



Molekulare Simulation von realen Fluiden an Phasengrenzflächen

Martin Horsch, Stefan Becker, Max Kohns, Stephan Werth und Hans Hasse
TU Kaiserslautern

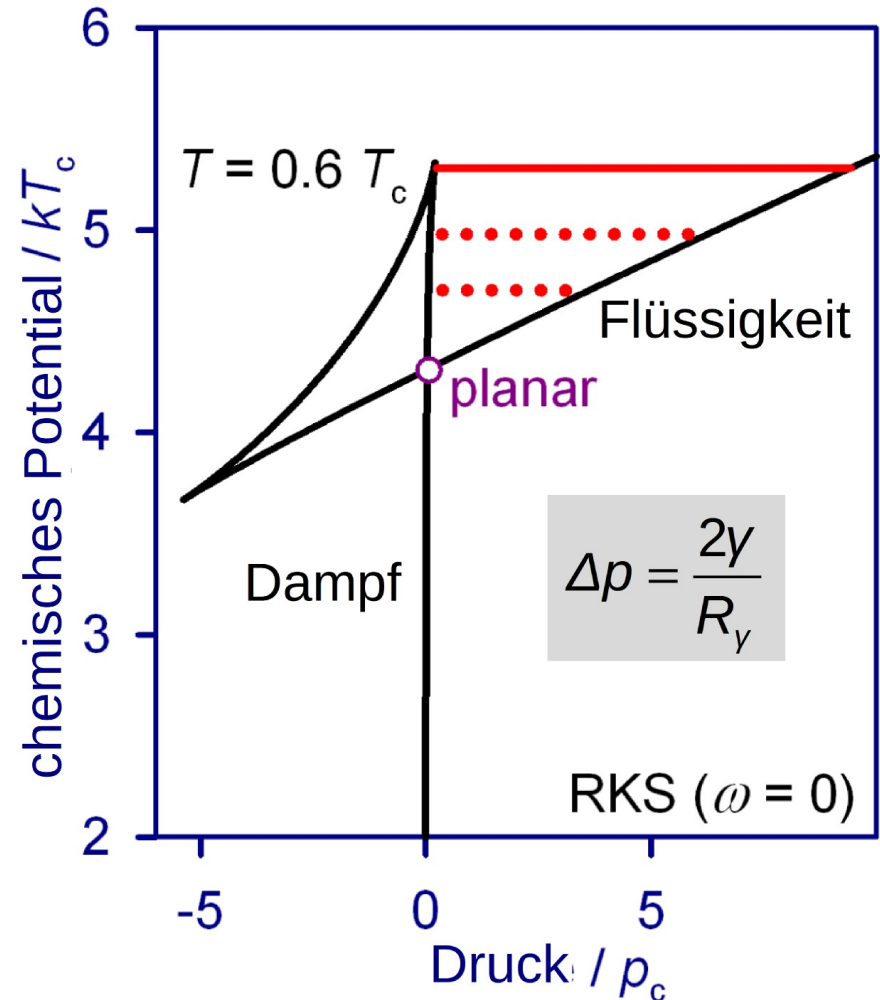
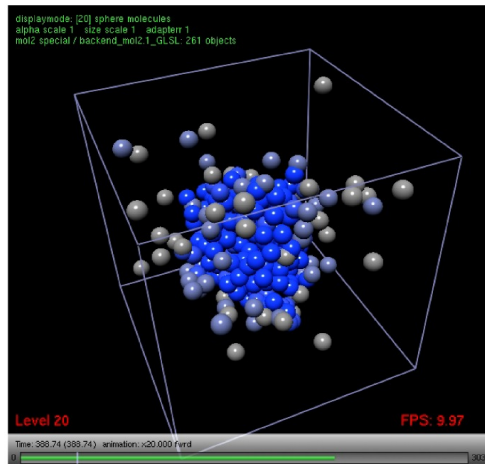
Würzburg, 27. September 13
Jahrestreffen der Fachgemeinschaft FDTT



**Computational
Molecular Engineering**

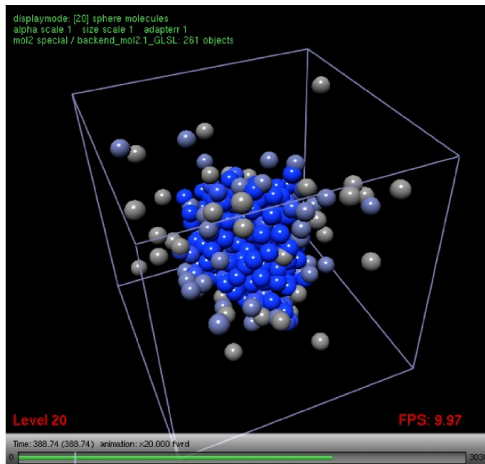
Gekrümmte Phasengrenzflächen

- Tropfen + übersättigter Dampf

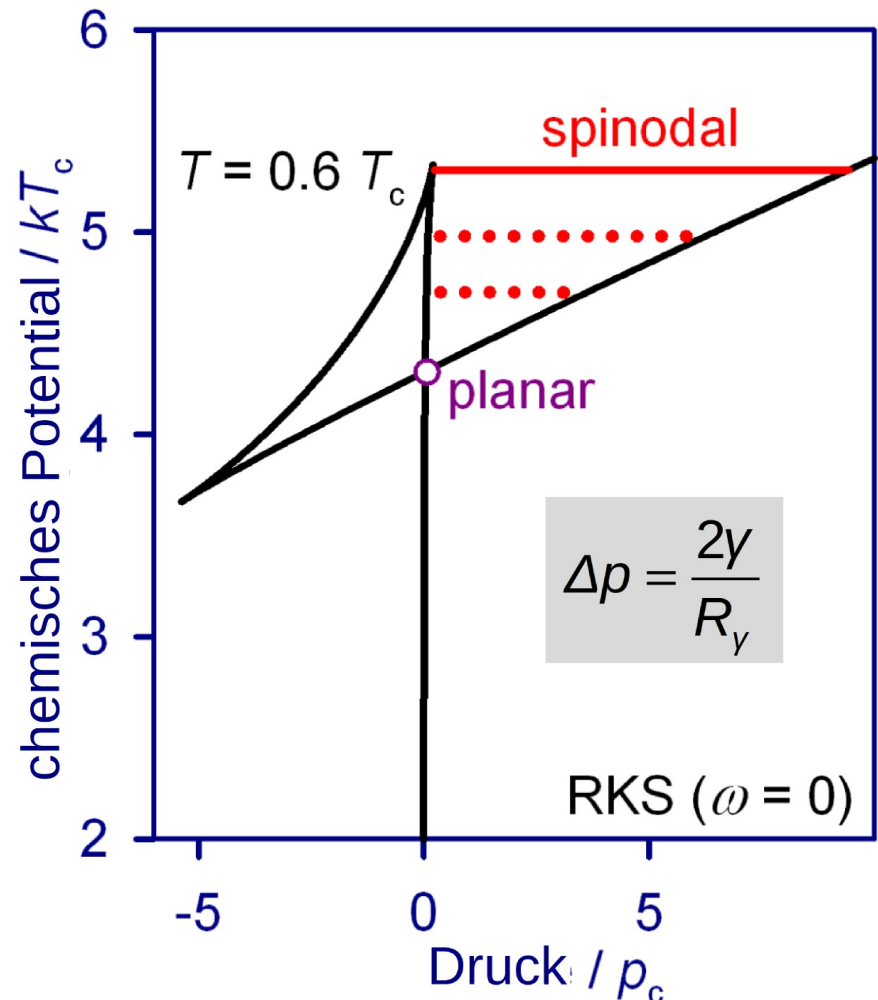


Gekrümmte Phasengrenzflächen

- Tropfen + übersättigter Dampf

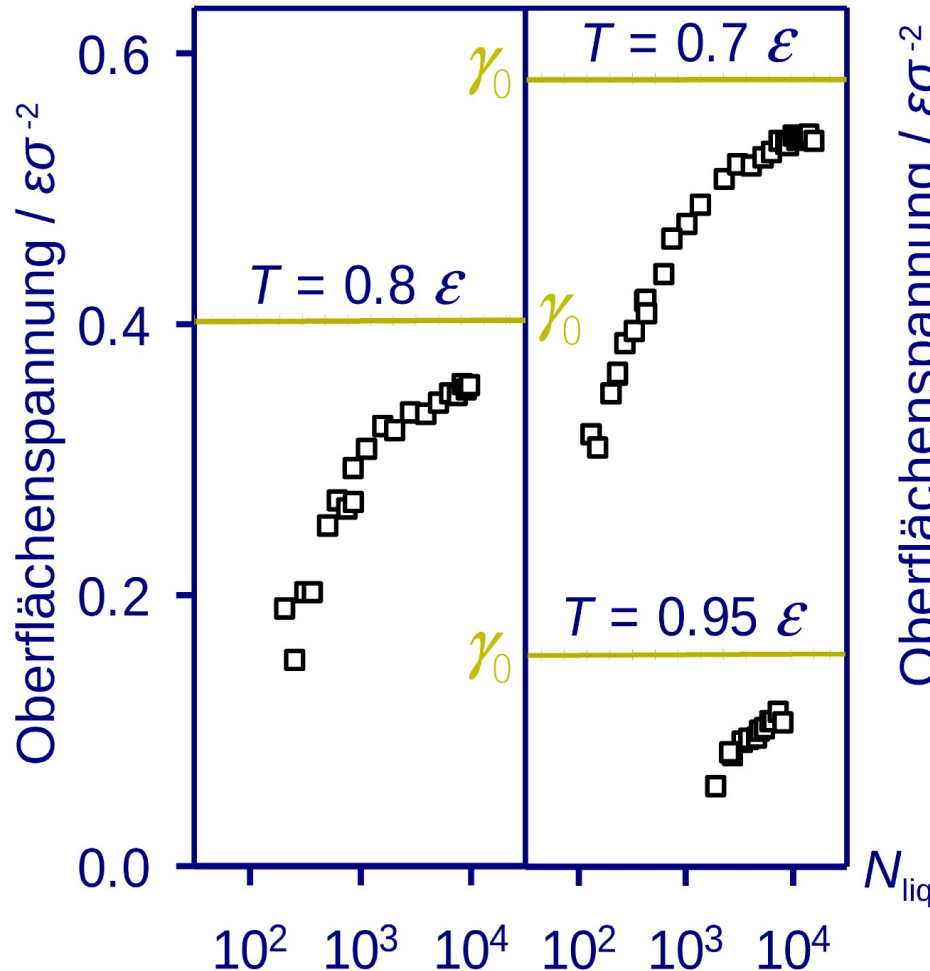


Spinodaler Grenzfall: Die äußere Phase (Dampf) wird instabil.

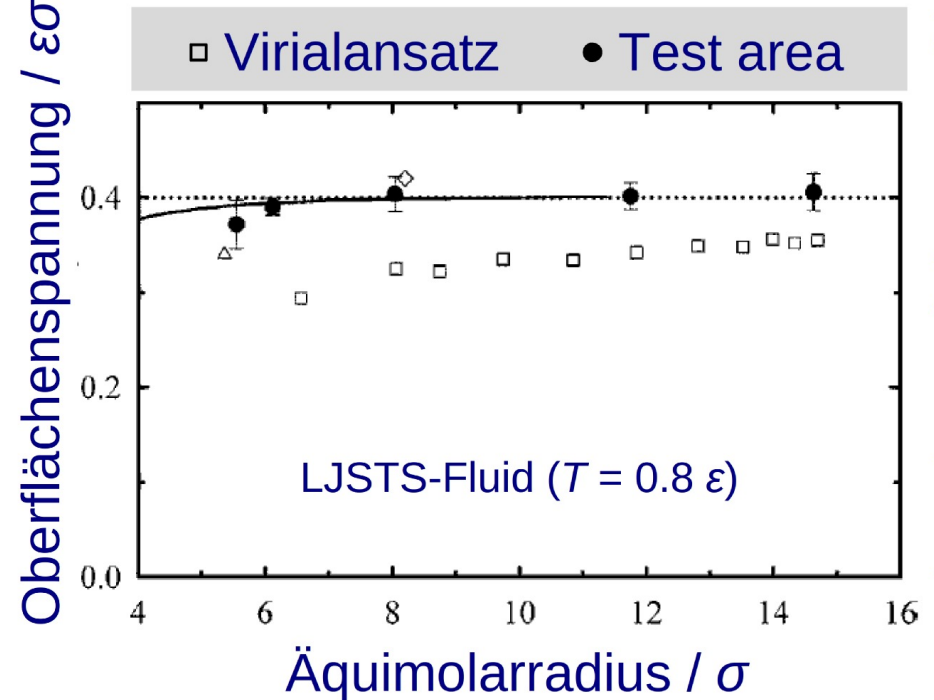


Oberflächenspannung aus MD-Simulationen

Virialansatz (Drucktensor)



Test-Area-Methode:
Energiedifferenz bei Verzerrung



(Quelle: Sampayo et al., 2010)

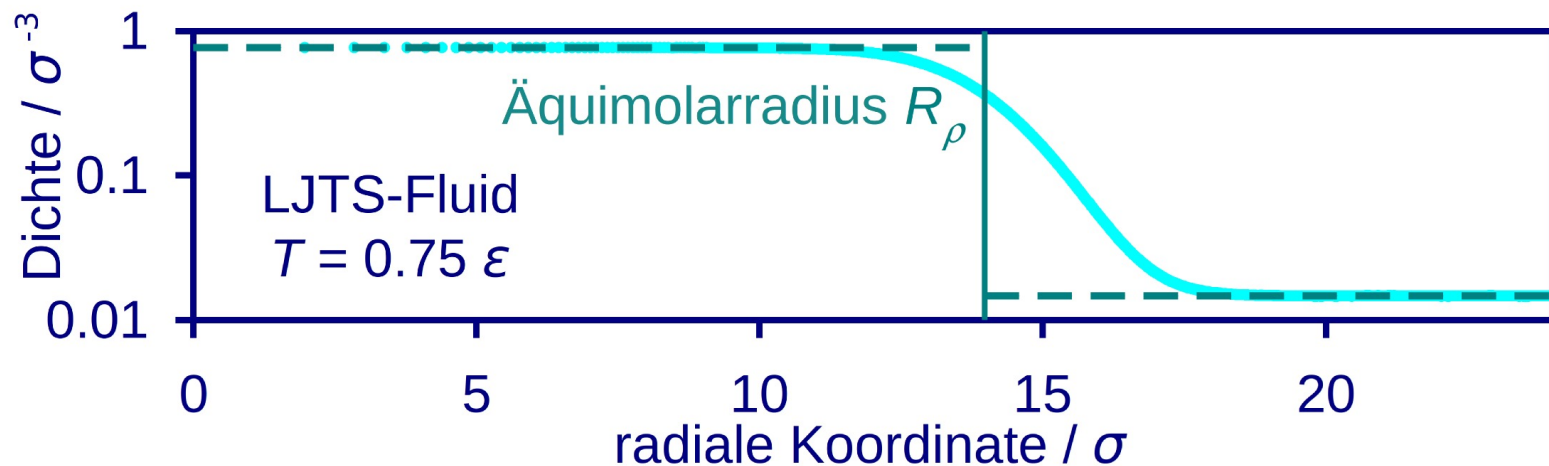
Widersprüchliche
Simulationsergebnisse



Analyse des radialen Dichteprofiles

Der Ansatz von Gibbs und Tolman betrachtet **formale Tropfenradien**:

- Äquimolarradius R_ρ (unmittelbar aus dem Dichteprofil)
- Laplaceradius $R_\gamma = 2\gamma/\Delta p$ (setzt Kenntnis von γ des Tropfens voraus)



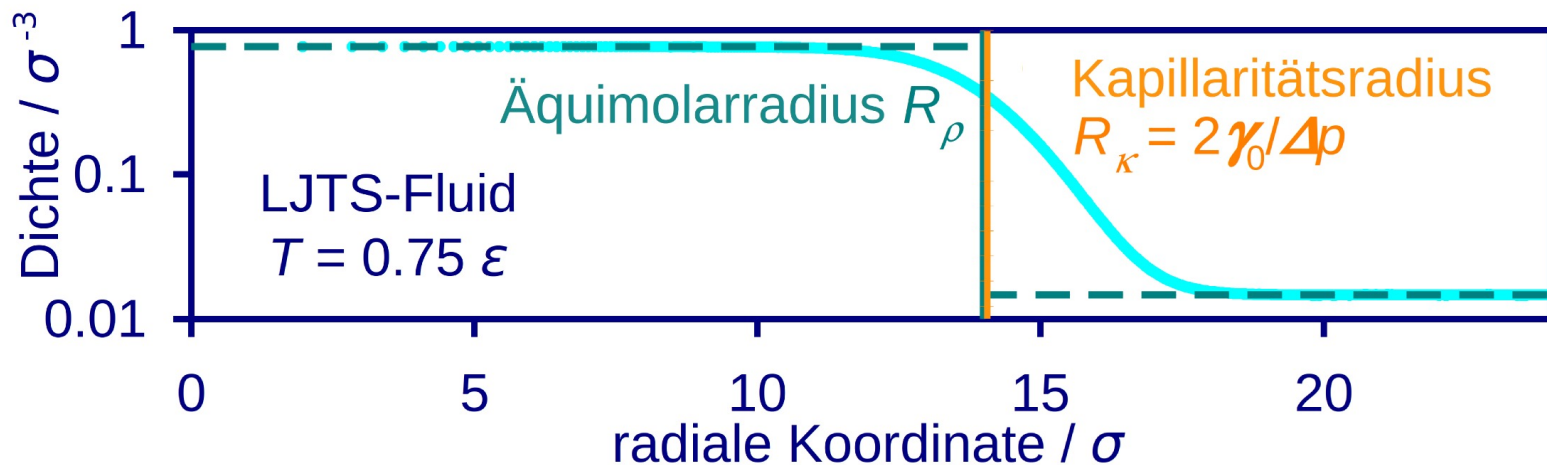
Oberflächenkrümmung gegeben durch $\gamma/R_\gamma = \Delta p/2$, Tropfengröße durch R_κ .

Analyse des radialen Dichteprofiles

Der Ansatz von Gibbs und Tolman betrachtet **formale Tropfenradien**:

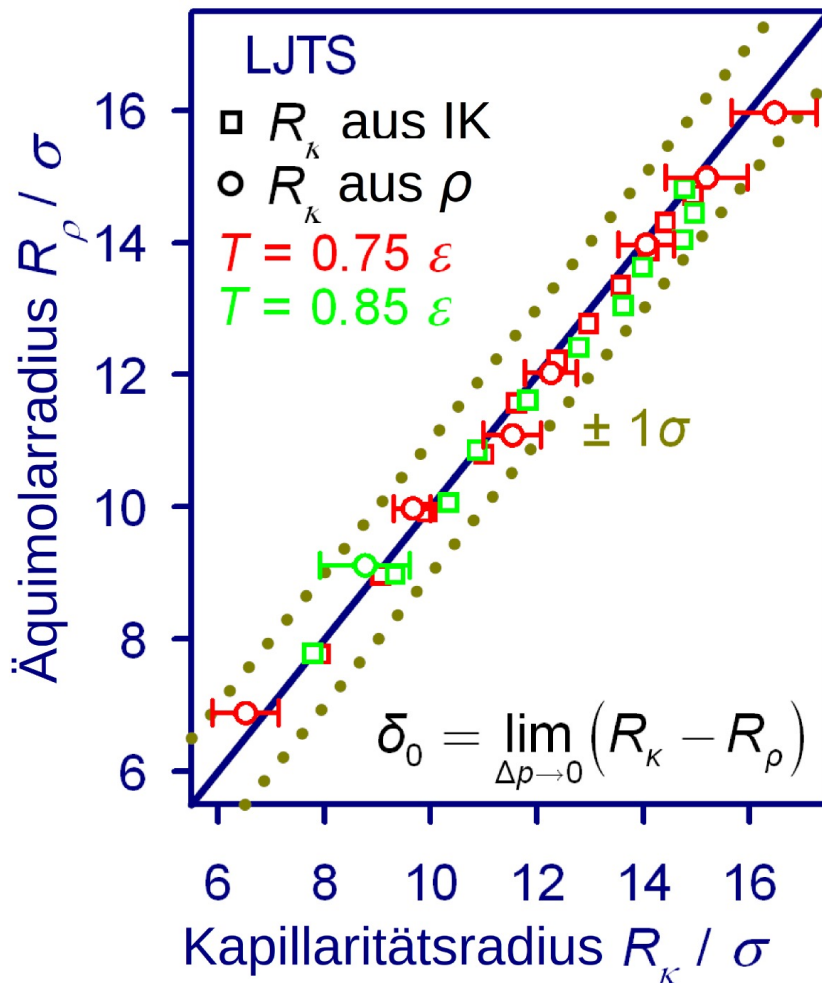
- Äquimolarradius R_ρ (unmittelbar aus dem Dichteprofil)
- Laplaceradius $R_\gamma = 2\gamma/\Delta p$ (setzt Kenntnis von γ des Tropfens voraus)
- Kapillaritätsradius $R_\kappa = 2\gamma_0/\Delta p$ (planare Oberflächenspannung γ_0)

Der **Kapillaritätsradius** lässt sich aus der Simulation eindeutig bestimmen.



Oberflächenkrümmung gegeben durch $\gamma/R_\gamma = \Delta p/2$, Tropfengröße durch R_κ .

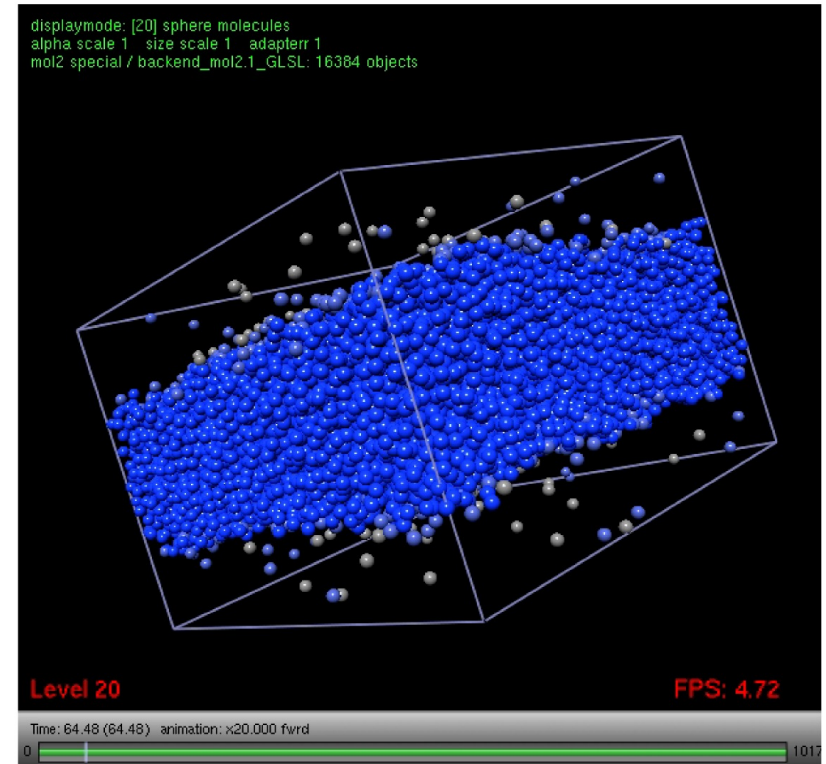
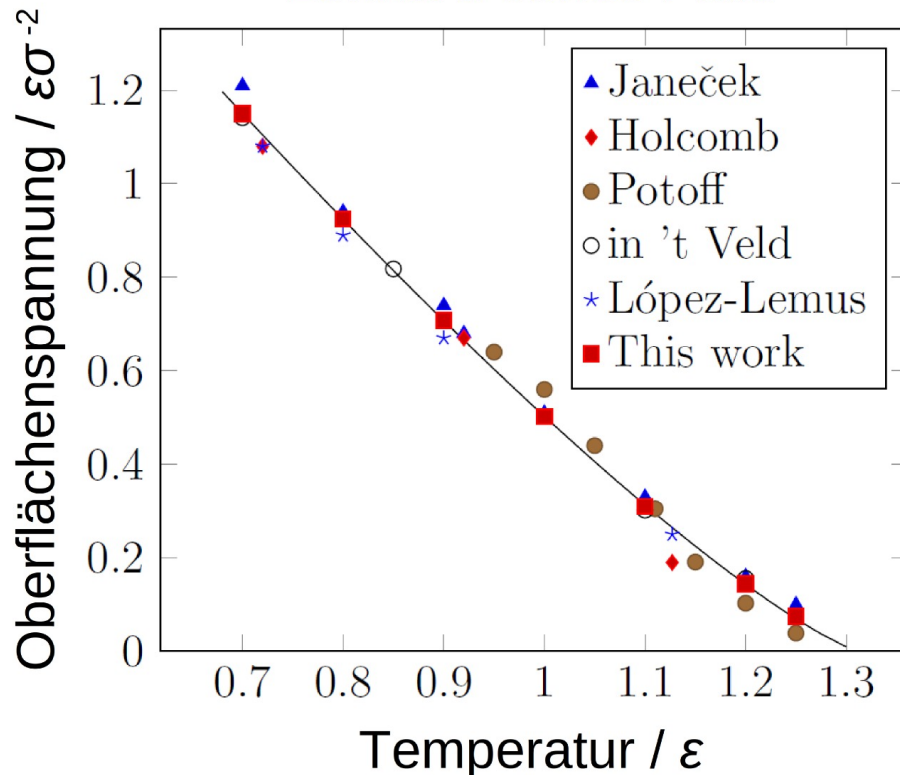
Extrapolation zum planaren Grenzfall



- Der Exzessäquimolarradius, definiert als Abweichung zwischen den beiden Radien, ist kleiner als $\sigma / 2$.
- Daraus ergibt sich eine schwache Krümmungsabhängigkeit von γ , die für Tropfen mit $R > 5 \sigma$ unterhalb von 10 % liegt.

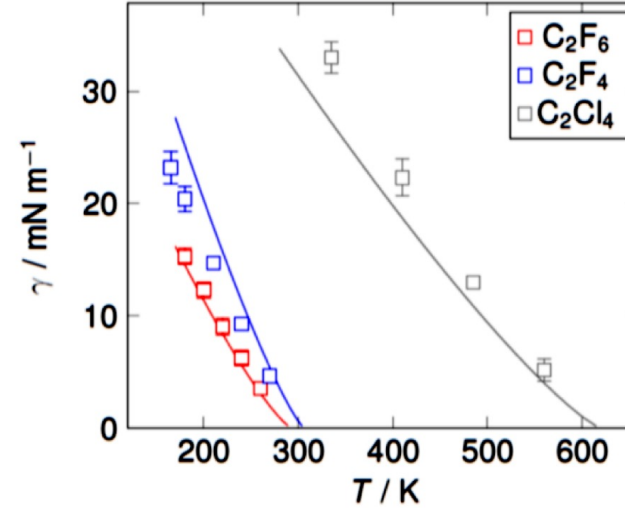
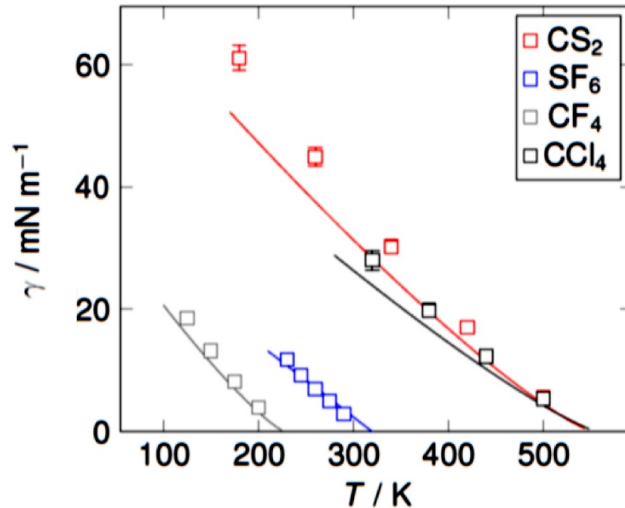
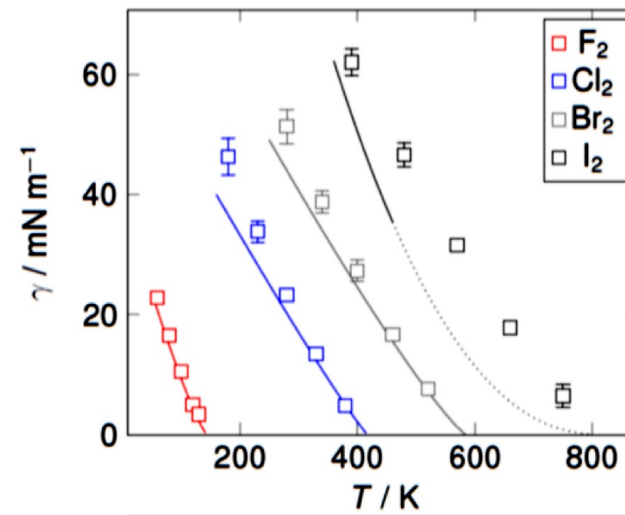
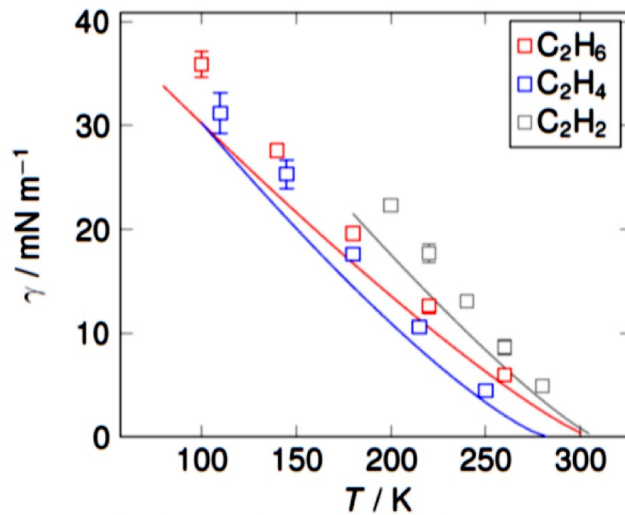
Oberflächenspannung: Ebene Grenzfläche

Lennard-Jones-Fluid



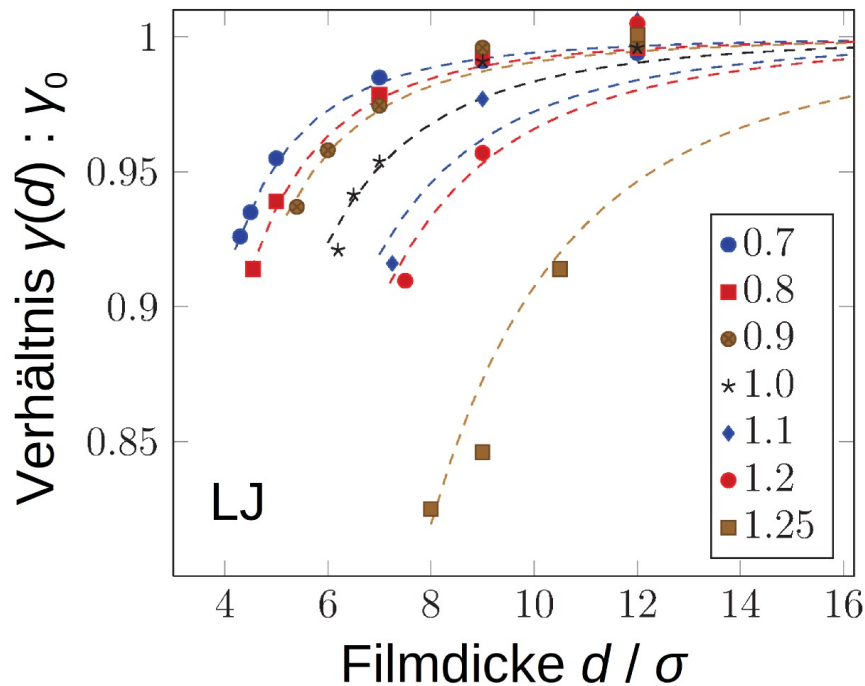
Korrelation: Kritische Skalierung $\gamma = 2.94(1 - T/T_c)^{1.23}$.

Oberflächenspannung realer Fluide



Krümmungsunabhängiger Größeneffekt

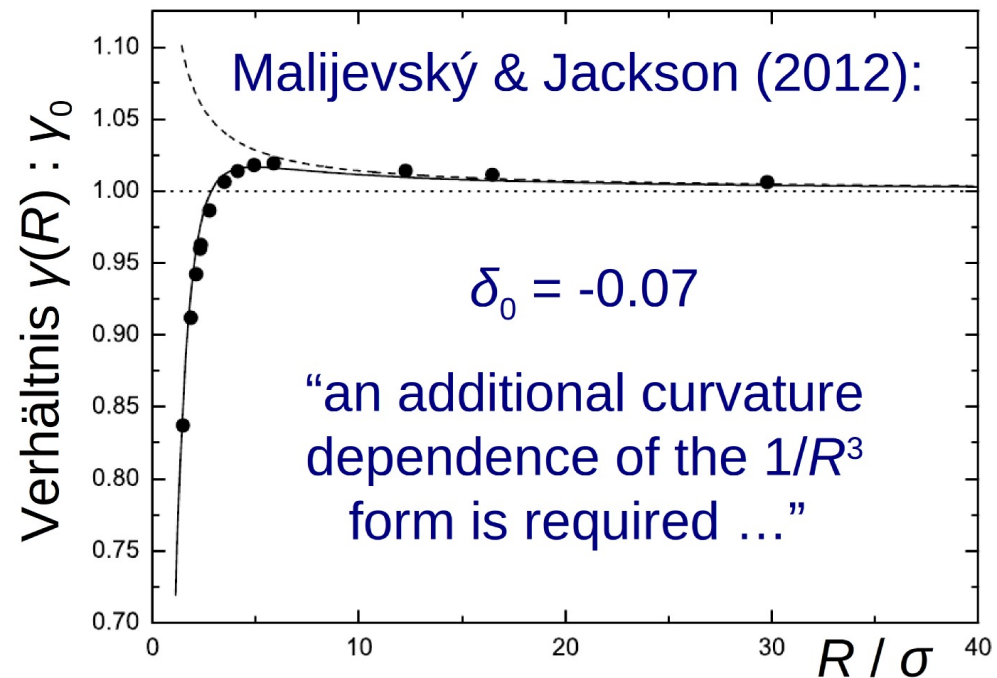
Dünne ebene Flüssigkeitsfilme



Korrelation:
$$\frac{\gamma(d, T)}{\gamma_0(T)} = 1 - \frac{b(T)}{d^3}$$

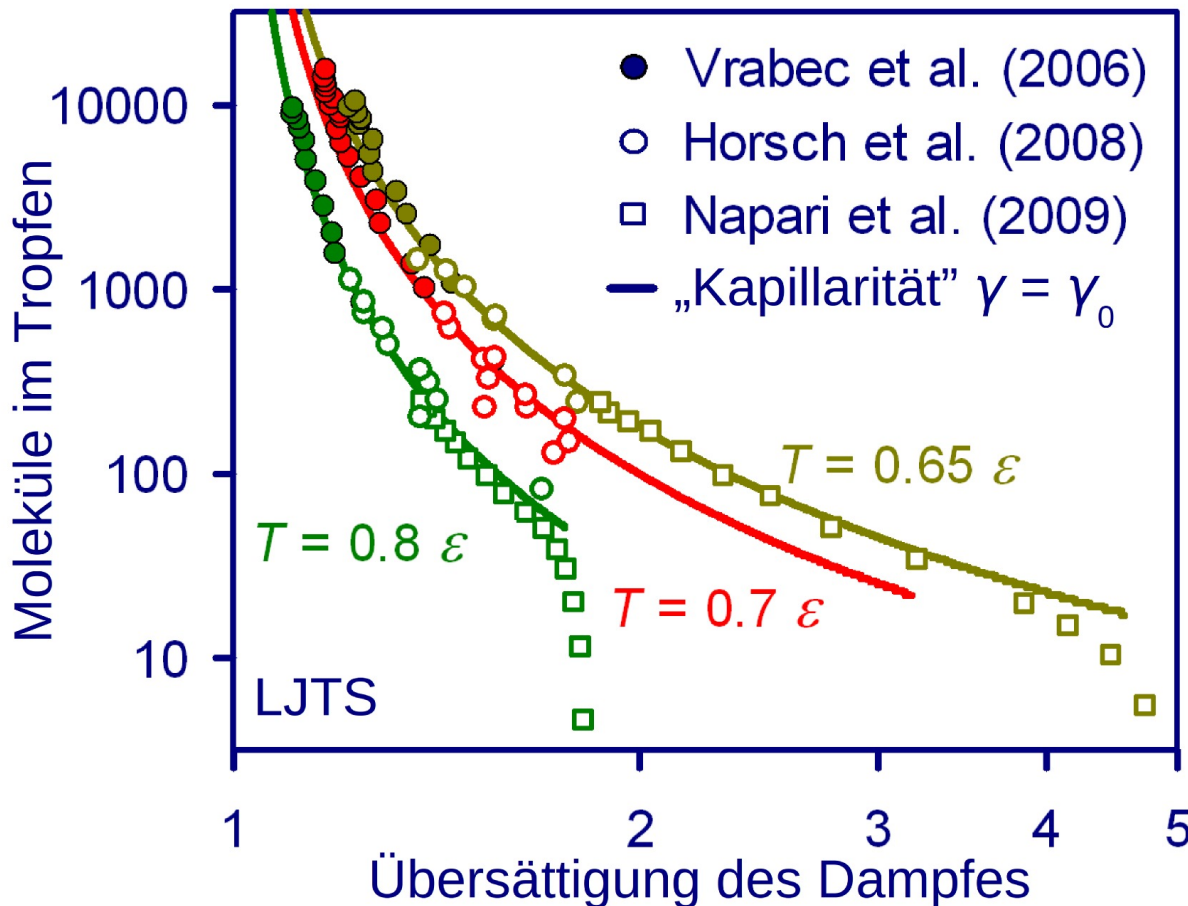
Analoger Effekt für kleine Tropfen:

δ_0 ist klein und vermutlich negativ



Kritischer Nukleus im übersättigten Dampf

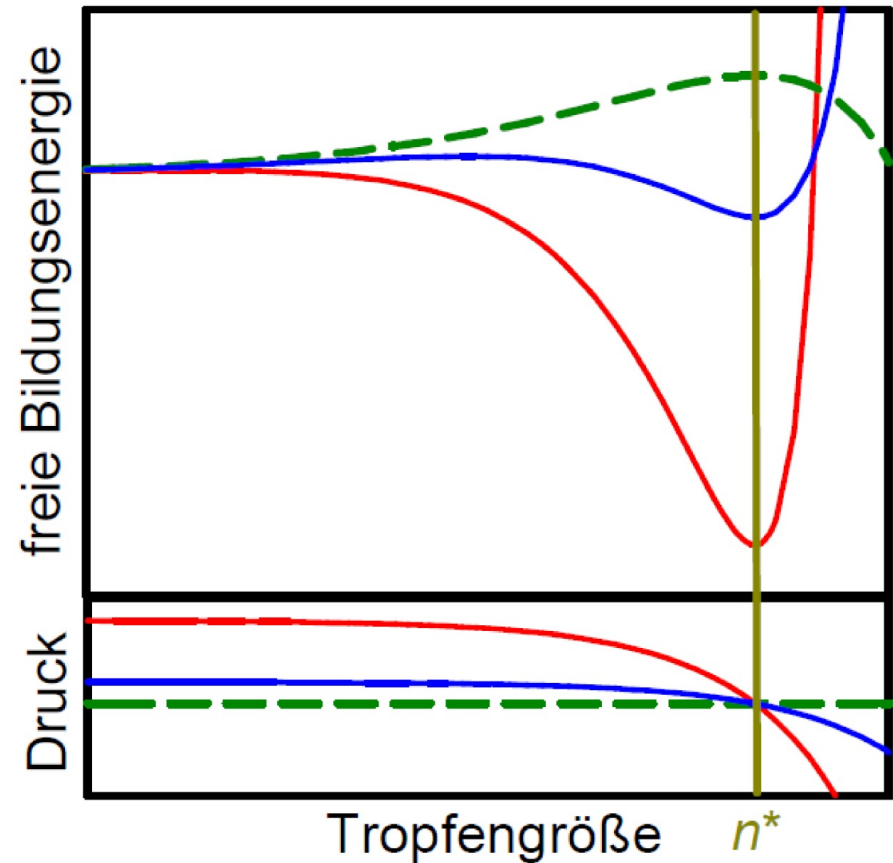
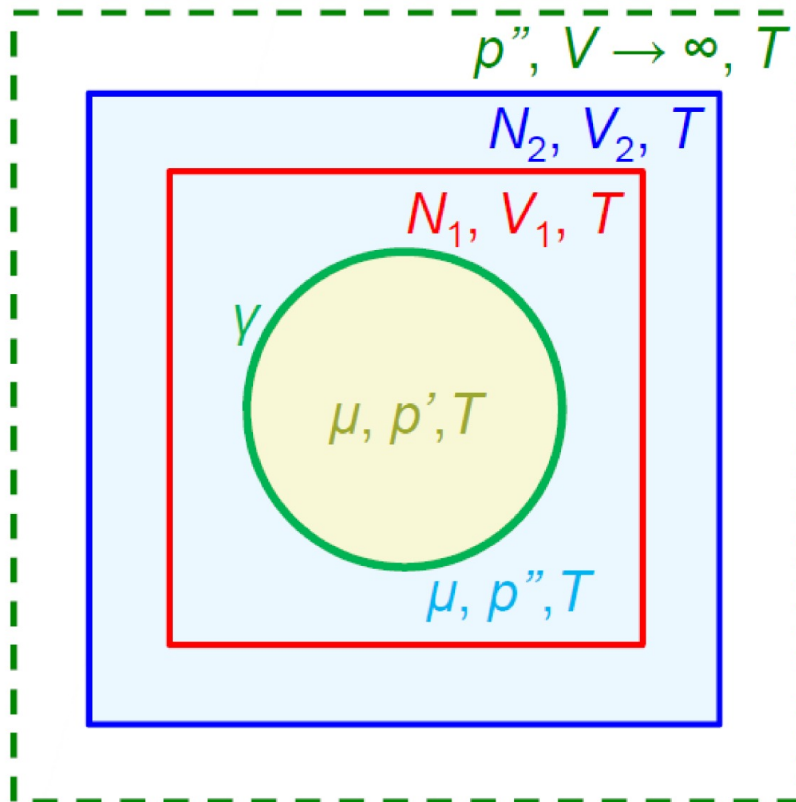
Tropfengröße nach Clusterkriterium von ten Wolde und Frenkel (2006):



Ab 100 Molekülen im Tropfen zeigt sich nur ein schwacher Einfluss der Krümmung ($\gamma \approx \gamma_0$).

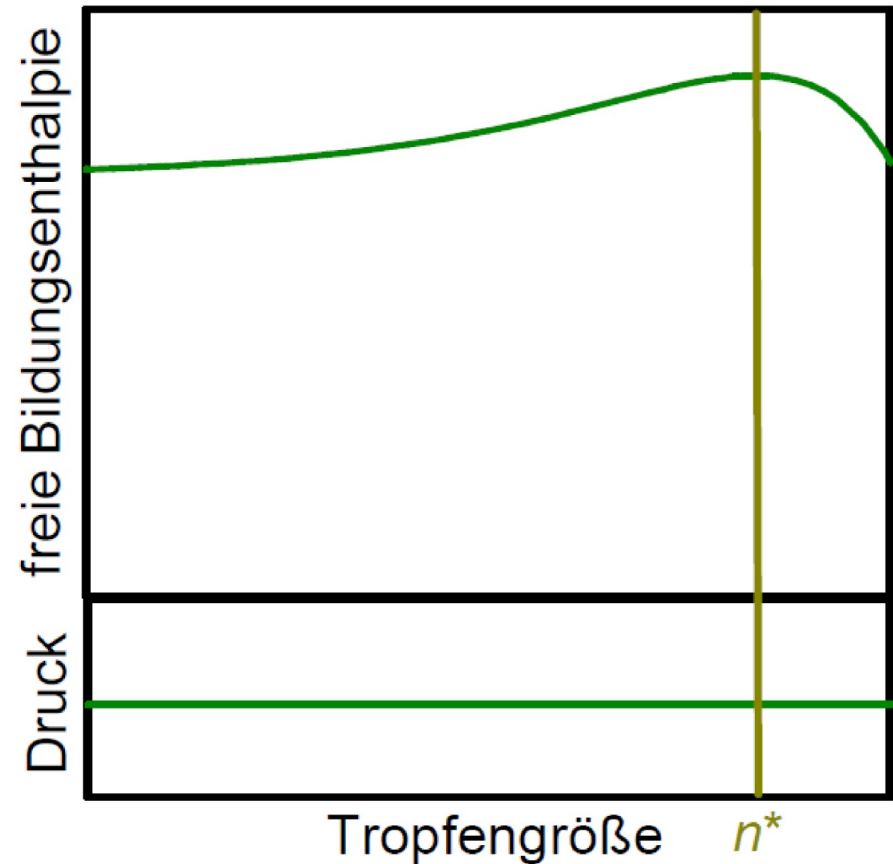
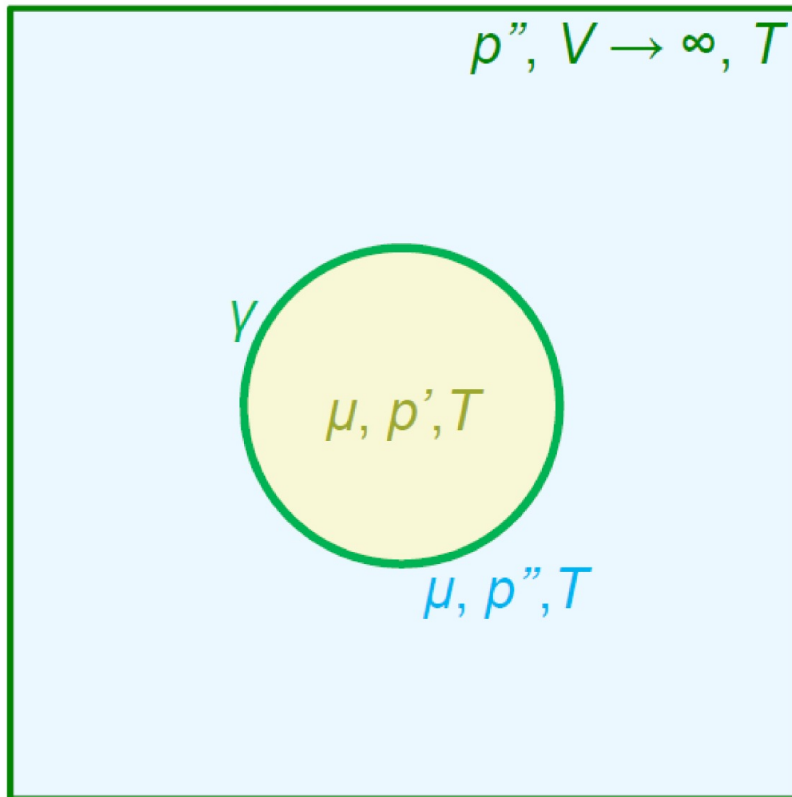
Für sehr hohe Übersättigungen geht $R_y = 2\gamma / \Delta p \rightarrow 0$.
Also ist $\lim_{R_y \rightarrow 0} \gamma = 0$.

Stabiles und instabiles Gleichgewicht



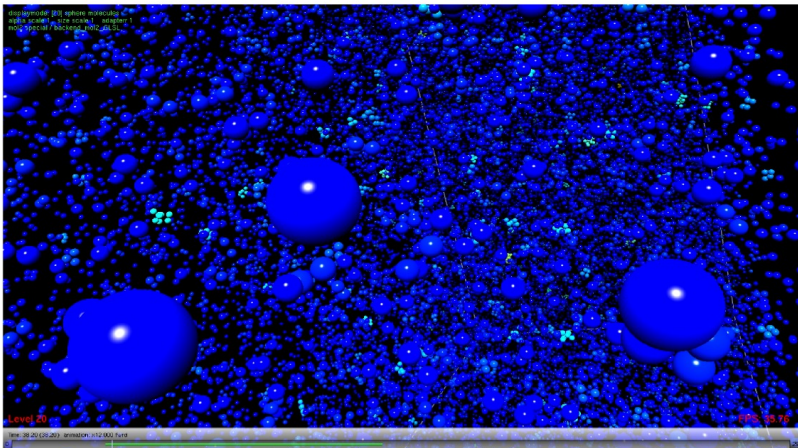
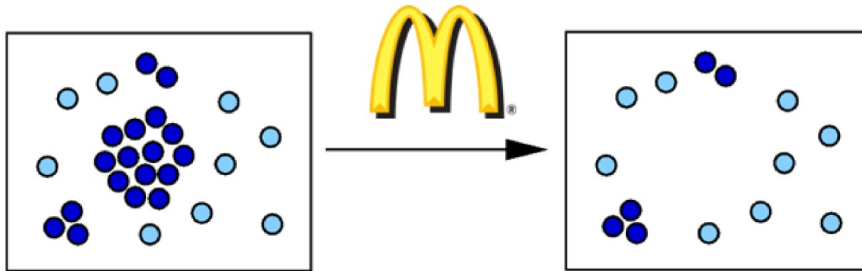


Instabiles Gleichgewicht

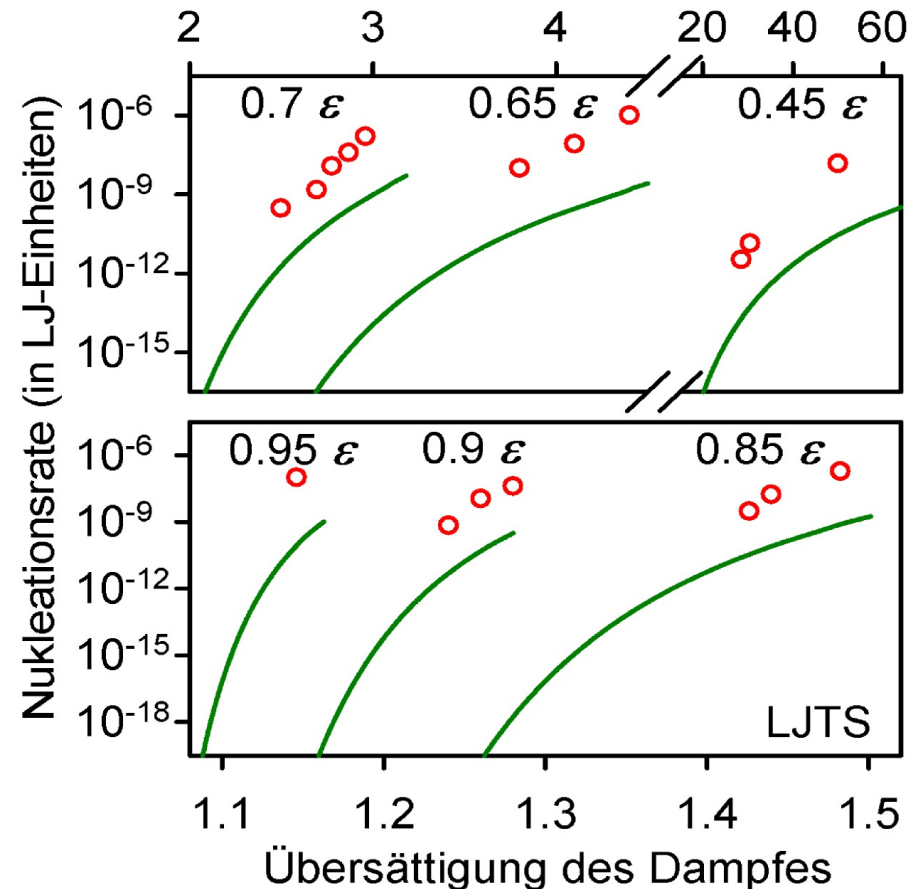
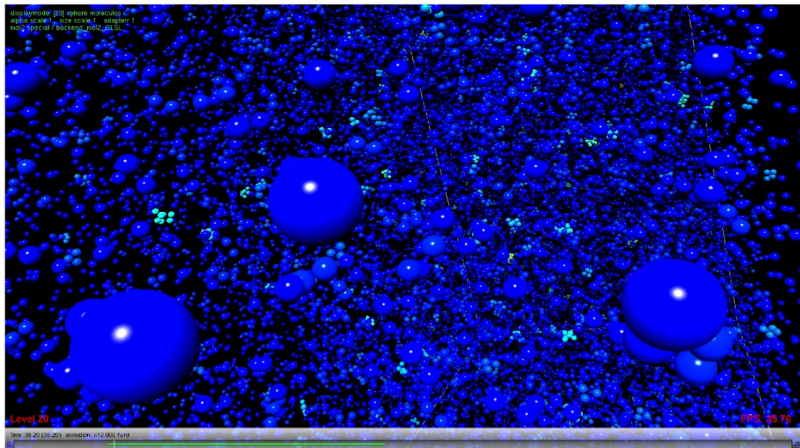
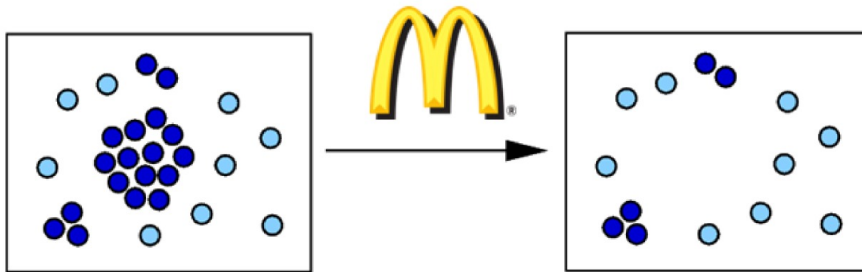




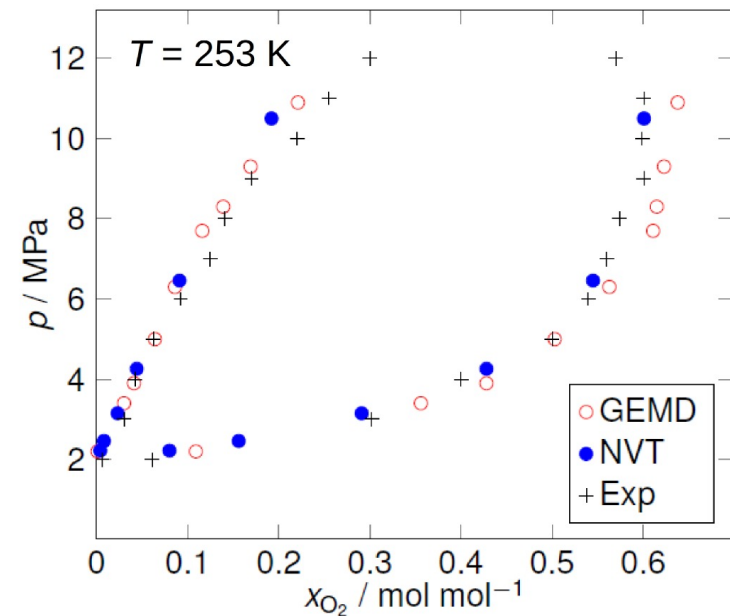
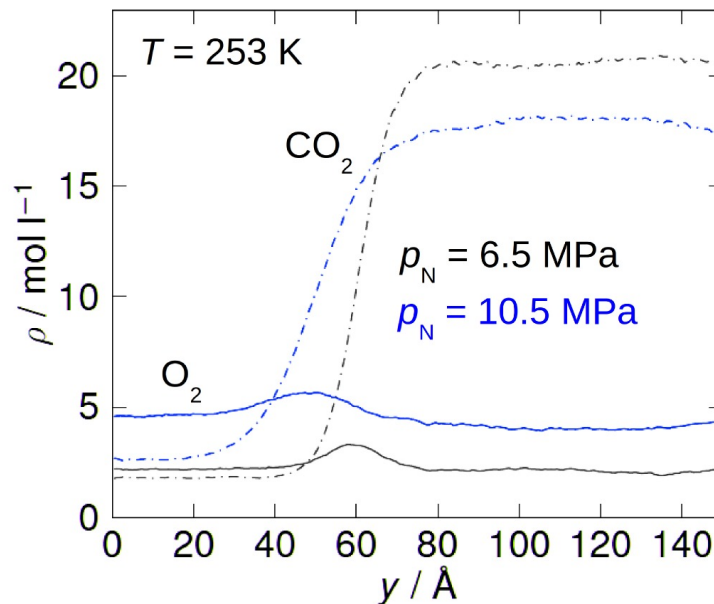
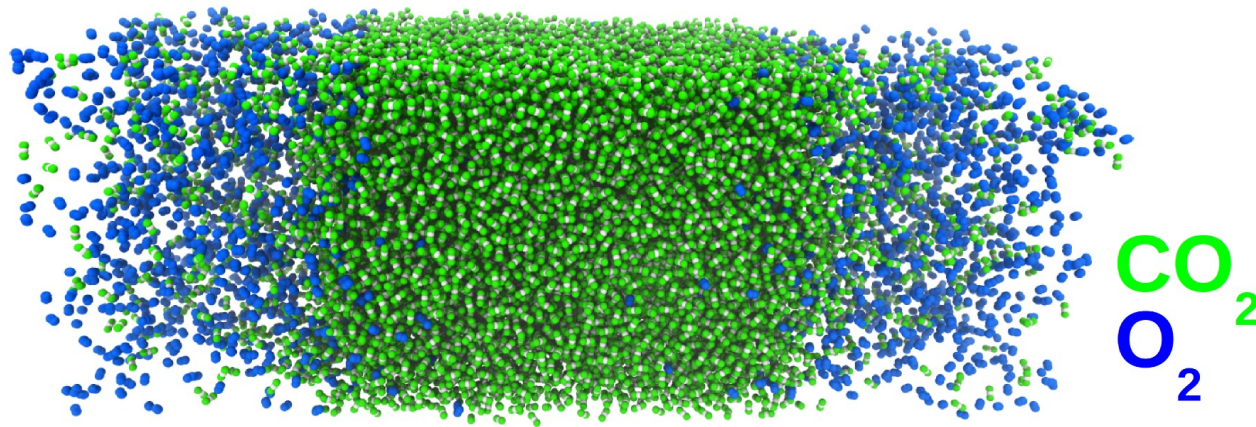
Großkanonische Simulation der Nukleation



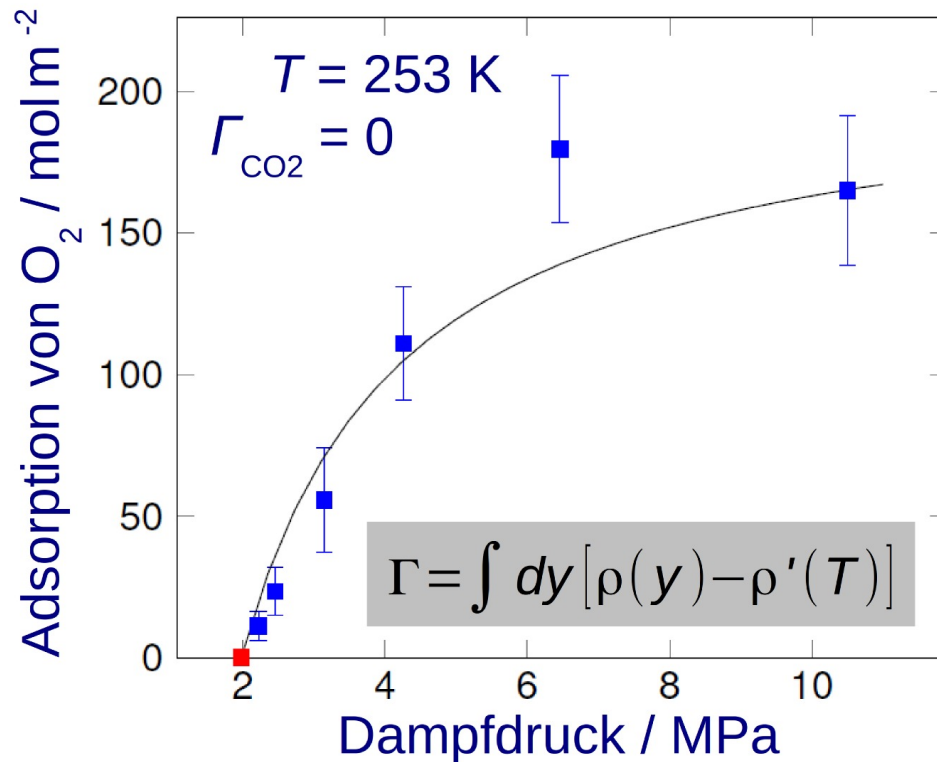
Großkanonische Simulation der Nukleation



Adsorption in einem binären VLE

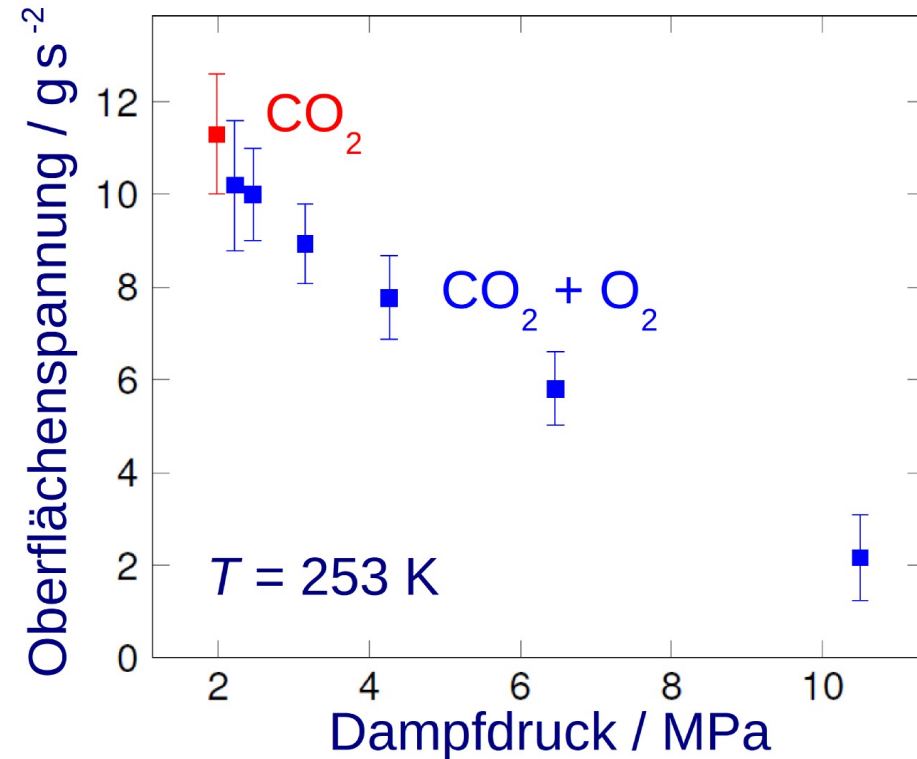
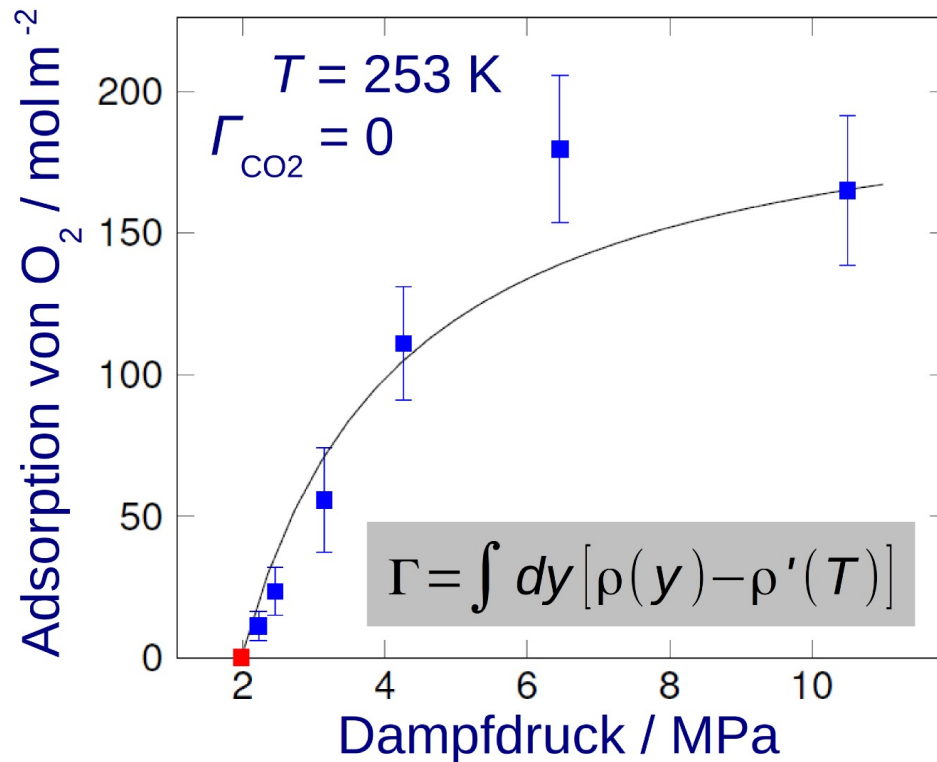


Adsorption in einem binären VLE



Zusammenhang durch Gibbs-Adsorptionsgleichung: $dy = -\Gamma_{\text{O}_2} d\mu_{\text{O}_2}$

Adsorption in einem binären VLE

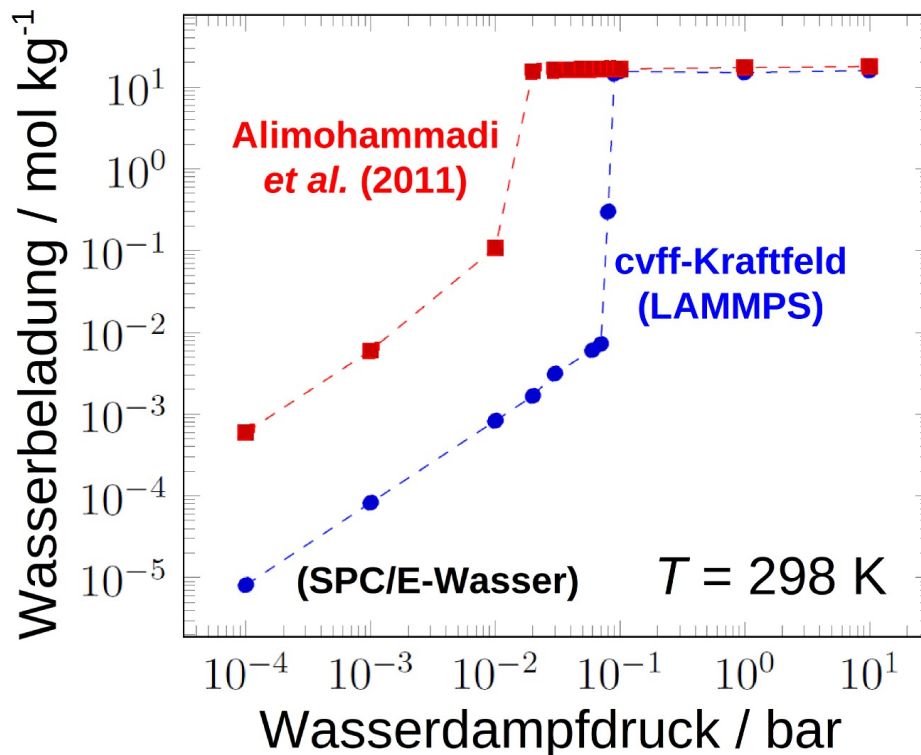


Zusammenhang durch Gibbs-Adsorptionsgleichung: $dy = -\Gamma_{\text{O}_2} d\mu_{\text{O}_2}$

Adsorption von Wasser an Titandioxid

- Elektrostatik aus quantenchemischen Rechnungen
- LJ-Parameter für den Festkörper aus der Literatur

Einfluss der LJ-Parameter



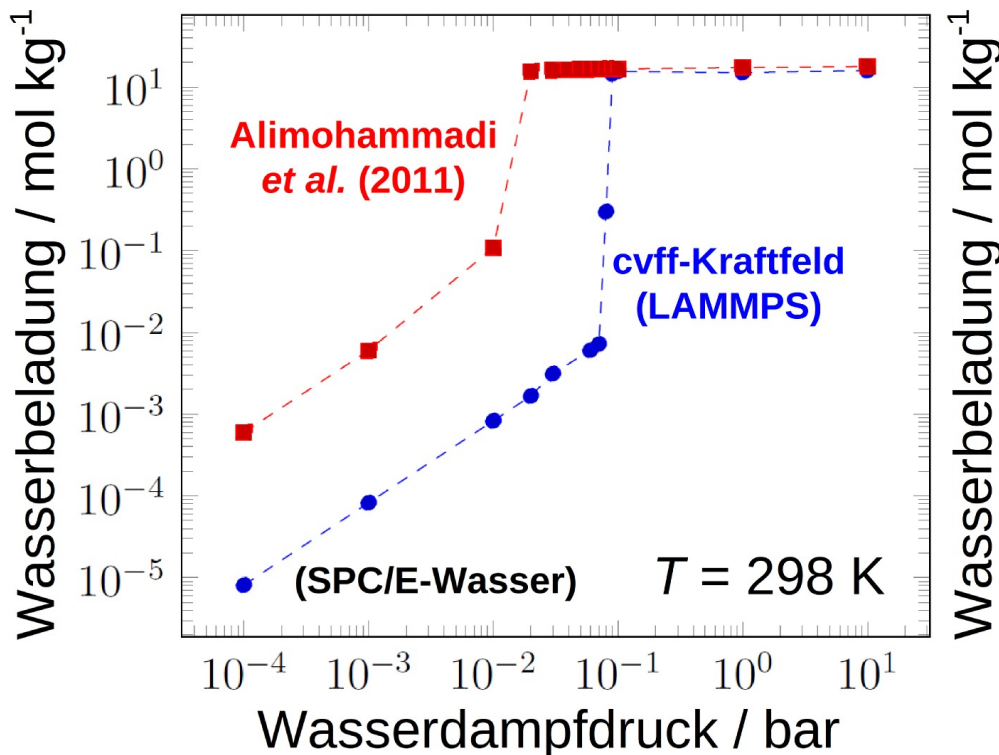
Offen verbleibende Fragen (u.a.):

- Rolle organischer Verunreinigungen (am Festkörper)
- Langreichweitige Wechselwirkung mit Titansubstrat
- Einfluss der Chemisorption auf den elektrostatischen Beitrag zur Wechselwirkung
- Einfluss des Wassermodells

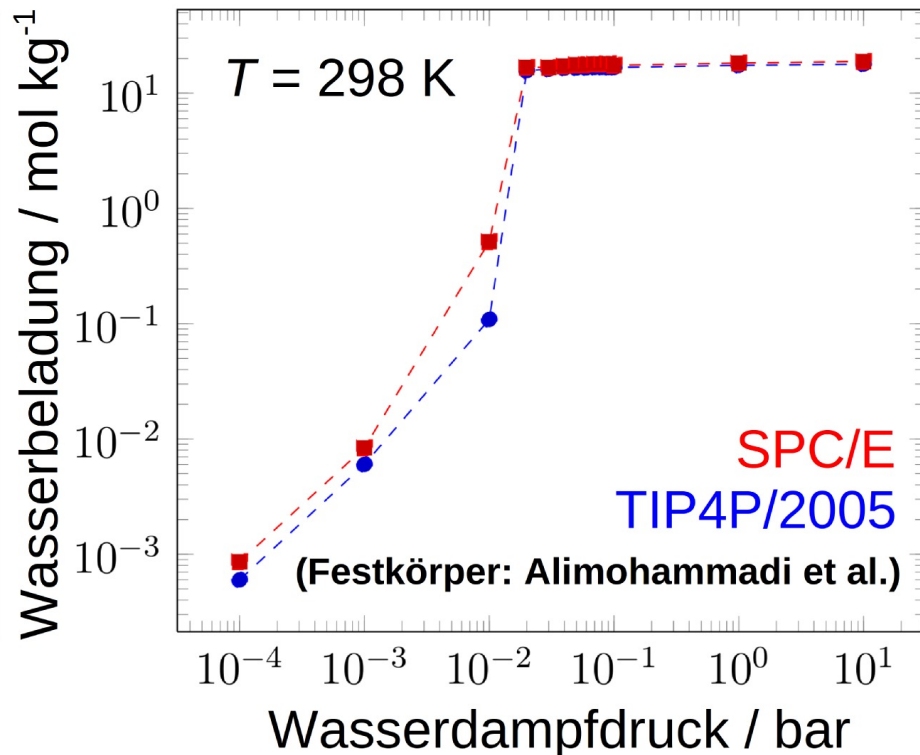
Adsorption von Wasser an Titandioxid

- Elektrostatik aus quantenchemischen Rechnungen
- LJ-Parameter für den Festkörper aus der Literatur

Einfluss der LJ-Parameter

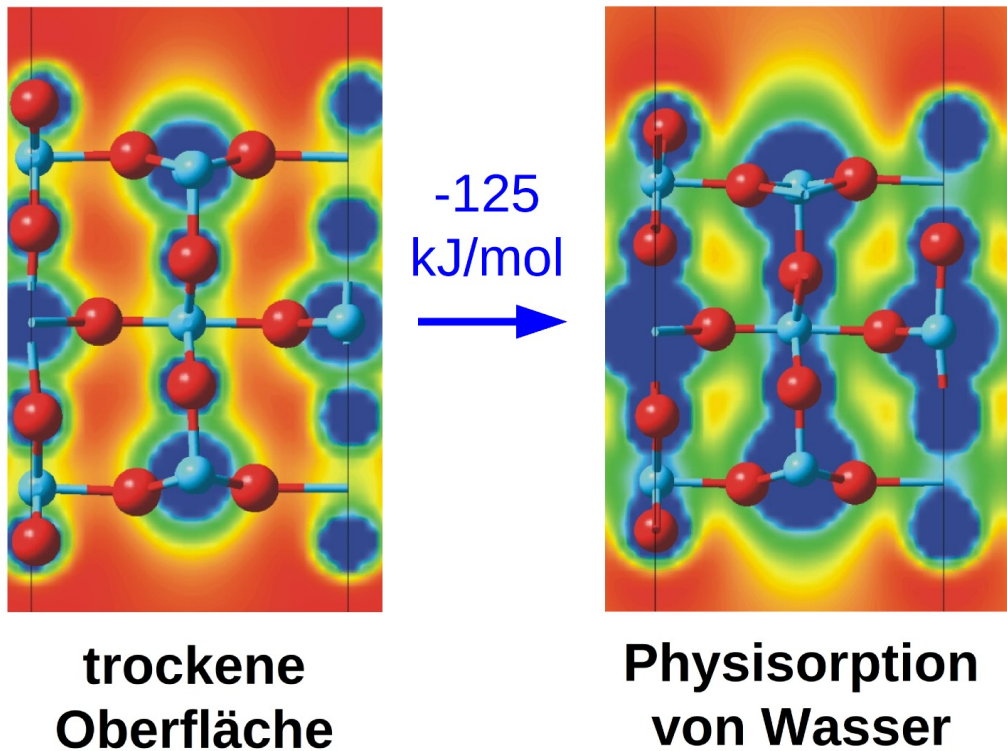


Einfluss des Wassermodells



Chemisorption

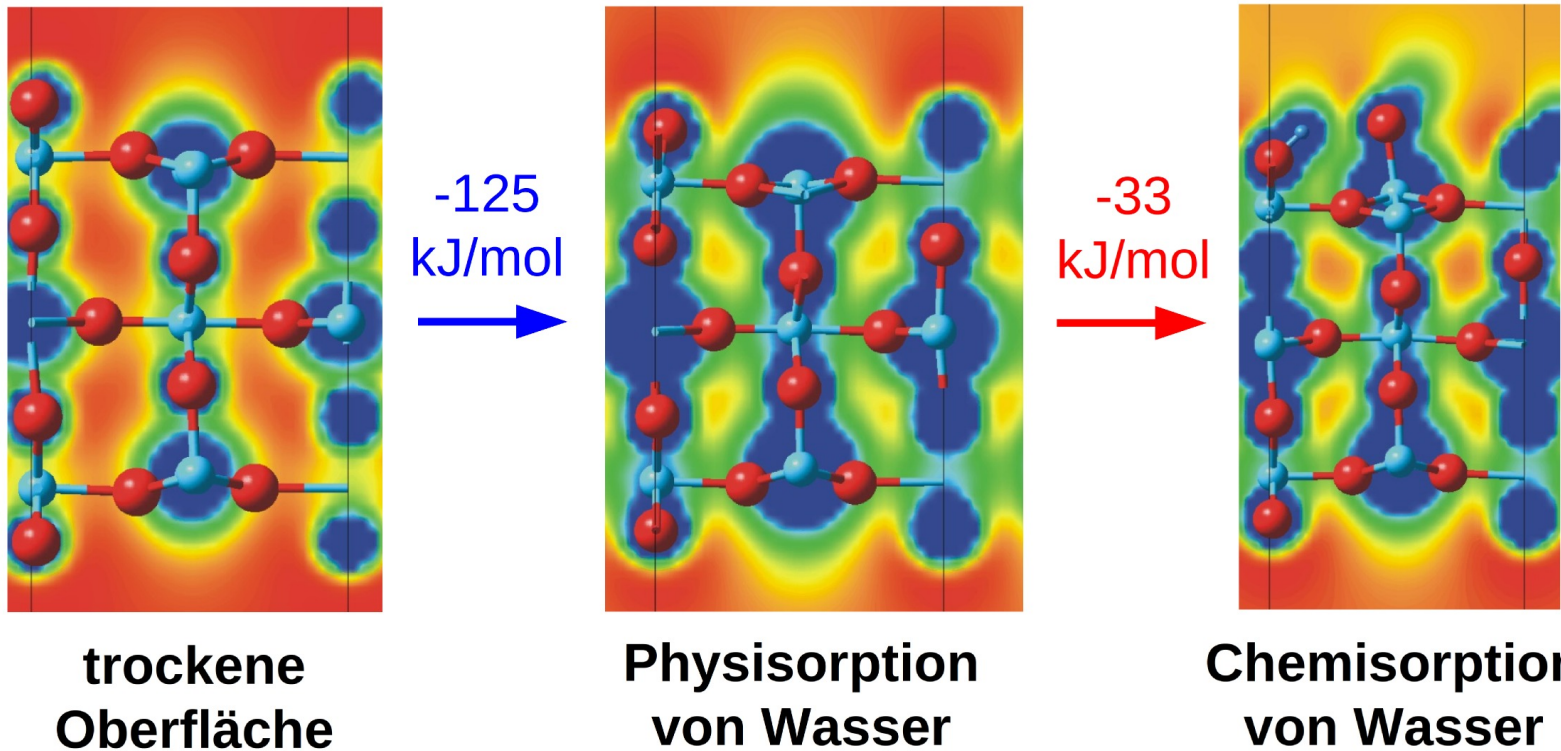
Quantenchemische Simulation der Elektronendichte für Titandioxid (Rutil):



VASP-Strukturoptimierung (cutoff 282 eV, k -spacing $0.5 \text{ \AA}^{-1}$, Potential O_s)

Chemisorption

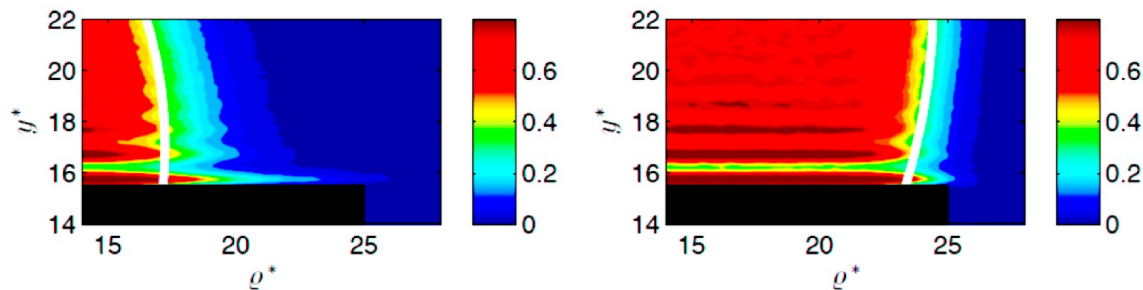
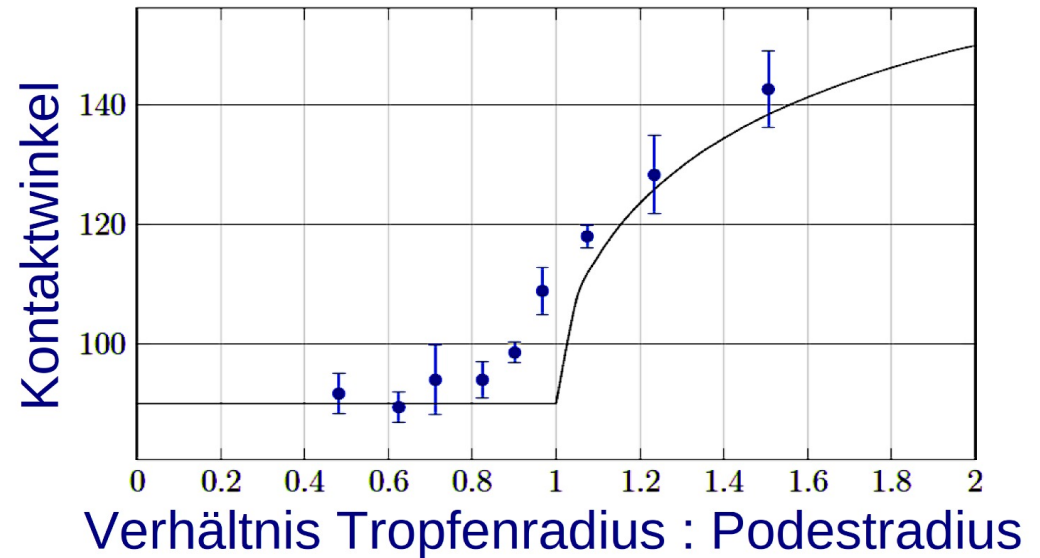
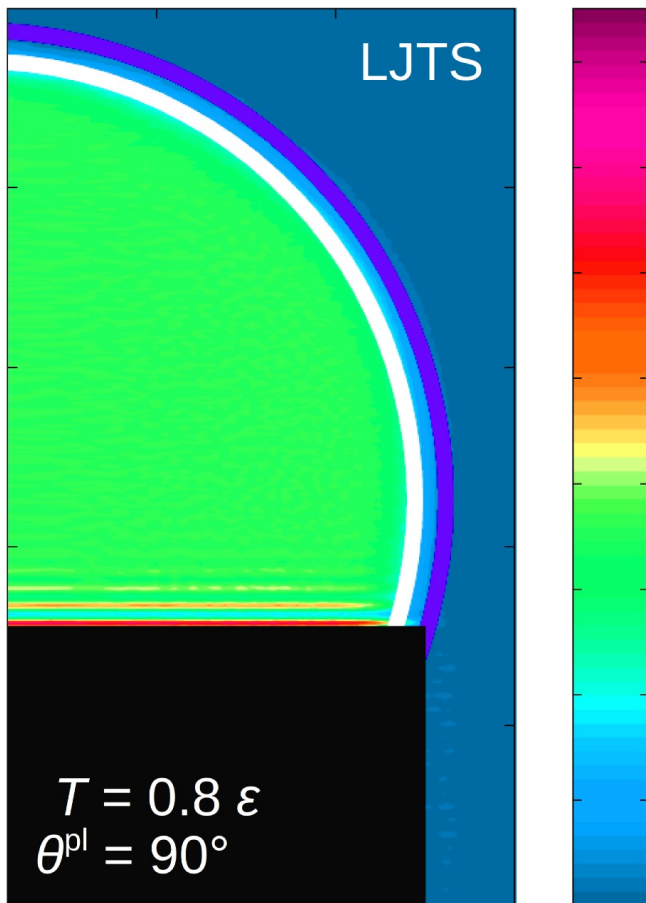
Quantenchemische Simulation der Elektronendichte für Titandioxid (Rutil):



VASP-Strukturoptimierung (cutoff 282 eV, k -spacing $0.5 \text{ \AA}^{-1}$, Potential $O s$)

Benetzung und Kontaktlinienhaftung

epitaxiale
“Cassie”-Konfiguration





Zusammenfassung

- Die Krümmungsabhängigkeit der **Oberflächenspannung** wurde durch einen thermodynamischen Ansatz charakterisiert. Darüberhinaus wurde ein krümmungsunabhängiger Größeneffekt nachgewiesen.
- Die **homogene Nukleation** in einem übersättigten Dampf kann mit McDonald's Dämon stationär simuliert werden. Die sich ergebenden Nukleationsraten bestätigen die Ergebnisse zur Oberflächenspannung.
- Die **Adsorption** an einer fluiden Grenzfläche ist durch die Exzessdichte der jeweiligen Komponente gegeben. Sie bestimmt die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Zusammensetzung.
- Für die **Benetzung** realer Festkörperoberflächen ist auch die Chemisorption sowie der Einfluss der Oberflächenrauigkeit zu berücksichtigen.