Kavitationssimulationen mit *ls1* und mögliche Weiterentwicklungen

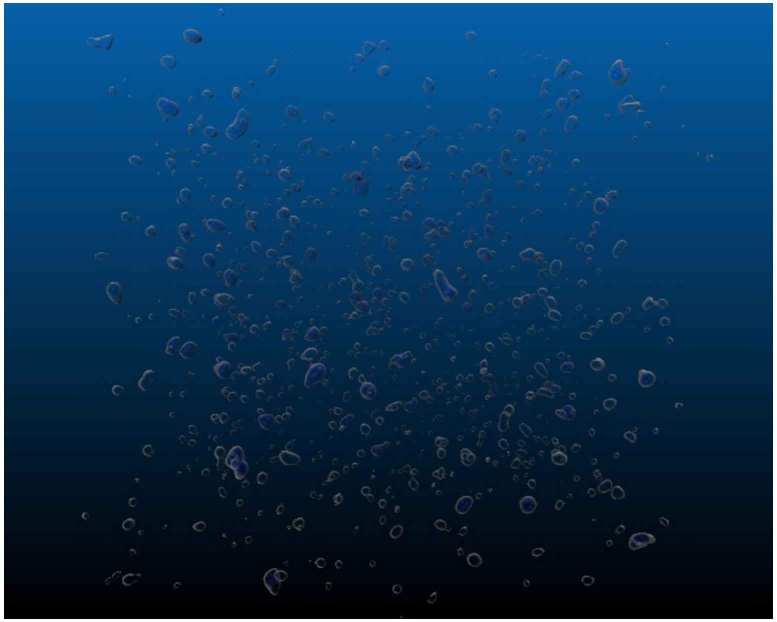
Martin Thomas Horsch (mit Kai Langenbach, Martin Lautenschläger, etc.)

Lehrstuhl für Thermodynamik
Technische Universität Kaiserslautern

Kaiserslautern, 27. Oktober 2016

Computational
Molecular Engineering

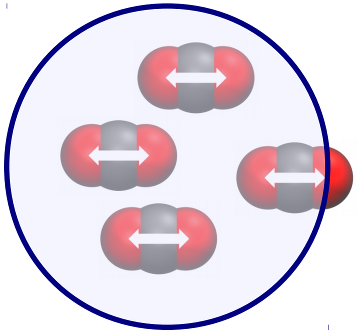
Gasdetektierung im Branch CaveatEmptor



Homogene Nukleation in metastabilem flüssigem CO_2:

MD-Simulation auf dem ganzen Cluster *hermit* (HLRS, Stuttgart).

Auswertung der lokalen Dichte:

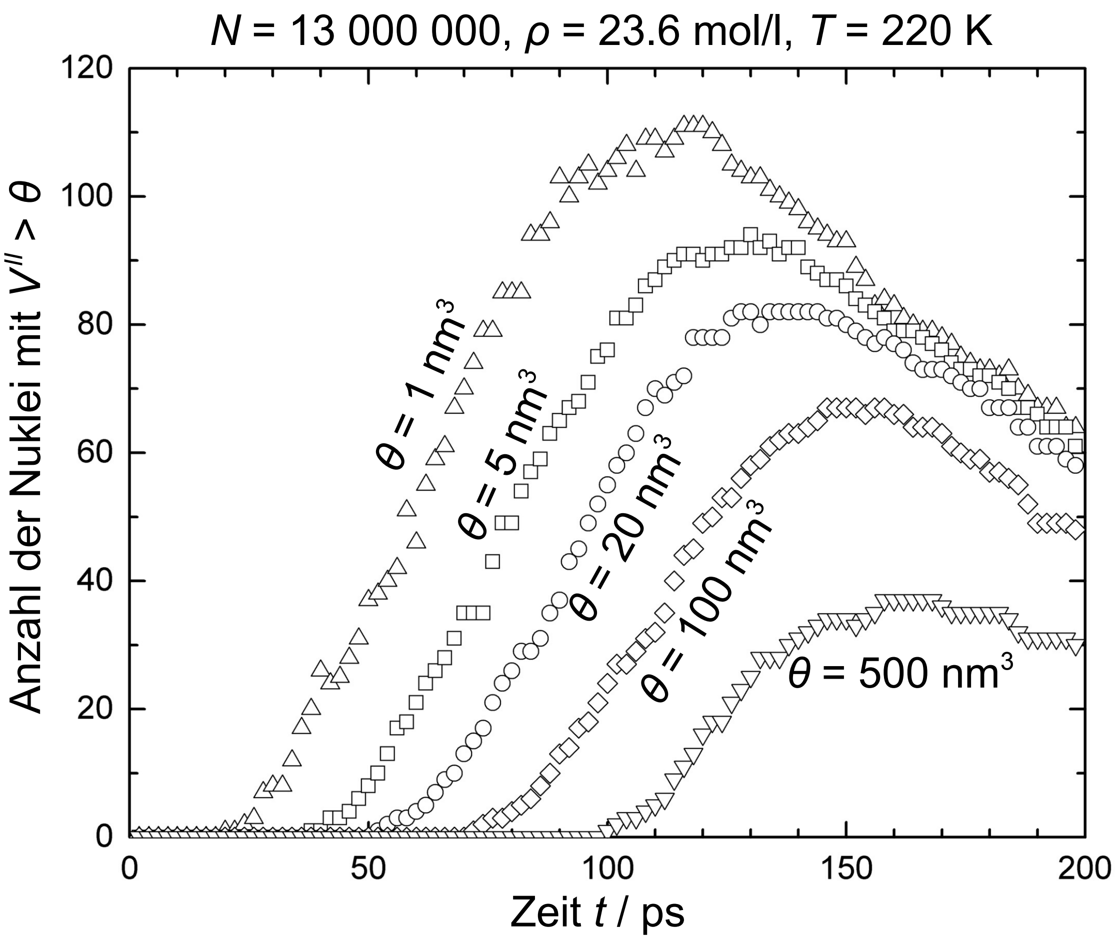


≤ 5 ?

(6 mol/l)

Gasphase wird detektiert, wenn ≤ 5 Moleküle sich in einem Radius von 6.9 Å um einen der regelmäßig angeordneten Gitterpunkte befinden.

Auswertung der Kavitationssimulationen



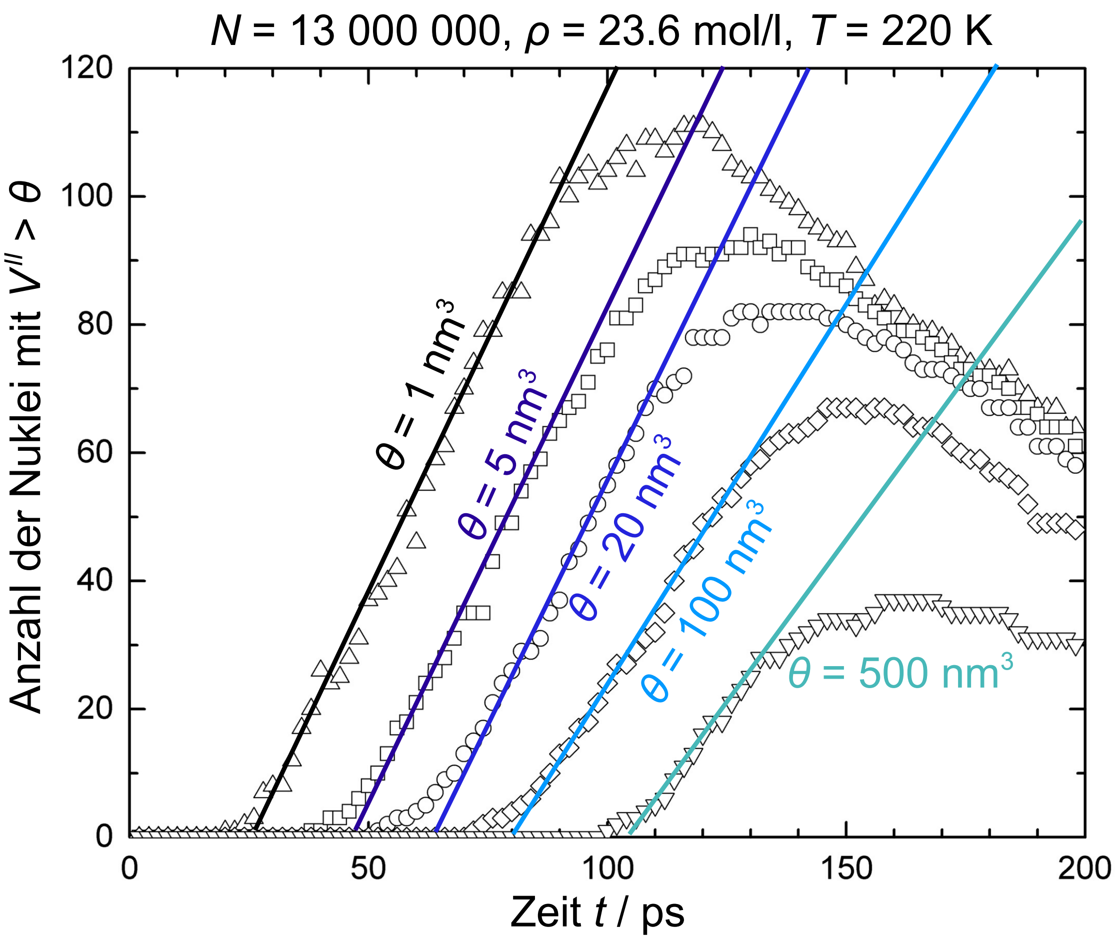
Abfolge von
- Äquilibrierung,
- Nukleation,
- Wachstum
- und Reifung (inkl. Koaleszenz).

θ = 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 und 500 nm^3

3CLJQ-Modell von Merker *et al.*[1] für Kohlenstoffdioxid

[1]T. Merker, C. Engin, J. Vrabec, H. Hasse, *J. Chem. Phys.* **132** (2010) 234512.

Auswertung nach Yasuoka und Matsumoto[2]



Abfolge von
- Äquilibrierung,
- Nukleation,
- Wachstum
- und Reifung (inkl. Koaleszenz).

θ = 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 und 500 nm^3

3CLJQ-Modell von Merker *et al.* für Kohlenstoffdioxid

[2]K. Yasuoka, M. Matsumoto, *J. Chem. Phys.* **109** (1989) 8463 – 8470.

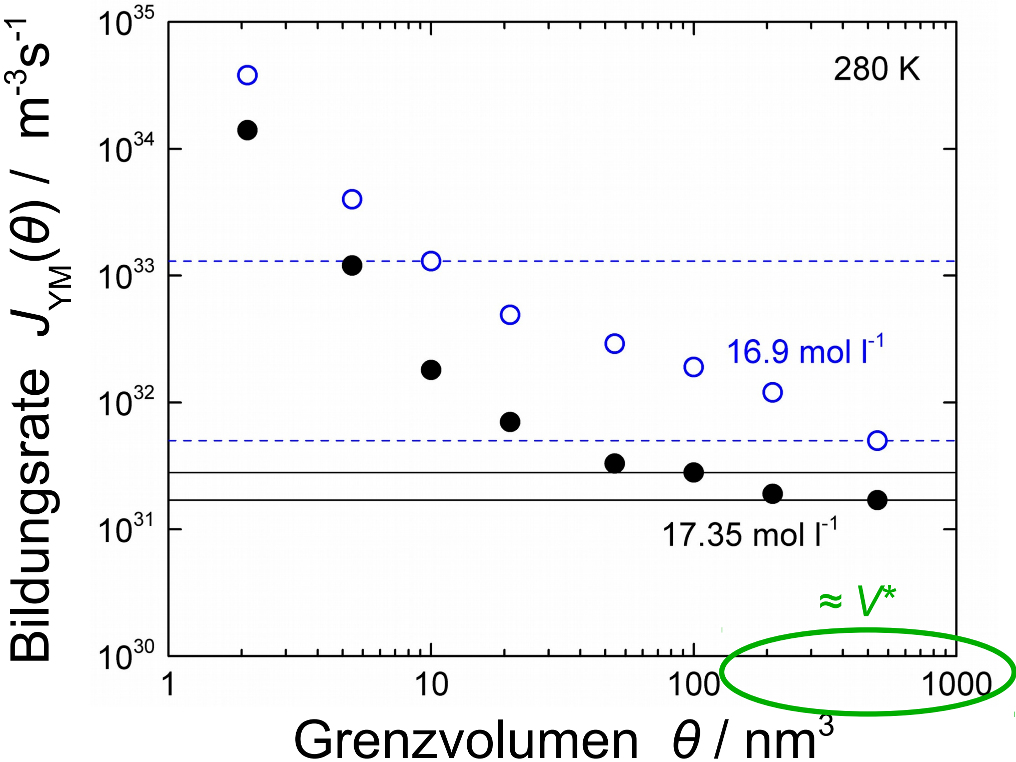
Auswertung nach Yasuoka und Matsumoto[1]

Gesucht: Makroskopische Nukleationsrate $J = J(\rho, T)$

Je größer das Grenzvolumen θ, wobei Nuklei mit $V^{//} > \theta$ betrachtet werden, desto geringer ist die Bildungsrate $J_{YM}(\theta)$.

Ansatz von Yasuoka und Matsumoto:[1] Grenzübergang zu überkritischen Nuklei mit $\theta \gg V^*$.

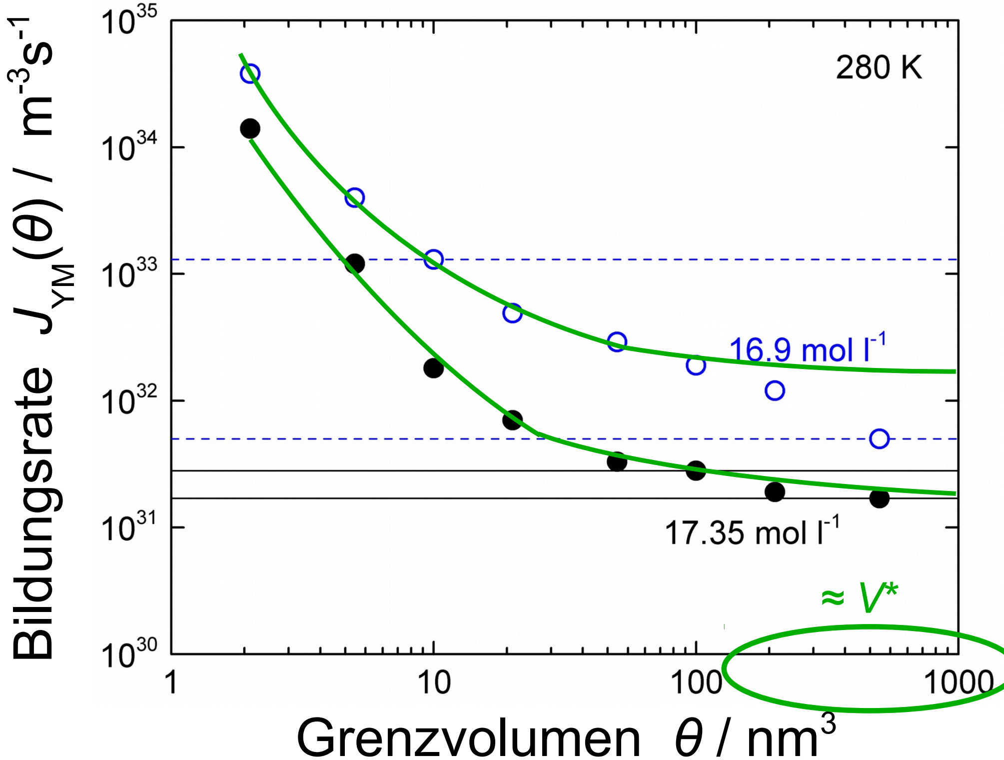
In der Regel gilt $J_{YM}(V^*) \approx 2J$.



[1]K. Yasuoka, M. Matsumoto, *J. Chem. Phys.* **109** (1989) 8463 – 8470.

Auswertung nach Yasuoka und Matsumoto[1]

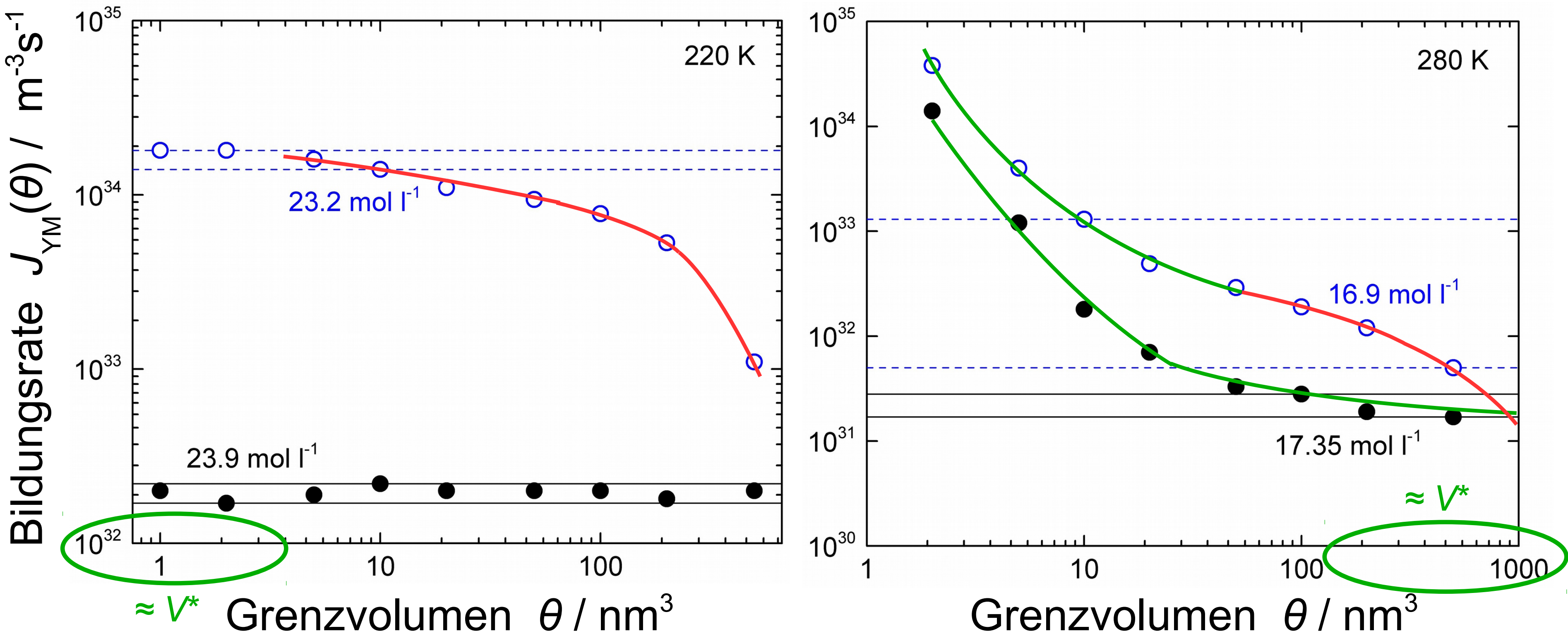
Effekt der erhöhten Bildungsrate unterkritischer Nuklei



[1]K. Yasuoka, M. Matsumoto, *J. Chem. Phys.* **109** (1989) 8463 – 8470.

Auswertung nach Yasuoka und Matsumoto

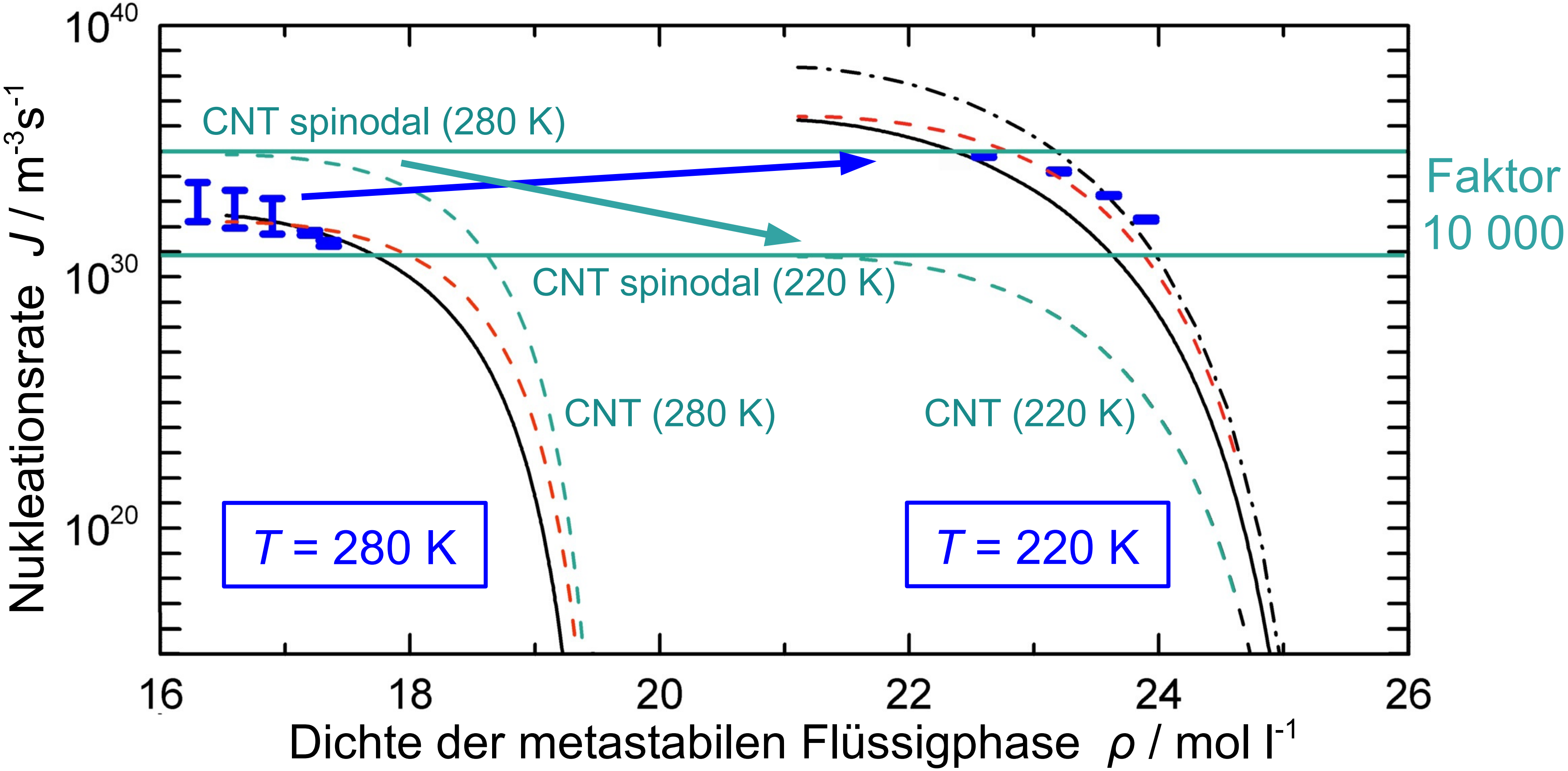
Effekt der erhöhten Bildungsrate unterkritischer Nuklei



Effekt des begrenzten Gesamtvolumens der Gasphase

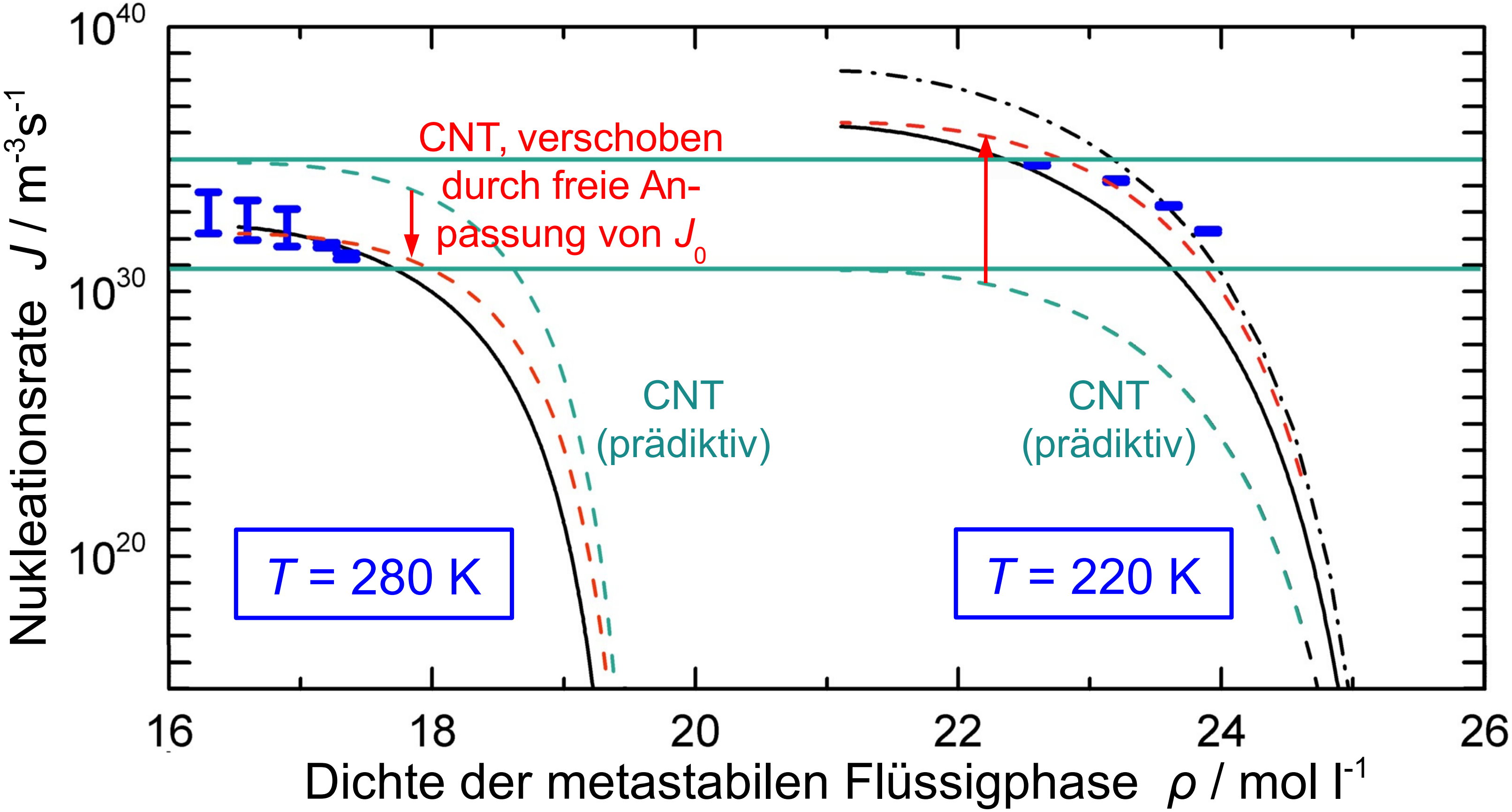
Klassische Nukleationstheorie (CNT)

Kapillaritätsapproximation
$\gamma = \gamma_{planar}(T)$ unabhängig vom Radius R



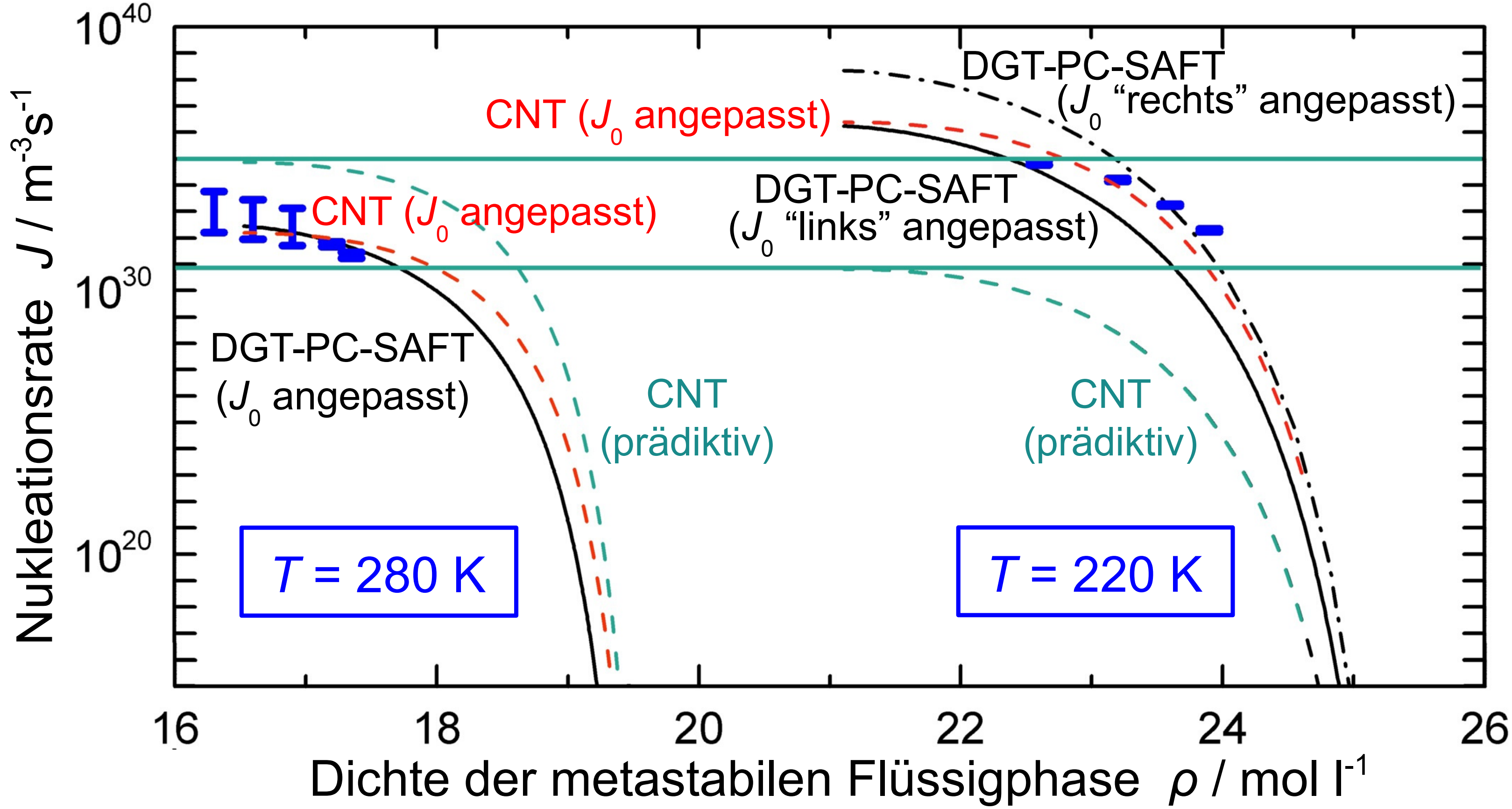
Hybride Theorie: Anpassung des Vorfaktors

$$\text{Nukleationsrate } J = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta A^*}{kT}\right)$$



Hybride Theorie: Anpassung des Vorfaktors

$$\text{Nukleationsrate } J = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta A^*}{kT}\right)$$

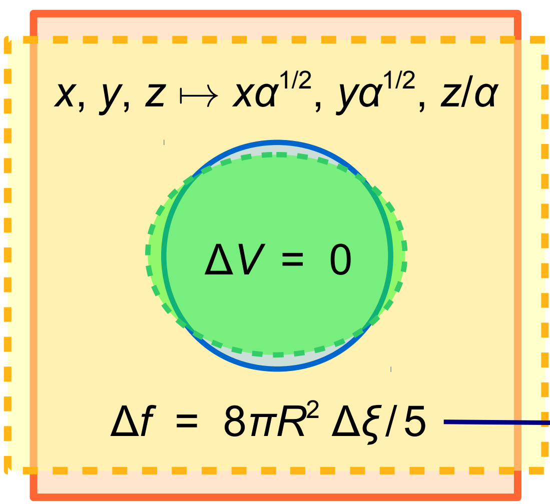


Test-Area-Methode: Sphärische Symmetrie

Geringfügige Verzerrung “der Metrik” bei Erhalt des Volumens:

Test-Area-Methode[1] $\xrightarrow{\alpha \approx 1}$ Oberflächenänderung Δf

Freie Energieänderung ΔA



$$\xi = (\alpha - 1)^2$$

$$\left(\frac{\Delta A}{\Delta \xi}\right)_{N,V,T} > 0$$

$$\gamma = \left(\frac{\Delta A}{\Delta f}\right)_{N,V,T}$$

$$\exp\left(-\frac{\Delta A}{T}\right) = \left\langle \exp\left(-\frac{\Delta U}{T}\right)\right\rangle$$

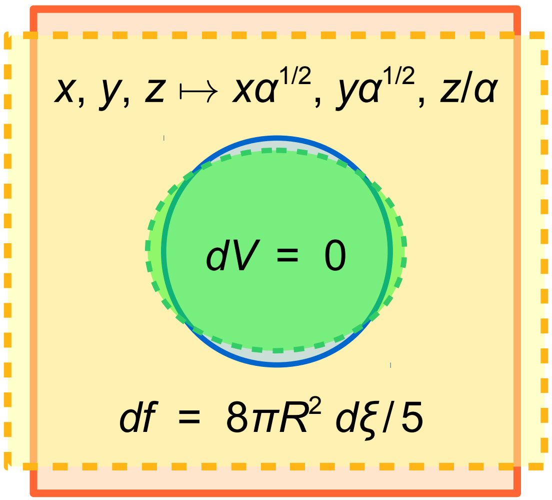
[1] Sampayo *et al.*, *JCP* **132** (2010) 141101.

Test-Area-Methode: Sphärische Symmetrie

Grenzübergang zu einer infinitesimal kleinen Verzerrung:

Test-Area-Methode[1] $\xrightarrow{\alpha \to 1}$ Oberfläche $df\,/\,d\alpha \;\to\; 0$

Freie Energie $dA\,/\,d\alpha \;\to\; 0$



$$\xi = (\alpha - 1)^2$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{N,V,T} = \langle b \rangle - \frac{1}{2T}\langle a^2 \rangle$$

$$a(\boldsymbol{q}) = \frac{\partial E^{\mathrm{pot}}(\boldsymbol{q})}{\partial \alpha}$$

$$b(\boldsymbol{q}) = \frac{\partial^2 E^{\mathrm{pot}}(\boldsymbol{q})}{2\,\partial \alpha^2}$$

[1]G. V. Lau, I. J. Ford, P. A. Hunt, E. A. Müller, G. Jackson, *J. Chem. Phys.* **142** (2015) 114701.

Virial II. Ordnung

Test-Area-Methode $\xrightarrow{\alpha \to 1}$ Mechanischer Ausdruck für $\gamma(R)$

Virial erster Ordnung:
$\Pi^I = -\Sigma_{ij} \mathbf{r}_{ij} \nabla u_{ij}$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{N,V,T} = \langle b \rangle - \frac{1}{2T}\langle a^2 \rangle$$

$$2a^2(\mathbf{q}) = (\Pi^I_{xx})^2 + (\Pi^I_{yy})^2 + (\Pi^I_{zz})^2 - \left(\Pi^I_{xx}\Pi^I_{yy} + \Pi^I_{xx}\Pi^I_{zz} + \Pi^I_{yy}\Pi^I_{zz}\right)$$

$$2b(\mathbf{q}) = -\Pi^I + \Pi^{II} - \left(\Pi^{II}_{xy} + \Pi^{II}_{xz} + \Pi^{II}_{yz}\right)$$

Virial zweiter Ordnung Π^{II}.

Virial II. Ordnung im Branch CaveatEmptor

In Branch CaveatEmptor …

Test-Area-Methode $\xrightarrow{\alpha \to 1}$ Mechanischer Ausdruck für $\gamma(R)$

Virial erster Ordnung:
$\Pi^{I} = -\Sigma_{ij}\, \boldsymbol{r}_{ij} \nabla u_{ij}$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{N,V,T} = \langle b \rangle - \frac{1}{2T}\langle a^2 \rangle$$

$$2a^2(\boldsymbol{q}) = (\Pi^{I}_{xx})^2 + (\Pi^{I}_{yy})^2 + (\Pi^{I}_{zz})^2 - \left(\Pi^{I}_{xx}\Pi^{I}_{yy} + \Pi^{I}_{xx}\Pi^{I}_{zz} + \Pi^{I}_{yy}\Pi^{I}_{zz}\right)$$

$$2b(\boldsymbol{q}) = -\Pi^{I} + \Pi^{II} - \left(\Pi^{II}_{xy} + \Pi^{II}_{xz} + \Pi^{II}_{yz}\right)$$

Virial zweiter Ordnung Π^{II} enthält Beiträge von du/dr und von d^2u/dr^2.

Hier: nur LJ-Potential, ohne LRC-Beitrag (Anwendungsfall LJTS).

Zusammenfassung

Die Kapillaritätsapproximation (Oberflächenspannung γ unabhängig vom Radius R) versagt für kleine Gasblasen, d.h. für den Übergang von homogener Nukleation zur spontanen Spinodaldekomposition.

Die Abhängigkeit $\gamma(R)$ muss berücksichtigt werden. Eine phänomenologische Betrachtung legt z.B. nahe, dass $\gamma \to 0$ für $R \to 0$ gilt.

Es ist bekannt, dass mechanische, auf dem Virial beruhende Methoden für gekrümmte Grenzflächen eine falsche Oberflächenspannung ergeben.

Auf Grundlage der Arbeiten von Lau *et al.* kann ein mechanischer Ansatz höherer Ordnung formuliert werden.