \frac{\delta_0}{R} + \frac{2\delta_0^2}{R^2}$$

Young-Tolman

$$\cos \theta = \Delta\gamma_s / \gamma$$

$$\approx \left(\frac{\gamma_0}{\Delta\gamma_s} + \frac{2\delta_0}{h} \right)^{-1}$$

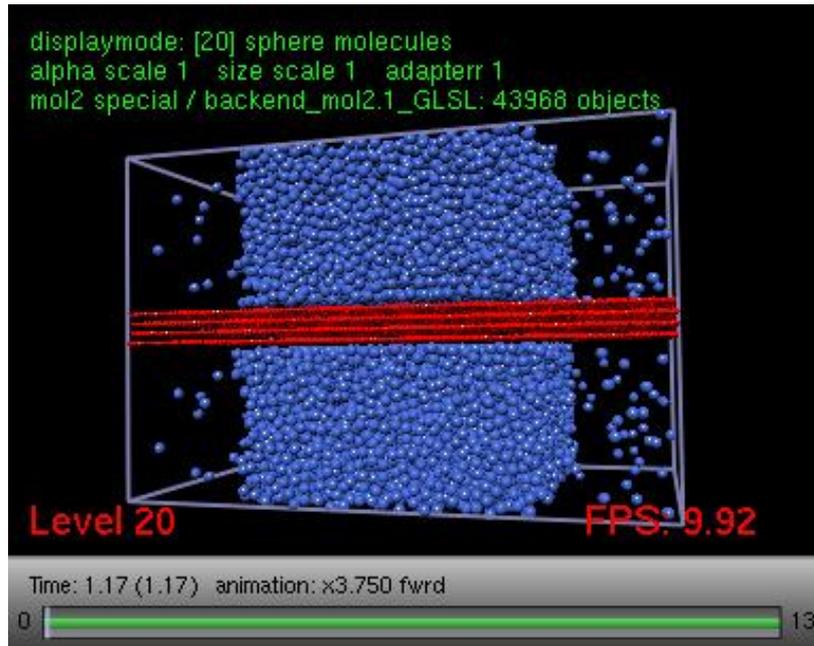


Molekulare Simulation des Kontaktwinkels

Ansatz

LJTS-Fluid, allgemeines
Wandmodell

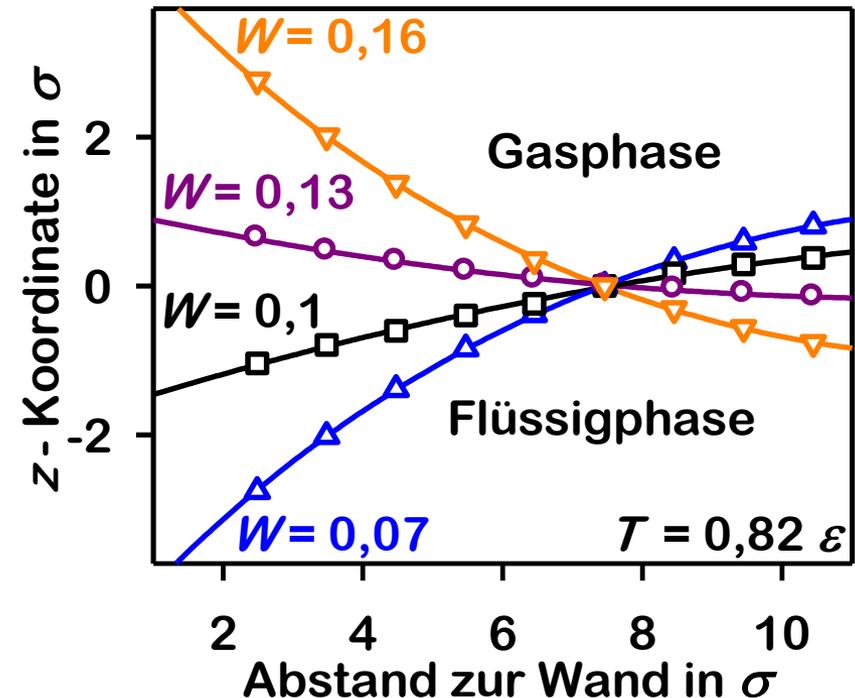
Dispersionsenergie $\varepsilon_{fw} = W\varepsilon$



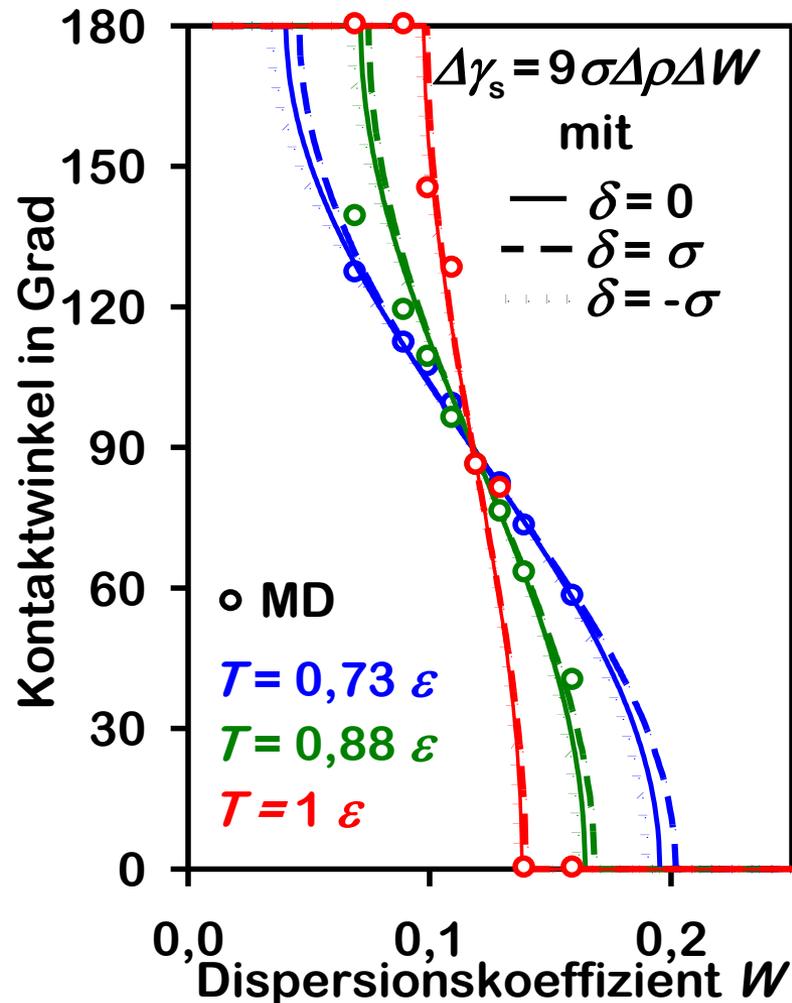
Gleichgewichtszustand

Meniskus ist ein
Zylindersegment

(Kriterium: mittlere Dichte)



Kontaktwinkel: Simulationsergebnisse



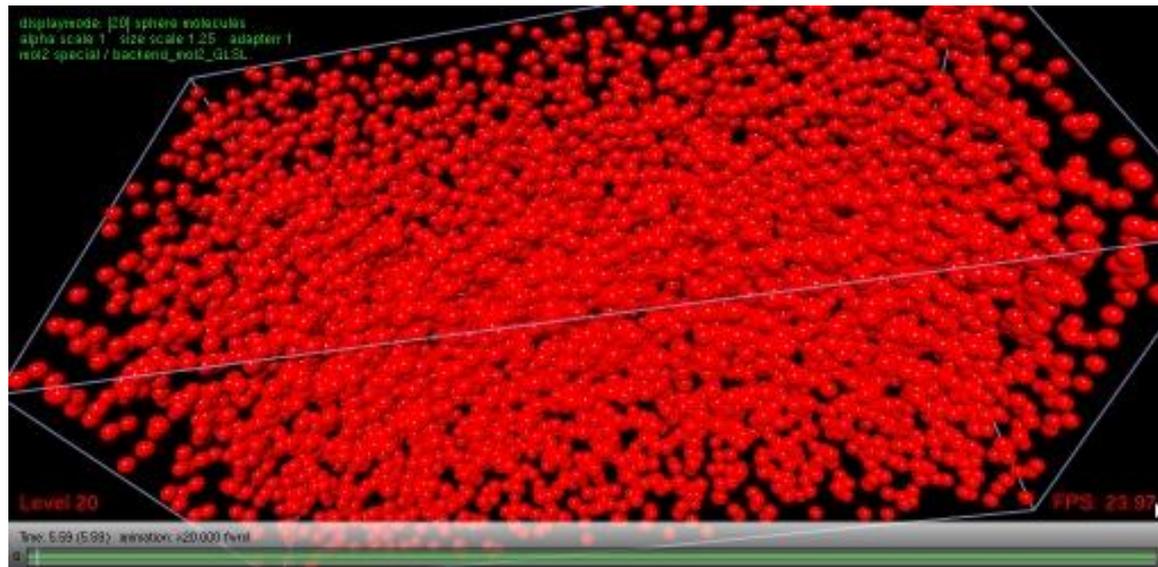
Qualitative Beobachtungen:

- Nur ein enger Wertebereich für W ergibt einen Kontaktwinkel
- Bei einem temperaturunabhängigen Wert von W ergibt sich durch $\Delta\gamma_s = 0$ ein Kontaktwinkel von 90°
- Benetzungsübergang 1. Ordnung
- Allgemeine Tendenz: $\Delta\gamma_s \sim \Delta\rho\Delta W$
- Der Krümmungseinfluss auf θ ist bei hohen Temperaturen gering

Strömungssimulation auf molekularer Ebene

Dual control volume method

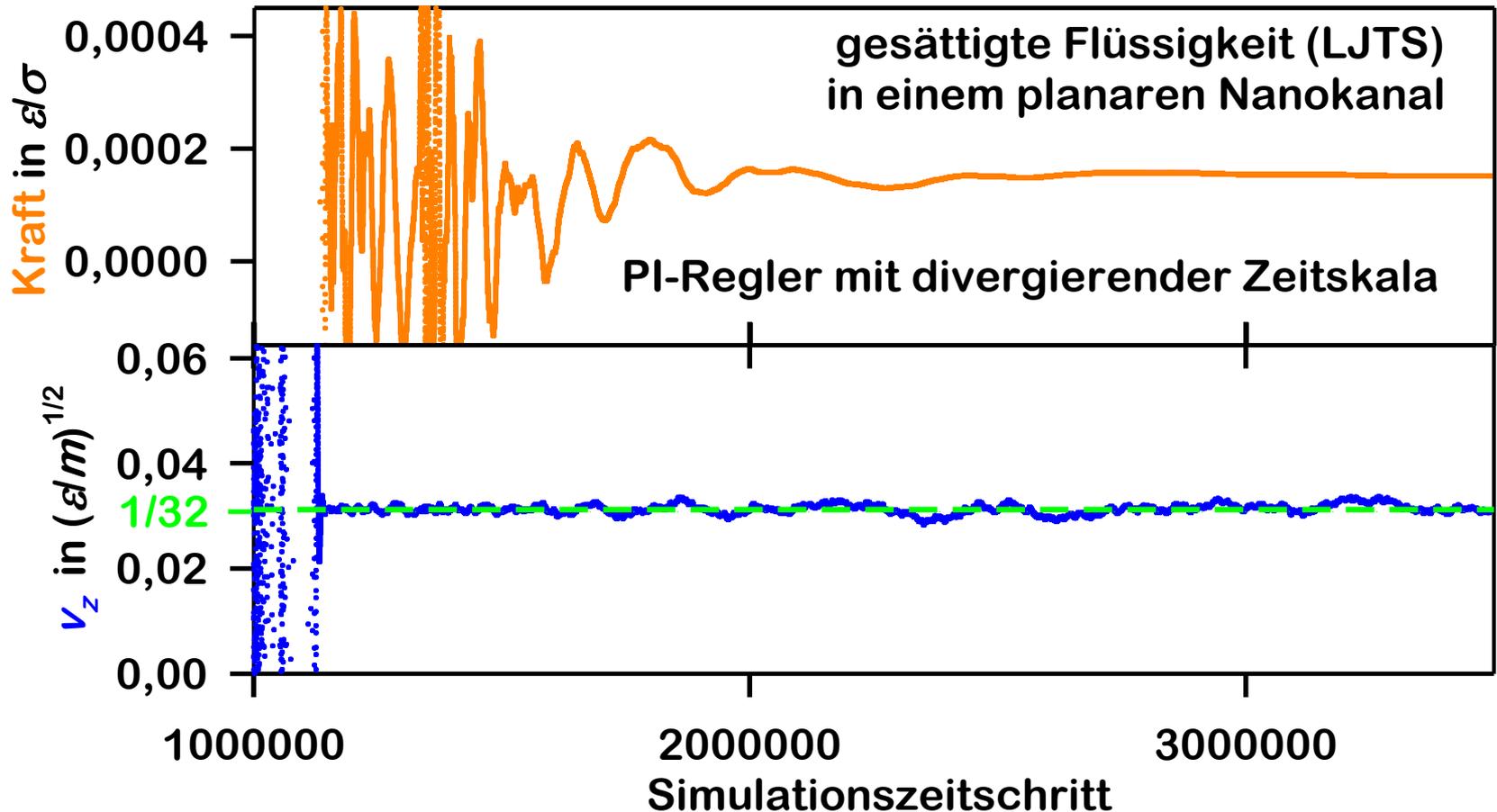
Vorgabe eines Gradienten des chemischen Potentials durch pseudo-großkanonische Simulation in zwei Teilvolumina



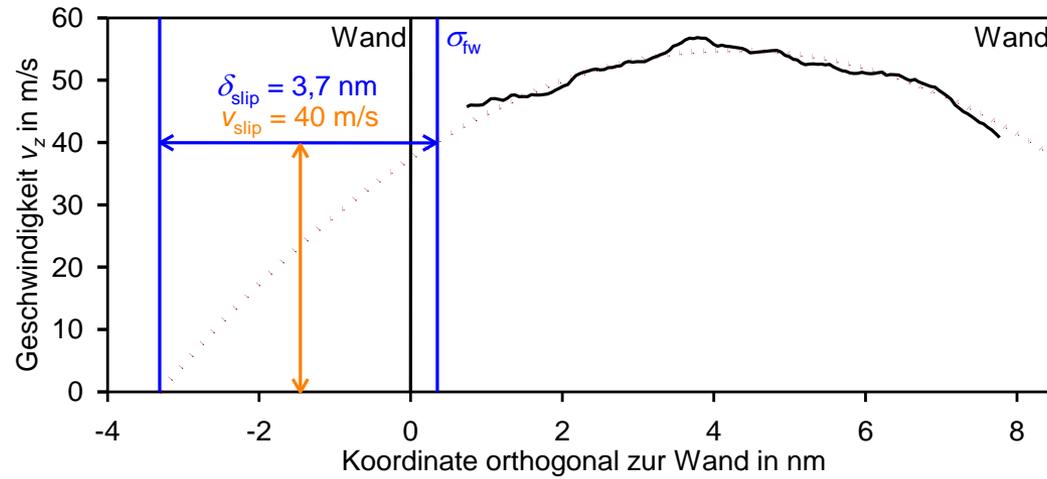
Onsager-Diffusionskoeffizient L über $\mathbf{J} = -L \nabla \left(\frac{\mu}{T} \right)$.

Poiseuille-Strömung in einem planaren Kanal

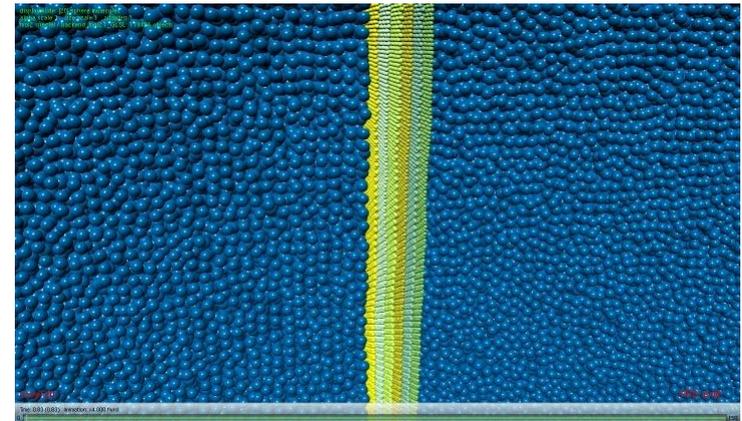
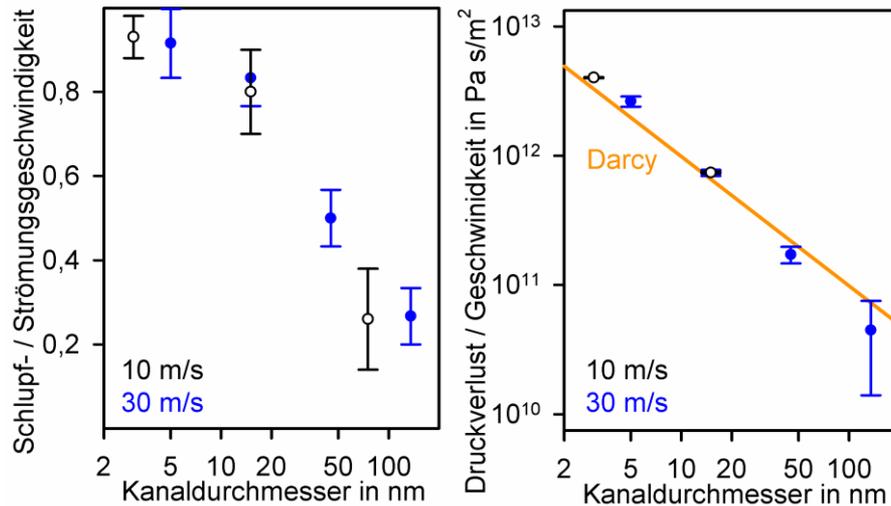
Kompensation des Druckverlustes durch eine zusätzliche Kraft:



Wandschlupf und Druckverlust

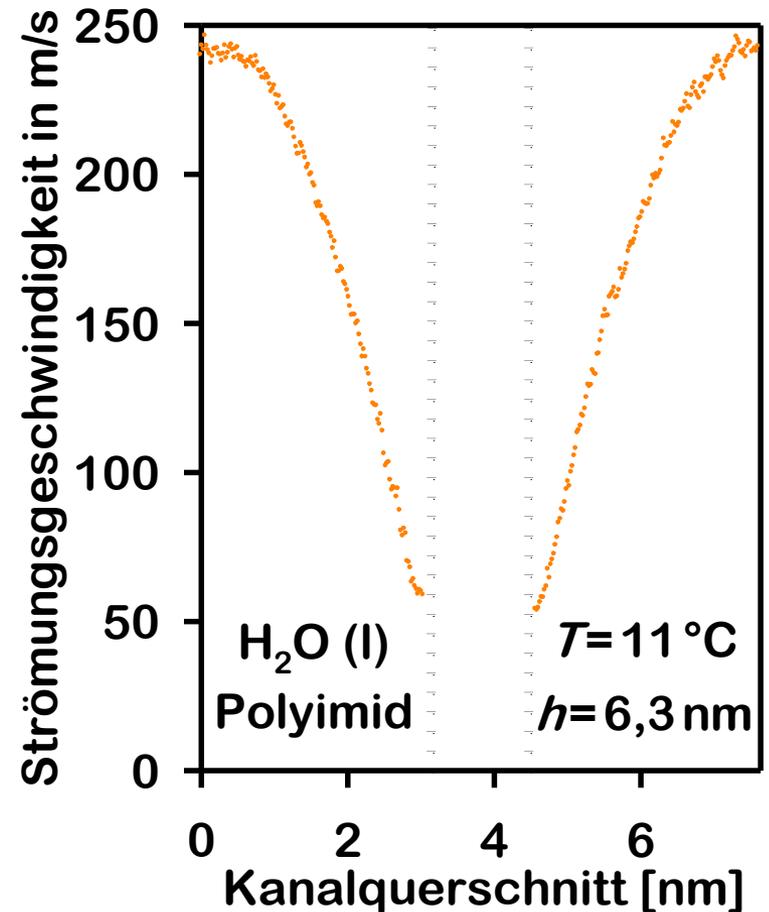
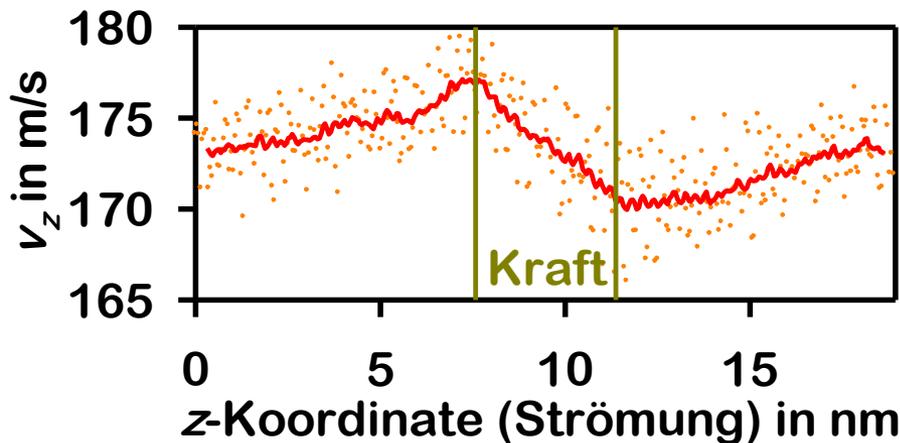
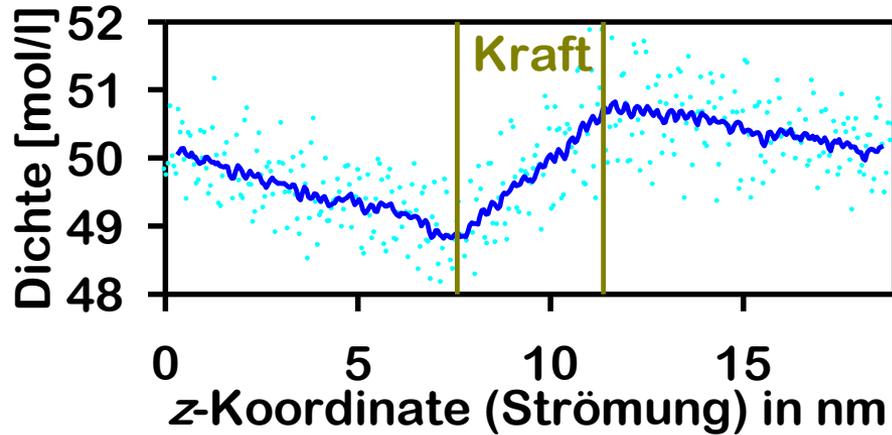


Graphit und LJTS-Methan: $T = 0,95 \epsilon$ mit d und W nach Wang *et al.*



Beschleunigung des Fluids in einem Teilvolumen

NESSMD-Methode (Salih, 2010):



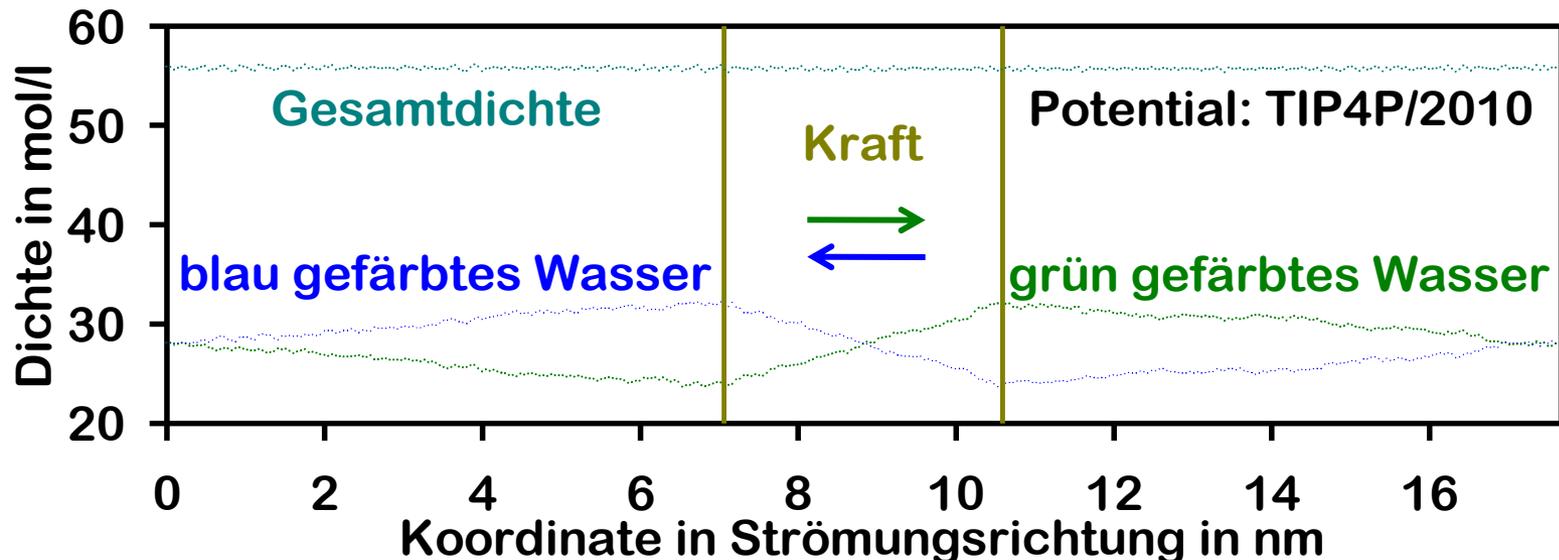
Diffusiver und viskoser Transportkoeffizient

Ansatz von Travis und Gubbins:

Additivität der diffusiven und viskosen Beiträge

$$\mathbf{J} = -D_{\text{eff}} \nabla \rho = -L' \nabla \mu - D' \nabla p.$$

Idee: Durch eine Simulation, in der nur das chemische Potential einen Gradienten aufweist, können die Beiträge separiert werden.



Zusammenfassung

- Die **molekulare Simulation** erlaubt es, auf der Grundlage physikalisch sinnvoller **Paarpotentiale** den inneren Aufbau und die Exzessgrößen von **Phasengrenzflächen** zu bestimmen.
- Im ***NVT*-Ensemble** sind **einzelne Tropfen** und **Gasblasen** stabil.
- Die **Nichtgleichgewichts-Molekulardynamik (NEMD)** simuliert Prozesse stationär in einem **Quasi-Ensemble**. Für den Anwendungsfall der **Nukleation** in übersättigten Dämpfen eignet sich dazu **McDonald's Dämon**.
- Der Einfluss der **dispersiven Wechselwirkung** zwischen Fluid und Wand auf den **Kontaktwinkel** wurde für Systeme ohne langreichweitige elektrostatische Effekte charakterisiert.
- Mehrere Methoden zur **NEMD-Simulation der Fluidodynamik** in **nanoporösen Systemen** wurden implementiert bzw. entwickelt.