

Benetzung planarer und strukturierter Oberflächen

Martin Thomas Horsch

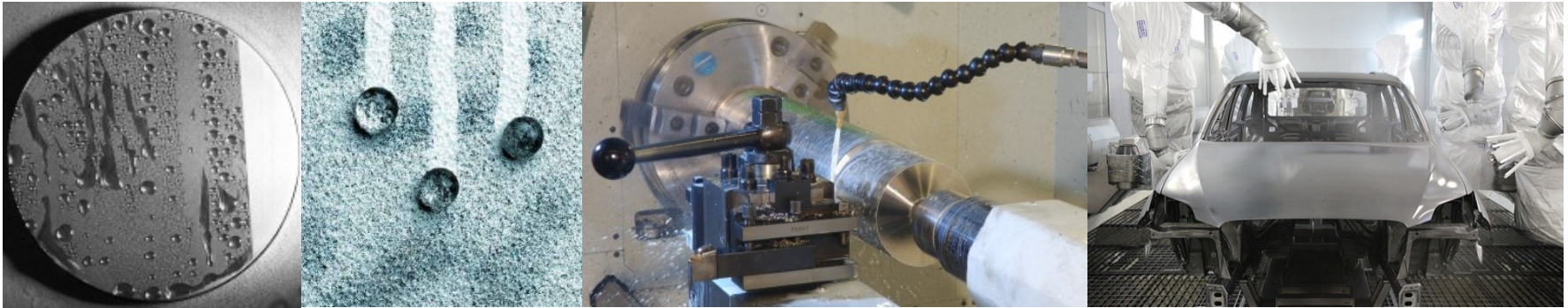
Lehrstuhl für Thermodynamik

“Autumn School”, SFB 926
Landau, den 27. September 2016

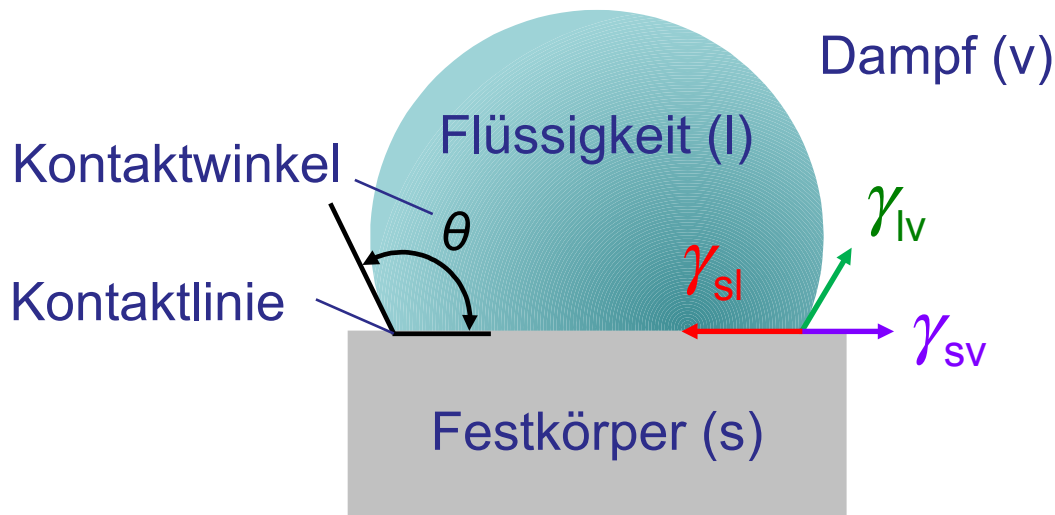


**Computational
Molecular Engineering**

Benetzung: Die Young-Gleichung



(Abbildungen: public domain)

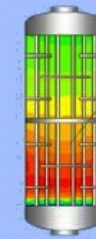
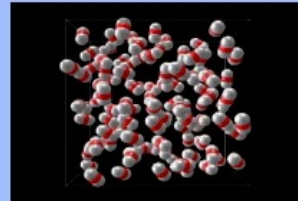
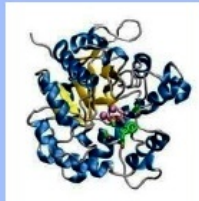
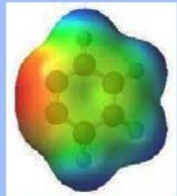


Young-Gleichung¹

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}$$

¹T. Young, *Phil. Trans. R. Soc. London* 95 (1805) 65

Computational Molecular Engineering



Bottom up ➤

◀ Top down

Naturwissenschaften (qualitative Korrektheit)

- Physikalisch realistische Modelle intermolekularer Wechselwirkungen
- Beiträge kurzreichweitiger Repulsion und Dispersion sowie langreichweitiger Elektrostatik

Ingenieurwissenschaften (quantitative Zuverlässigkeit)

- Qualitativ korrekte Modelle mit freien Parametern, die quantitativ an Stoffdaten angepasst werden können
- Zuverlässige Inter- und Extrapolation aufgrund realistischer Modelle

Molekulare Modellierung

Geometrie

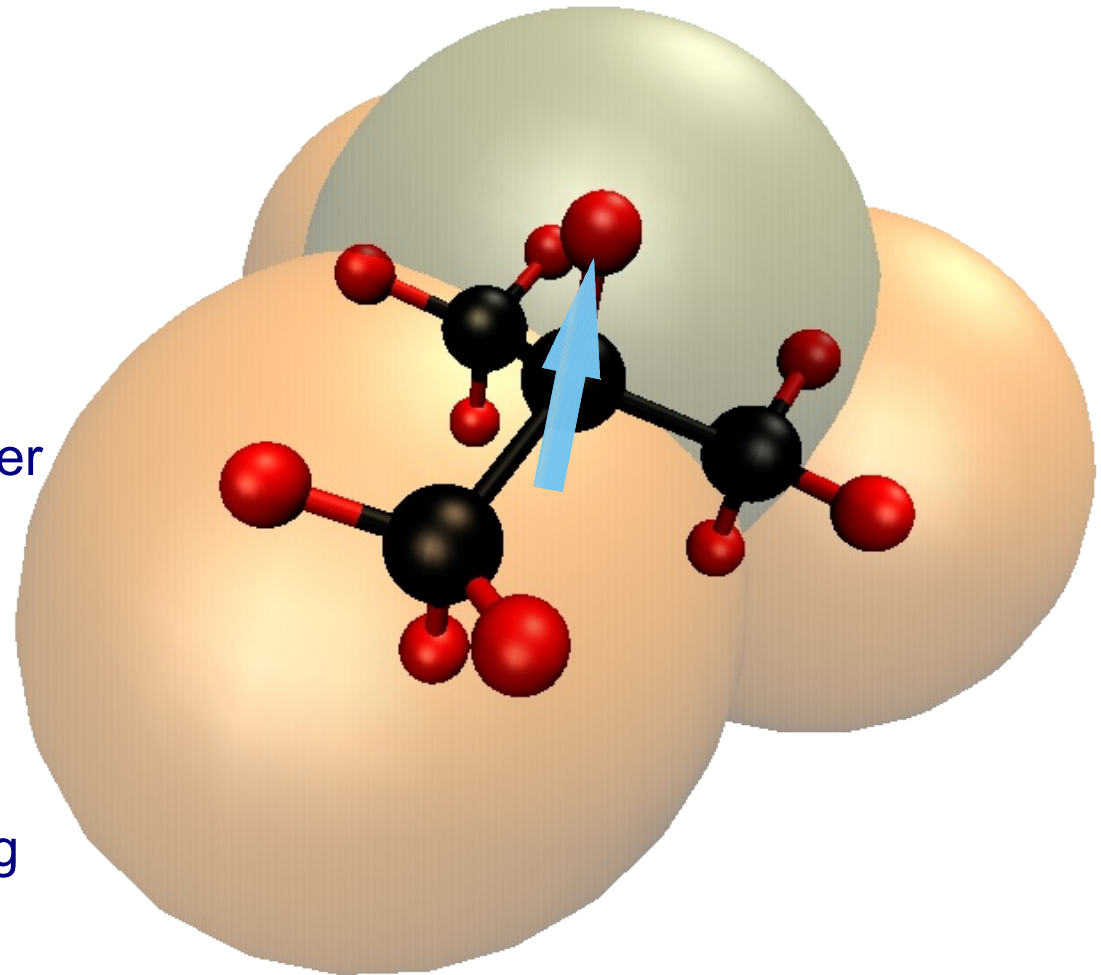
Bindungslängen und -winkel

Dispersion und Repulsion

Lennard-Jones-Potential:
Längen- und Energieparameter

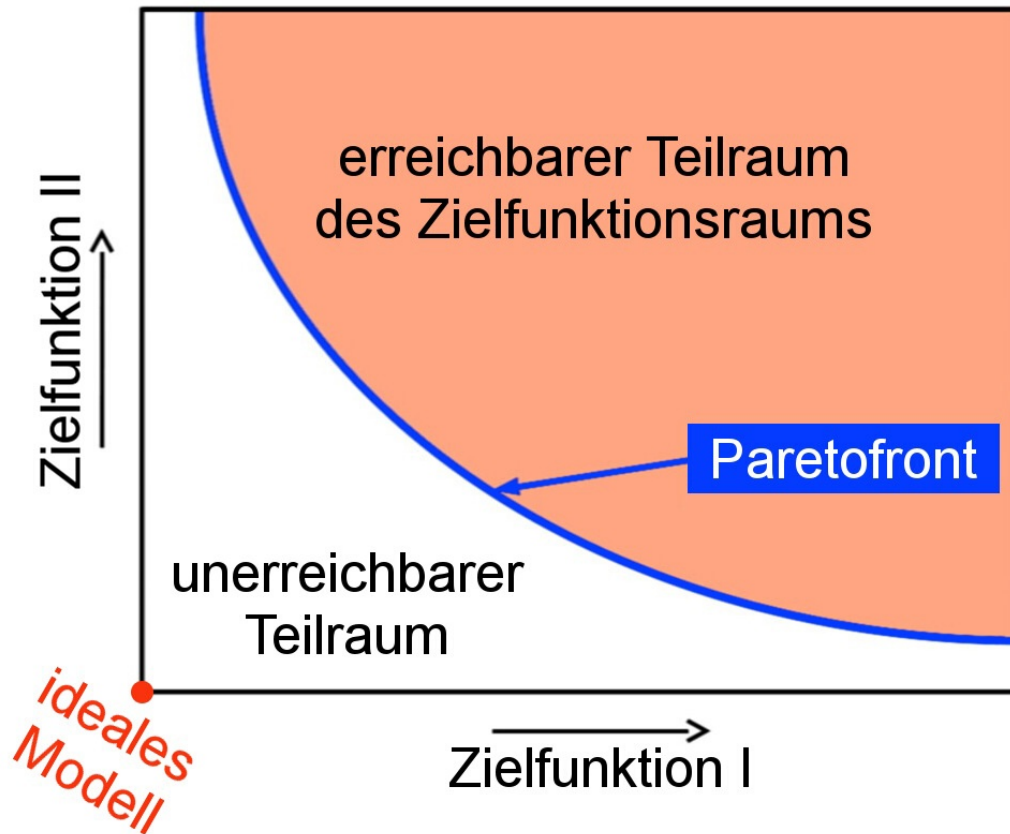
Elektrostatik

Punktpolaritäten
(Ladung, Dipol, Quadrupol):
Position, Stärke, ggf. Richtung



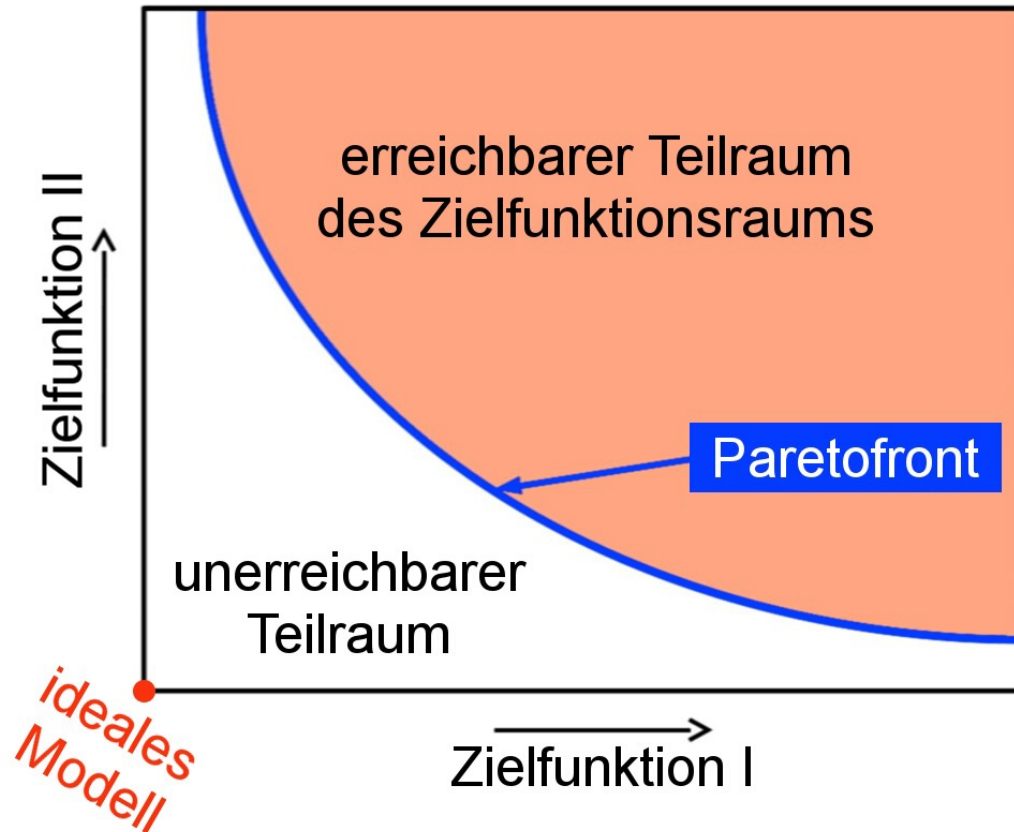
Multikriterielle Modelloptimierung

Pareto-Optimalitätskriterium

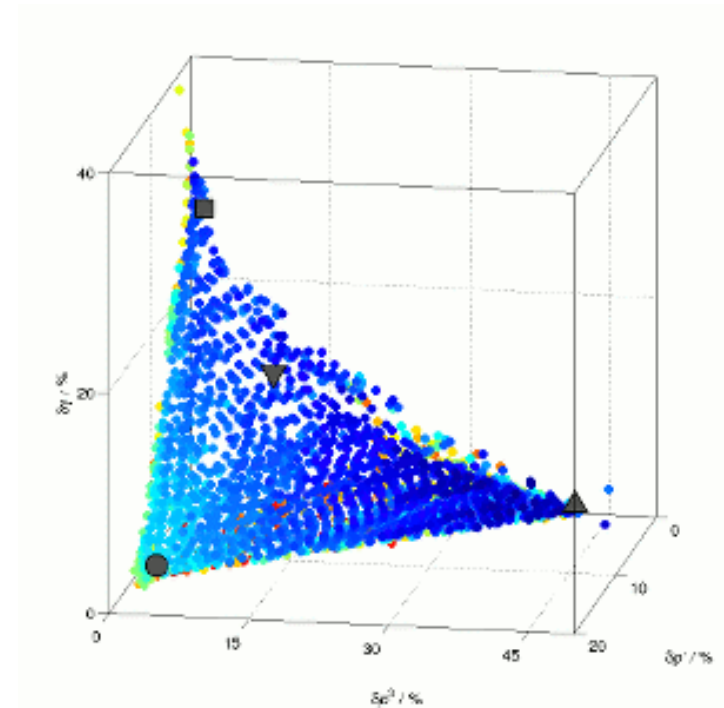


Multikriterielle Modelloptimierung

Pareto-Optimalitätskriterium



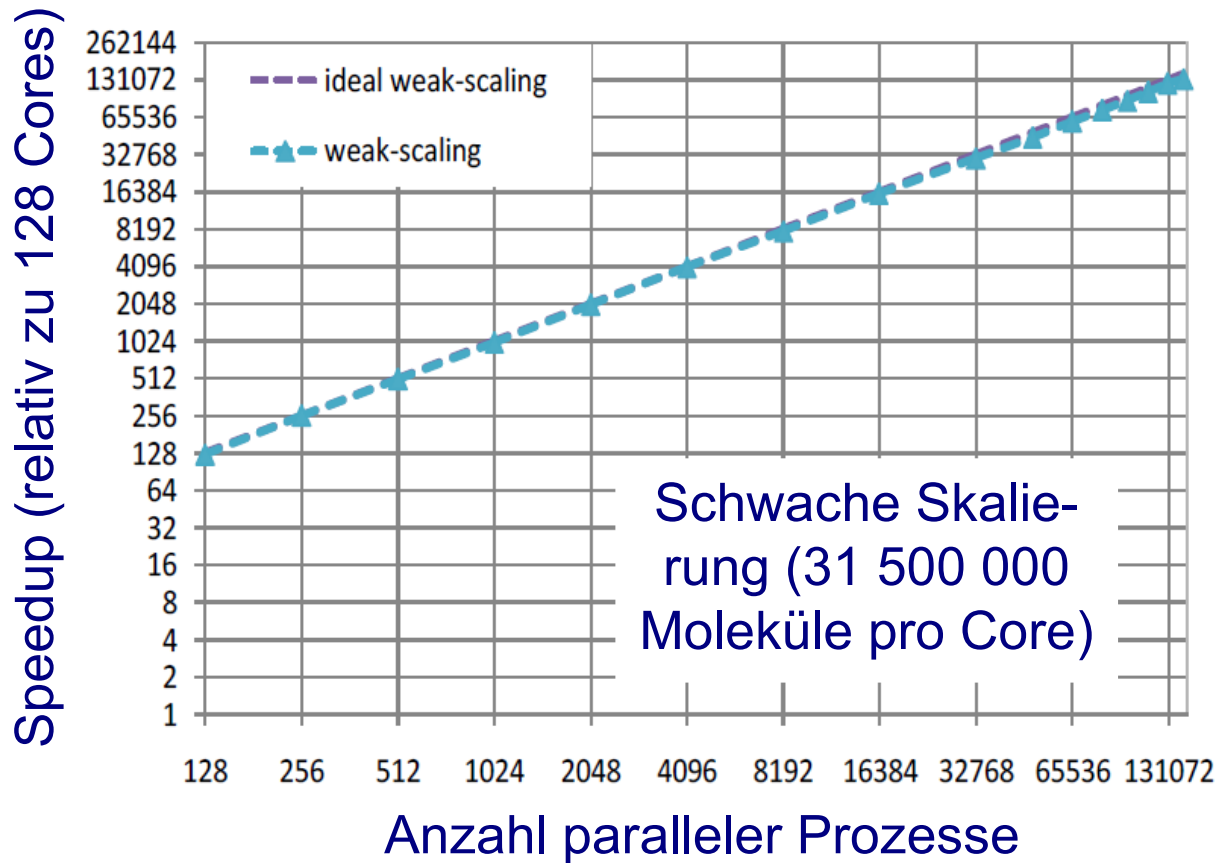
drei Zielfunktionen



2CLJQ-Modelle für CO₂

Multikriterielle Optimierung setzt massiv-parallele Modellierung voraus.

Massiv-parallele Molekulardynamik



ls1 mardyn^{1,2}

¹W. Eckhardt *et al.*, Proc. ISC 2013, LNCS 7905 (2013) 1, Heidelberg, Springer

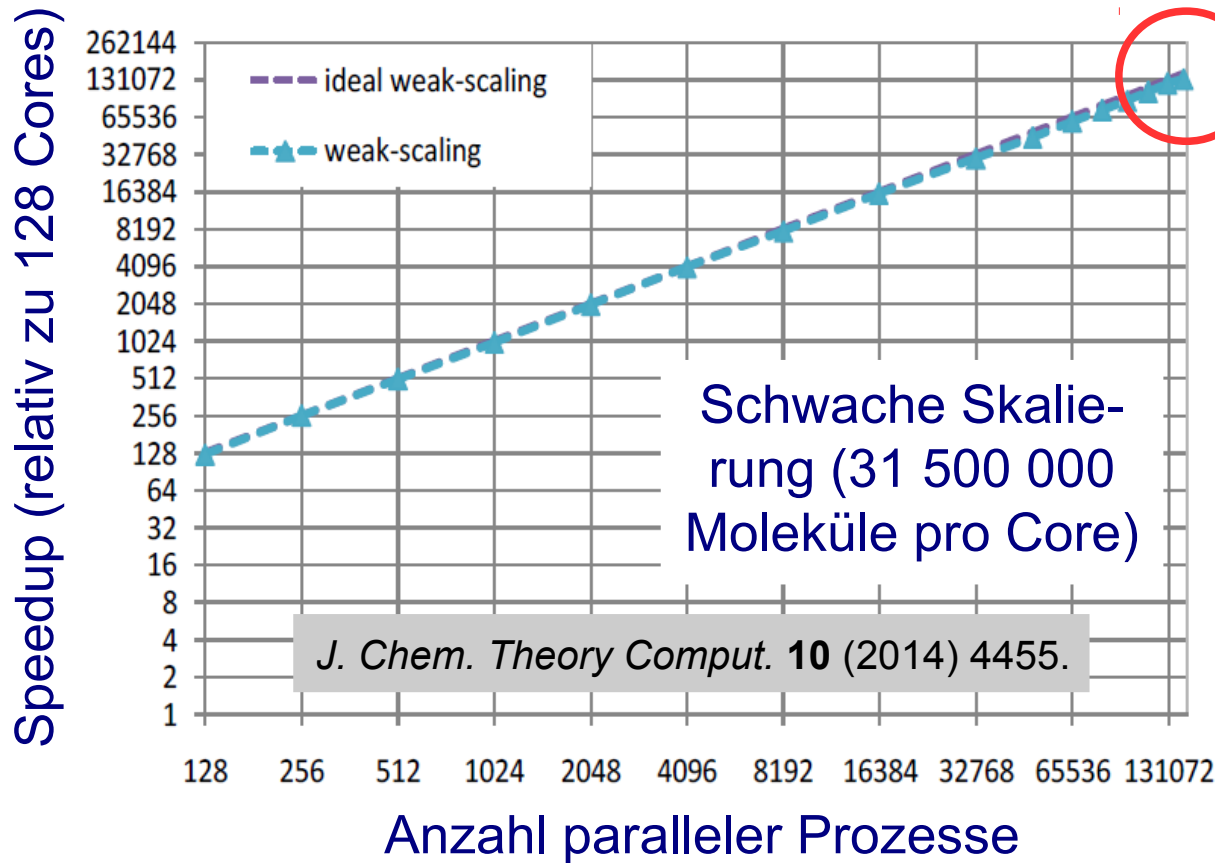
²C. Niethammer *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.* 10 (2014) 4455

LJ

Flüssiger Zustandspunkt

Als freie Software verfügbar unter <http://www.ls1-mardyn.de/>

Massiv-parallele Molekulardynamik



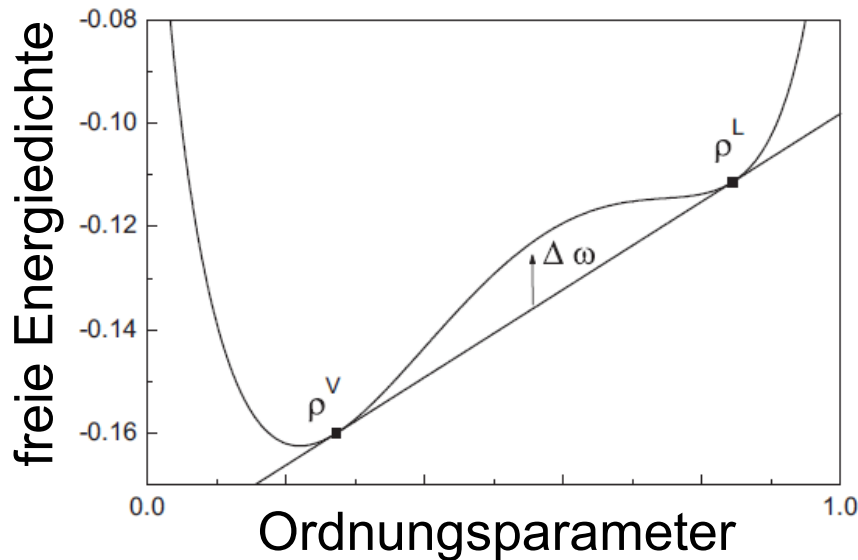
Bis zu $N = 4 \cdot 10^{12}$
auf SuperMUC



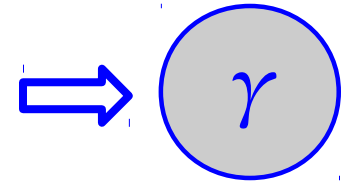
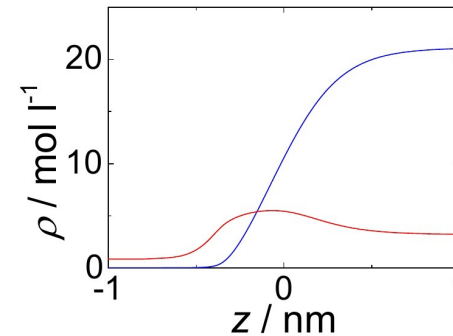
<http://www.ls1-mardyn.de/>

MD-Weltrekord mit Simulation eines homogenen flüssigen Zustandspunkts.

Phasenfeldmethode (PFM)



$$+ \chi (\nabla \rho)^2$$

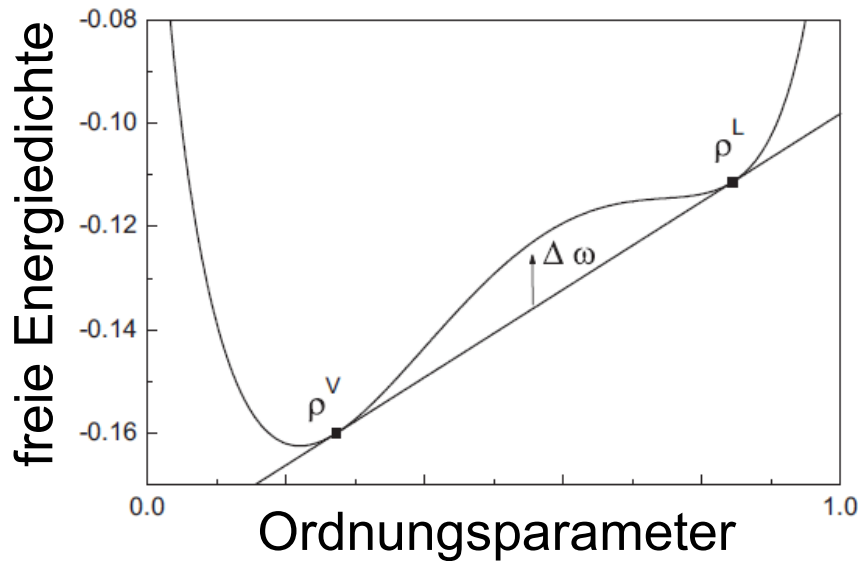


- [1] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Phys. Z. Sowjet.* **8** (1935) 153.
- [2] J. W. Cahn, J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* **28** (1958) 258.
- [3] C. I. Poser, I. C. Sanchez, *Macromol.* **14** (1981) 361.
- [4] M. P. A. Fisher, M. Wortis, *Phys. Rev. B* **29** (1984) 6252.
- [5] H. Kahl, S. Enders, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002) 931.

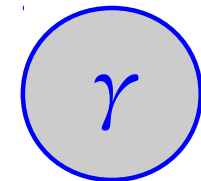
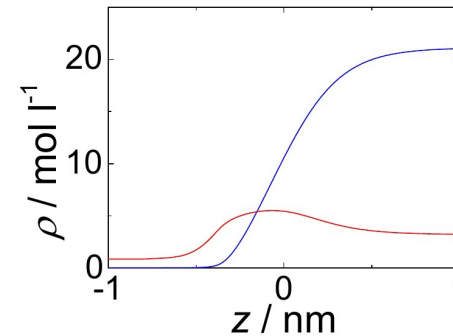
Freie Energiedichte z.B. aus Virialgleichung $p = \rho T + B_2 \rho^2 T + B_3 \rho^3 T + \dots$

Alternative Bezeichnungen für die gleiche Methode: Dichtegradiententheorie (DGT), Cahn-Hilliard-Theorie, Square gradient theory (SGT), Gradientenapproximation der Dichtefunktionaltheorie (DFT), ...

Phasenfeld + molekulare Zustandsgleichung



$+x(\nabla\rho)^2$

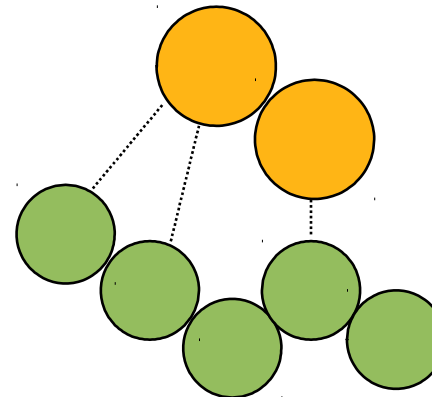


- [1] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Phys. Z. Sowjet.* **8** (1935) 153.
- [2] J. W. Cahn, J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* **28** (1958) 258.
- [3] C. I. Poser, I. C. Sanchez, *Macromol.* **14** (1981) 361.
- [4] M. P. A. Fisher, M. Wortis, *Phys. Rev. B* **29** (1984) 6252.
- [5] H. Kahl, S. Enders, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002) 931.

Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT)

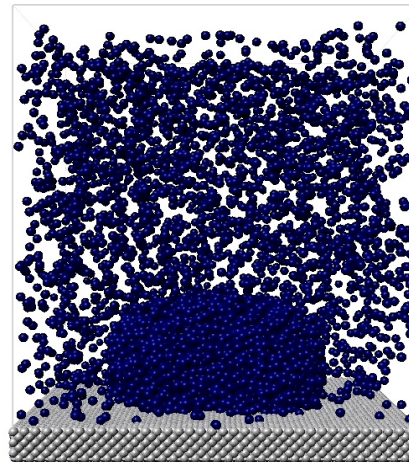
$$A = A^{\text{ideal}} + A^{\text{harte Kette}} + A^{\text{Dispersion}} + A^{\text{Assoziation}}$$

- [6] J. Gross, G. Sadowski, *Ind. Eng. Chem. Res.* **40** (2001) 1244.
- [7] J. Gross, G. Sadowski, *Ind. Eng. Chem. Res.* **41** (2002) 5510.



Simulation: Tropfen auf planarer Oberfläche

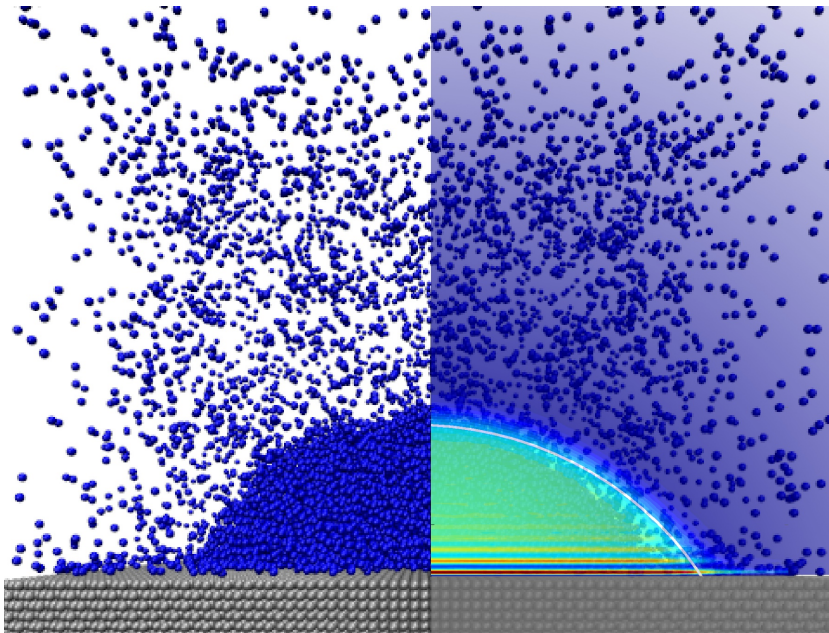
LJTS-Potential für Fluid (f) und Festkörper (s) mit $\sigma_{fs} = \sigma_f$ und $\varepsilon_s = 100 \varepsilon_f$.



Variation der Temperatur T , der Festkörperdichte ρ_s über den Parameter σ_s , der Fluid-Festkörper-Dispersionsenergie, d.h. des Parameters $\zeta = \varepsilon_{fs} / \varepsilon_f$.

Simulation: Tropfen auf planarer Oberfläche

LJTS-Potential für Fluid (f) und Festkörper (s) mit $\sigma_{fs} = \sigma_f$ und $\varepsilon_s = 100 \varepsilon_f$.



Korrelation des Dichteprofiles:

$$\rho(r, y) = f(r) \cdot [h(y) + 1],$$

exponentiell gedämpfte Oszillation $h(y)$,

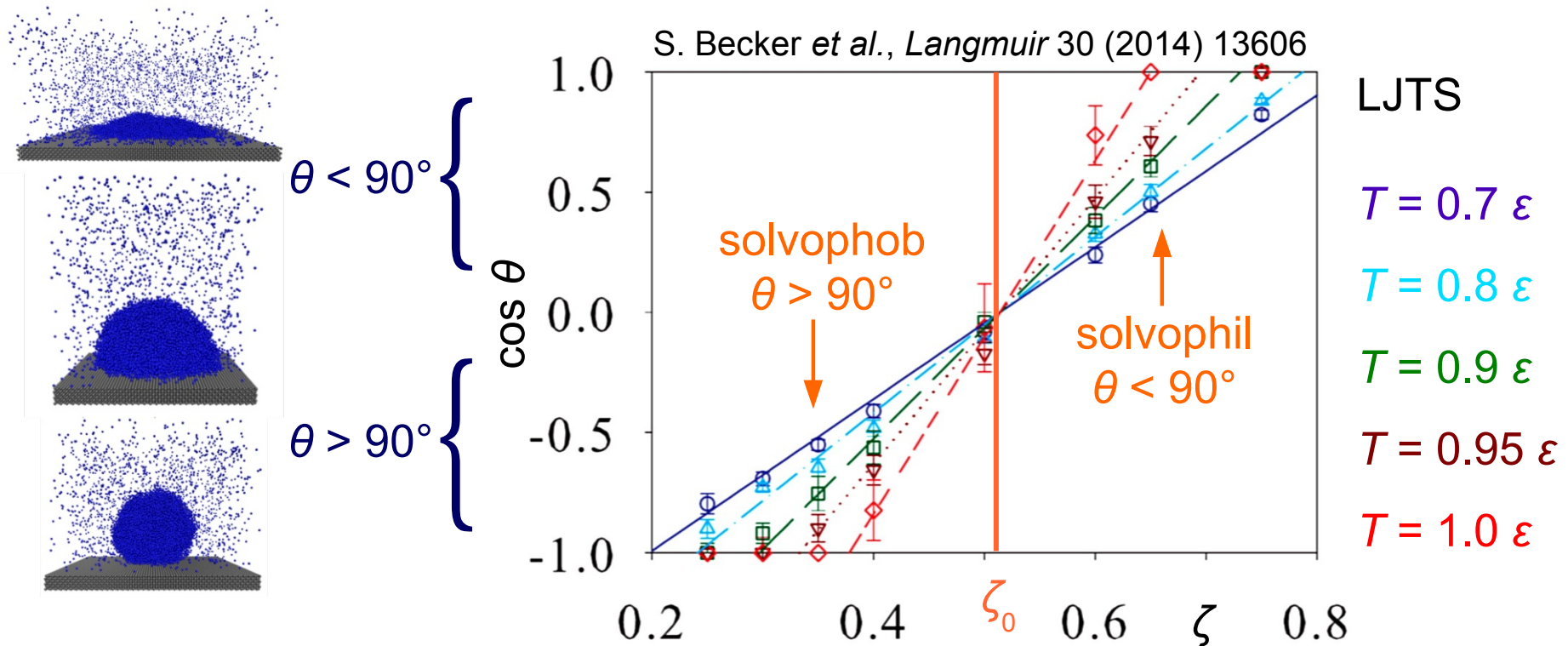
tanh-Profil $f(r)$.

S. Becker *et al.*, *Langmuir* 30 (2014) 13606

Variation der Temperatur T , der Festkörperdichte ρ_s über den Parameter σ_s ,
der Fluid-Festkörper-Dispersionsenergie, d.h. des Parameters $\zeta = \varepsilon_{fs} / \varepsilon_f$.

Solvophobe und solvophile Oberflächen

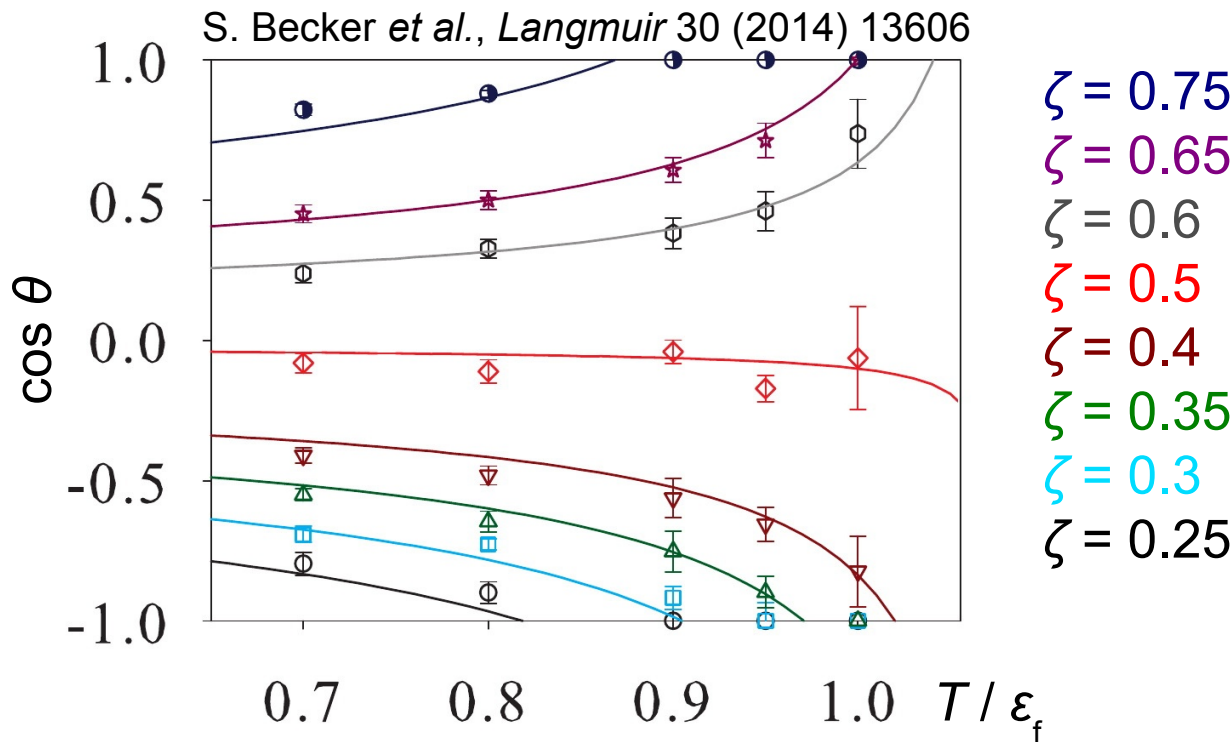
Variation der Fluid-Festkörper-Dispersionsenergie ζ :



Korrelation: $\cos \theta$ proportional zu $\zeta - \zeta_0$ für $\zeta_0 = 0.52$ unabhängig von T .

Kritische Benetzung

Bei hohen Temperaturen tritt (vor-)kritische Benetzung auf:

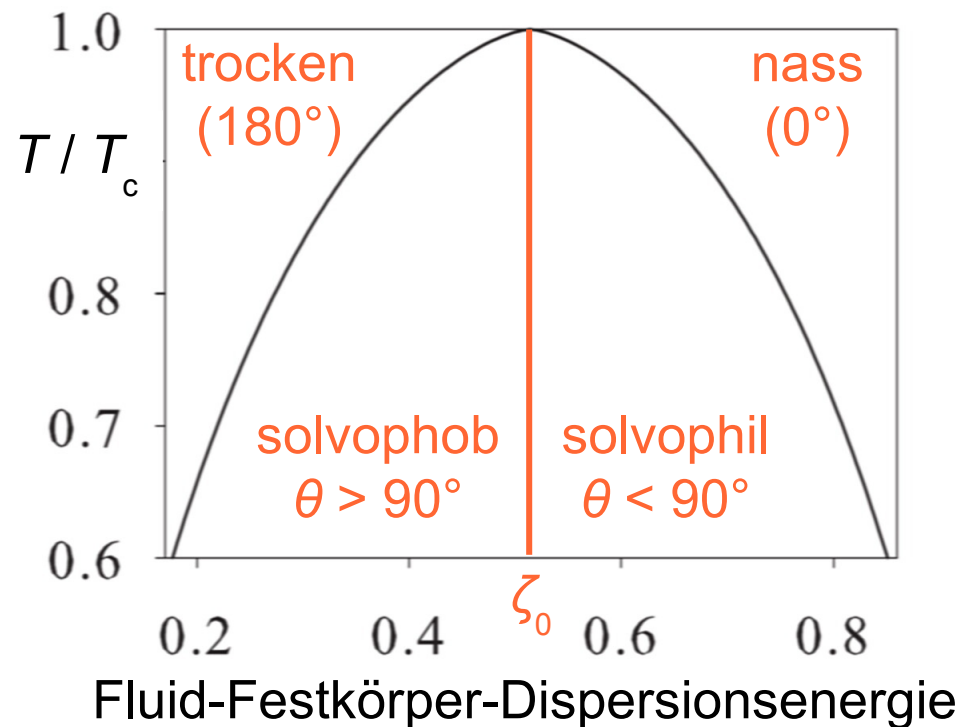


Festkörper mit
 $\sigma_s = \sigma_f$ und
 $\rho_s = 1.07 \sigma_f^{-3}$

Korrelation: $\cos \theta$ proportional zu $\zeta - \zeta_0$ und zu $(1 - T/T_c)^{-2/3} + 1$.

Kritische Benetzung

Bei hohen Temperaturen tritt (vor-)kritische Benetzung auf:



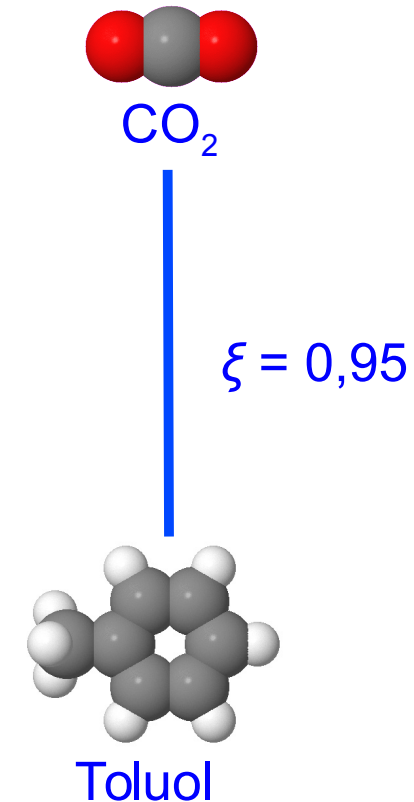
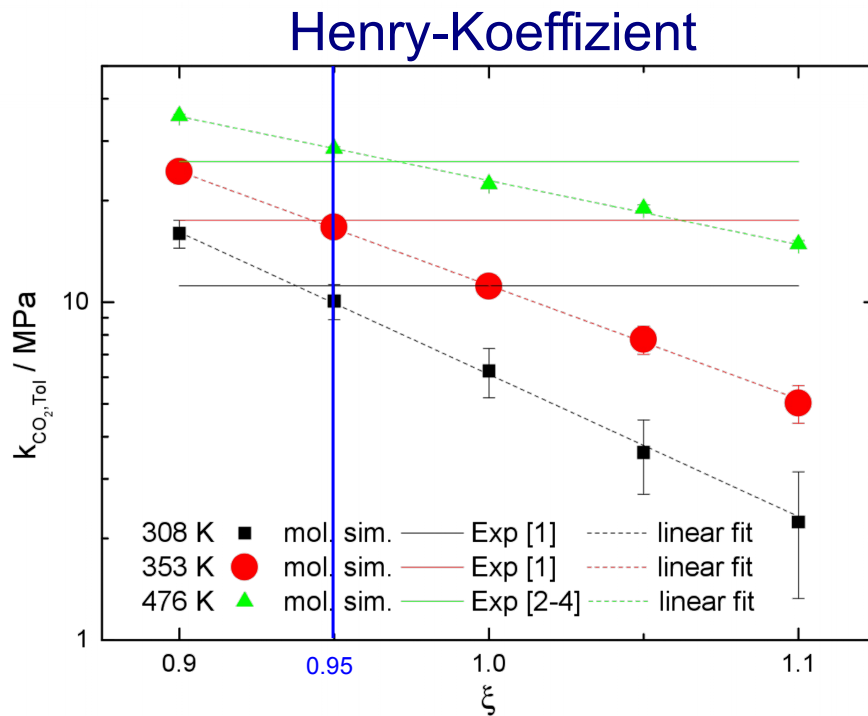
Festkörper mit
 $\sigma_s = \sigma_f$ und
 $\rho_s = 1.07 \sigma_f^{-3}$

Korrelation: $\cos \theta$ proportional zu $\zeta - \zeta_0$ und zu $(1 - T/T_c)^{-2/3} + 1$.

Molekulare Modellierung von Gemischen

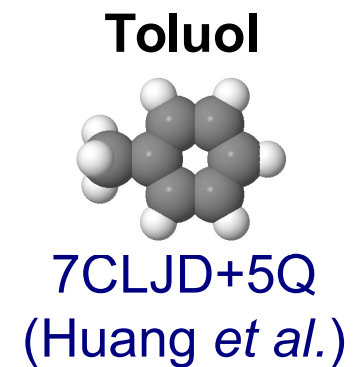
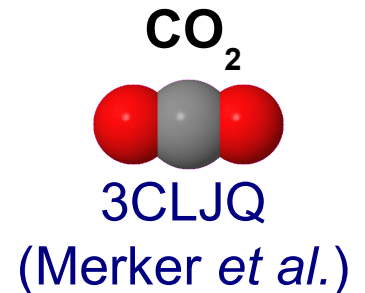
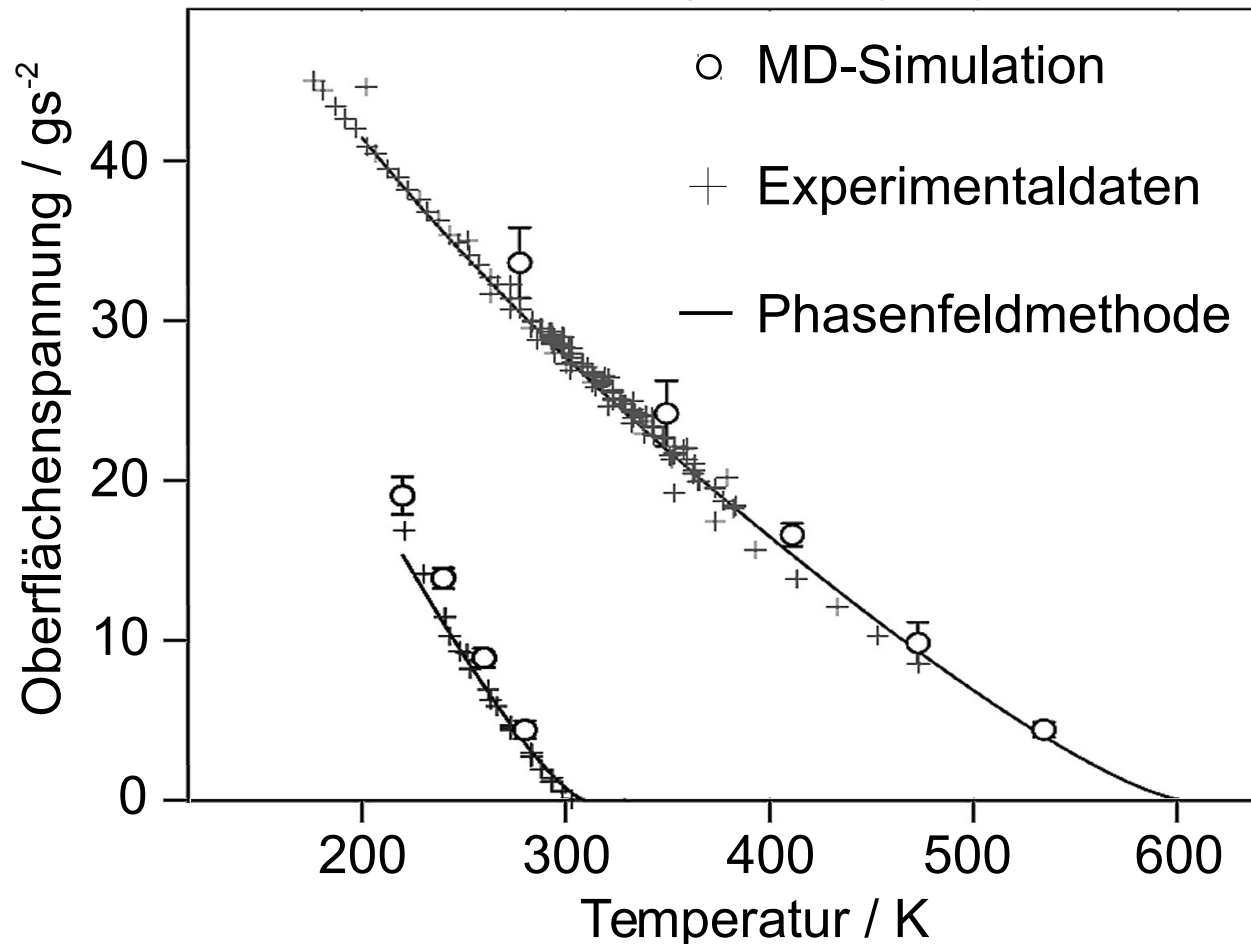
Modifizierte Berthelot-
Mischungsregel

$$\epsilon_{AB} = \xi_{AB} \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B}$$



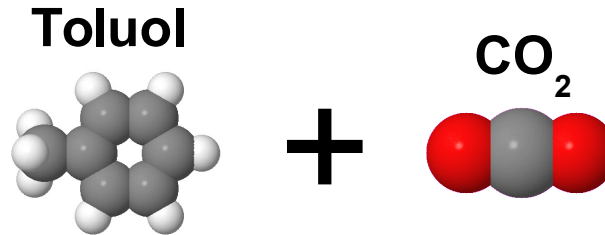
Leicht- und Schwersieder an Grenzflächen

Fluid Phase Equilib. **427** (2016) 219

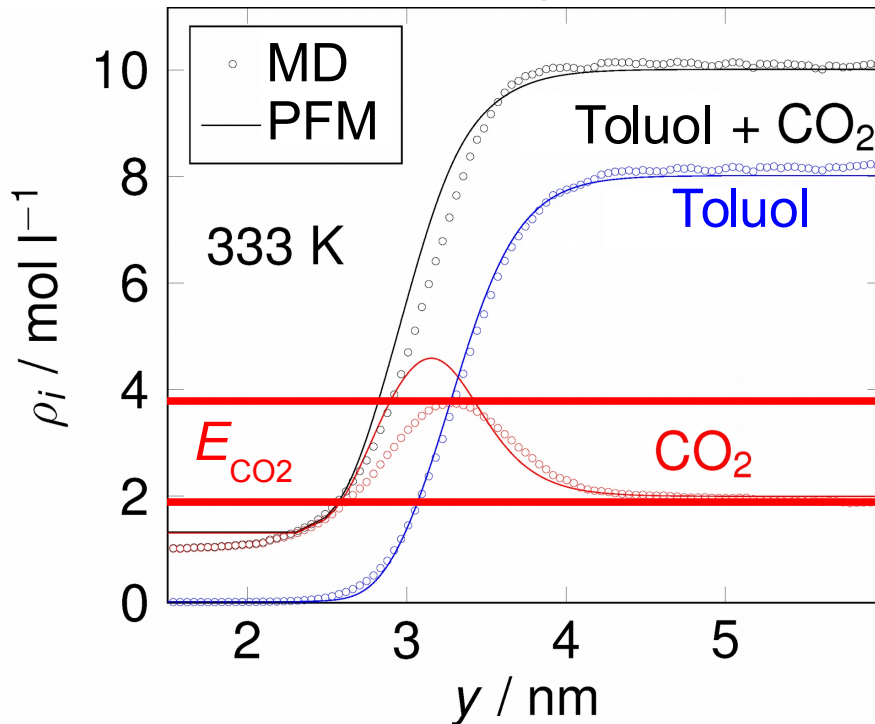


Angepasst an
VLE-Bulkdaten

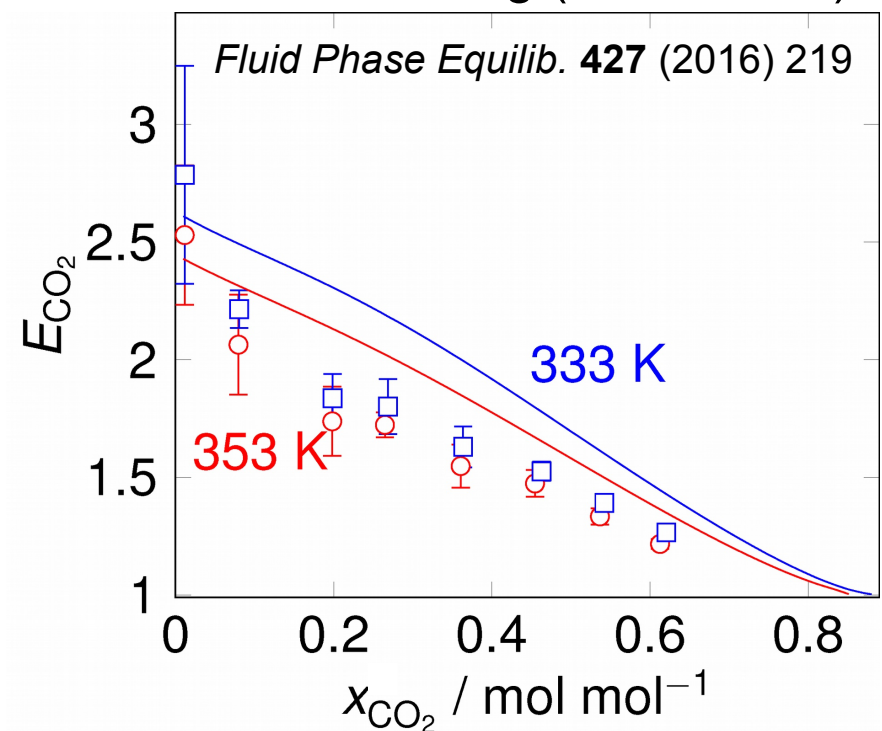
Leicht- und Schwersieder an Grenzflächen



Dichteprofil



Anreicherung (enrichment)

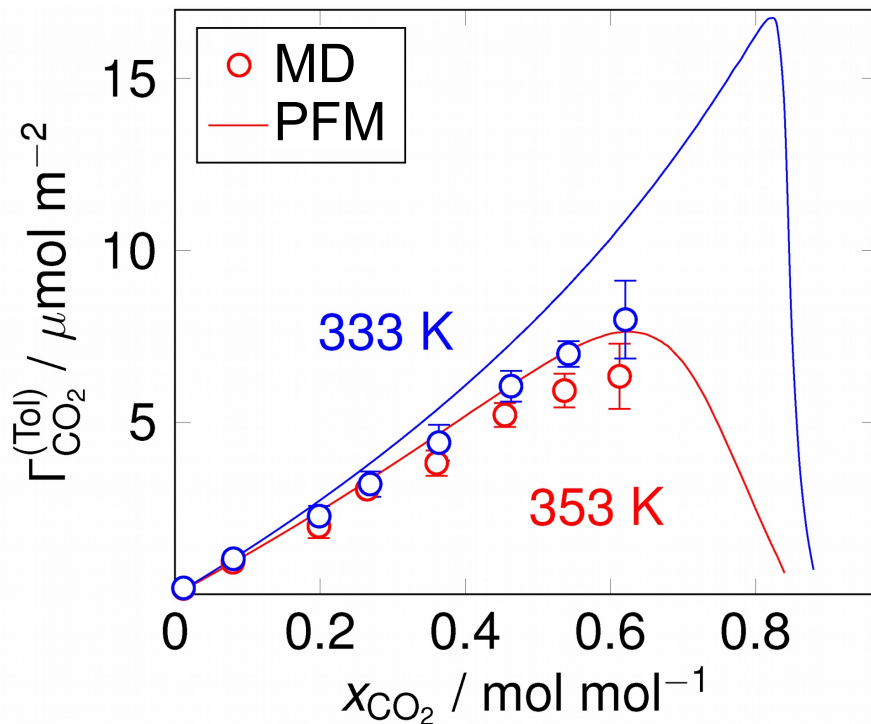


Leicht- und Schwersieder an Grenzflächen

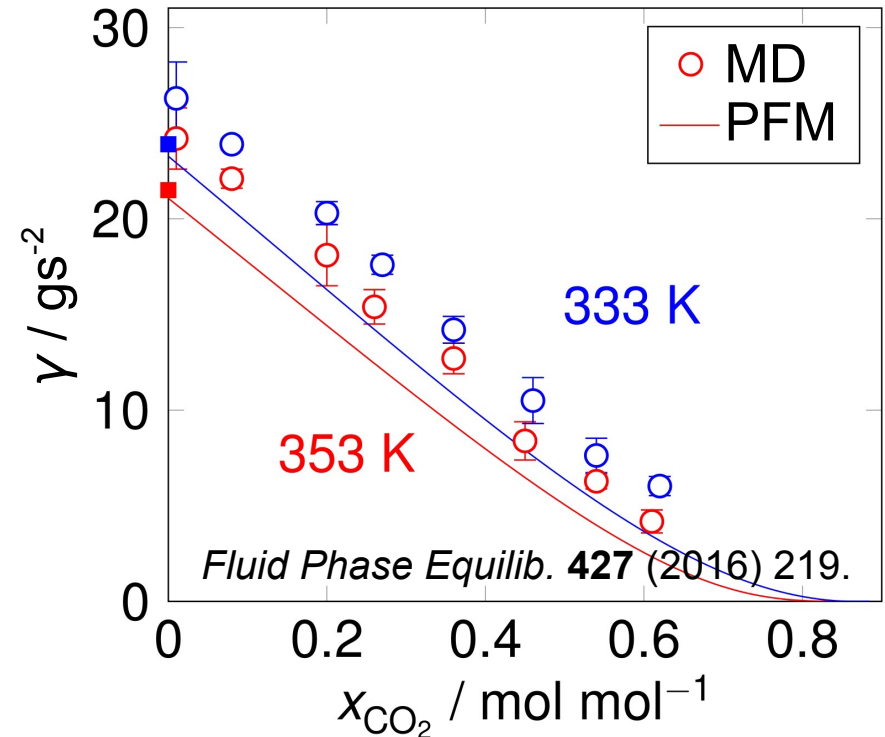
Gibbs-Adsorptionsgleichung

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i$$

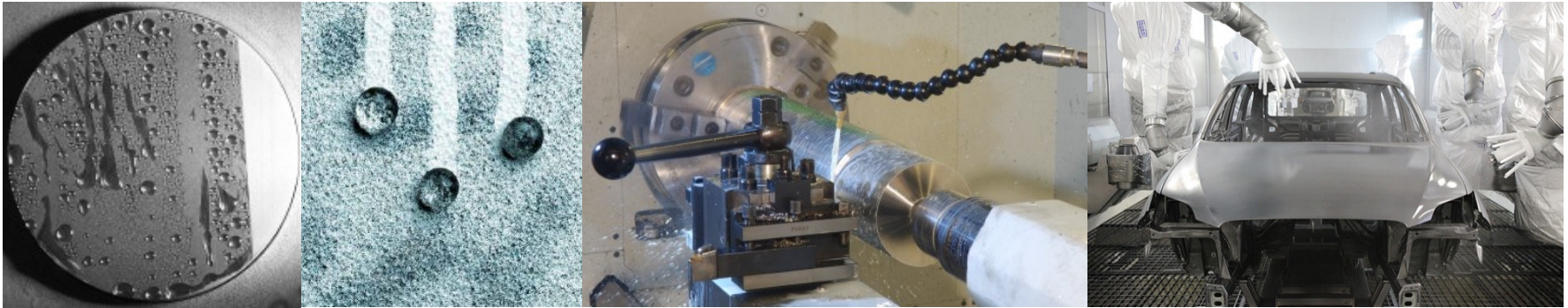
Adsorption



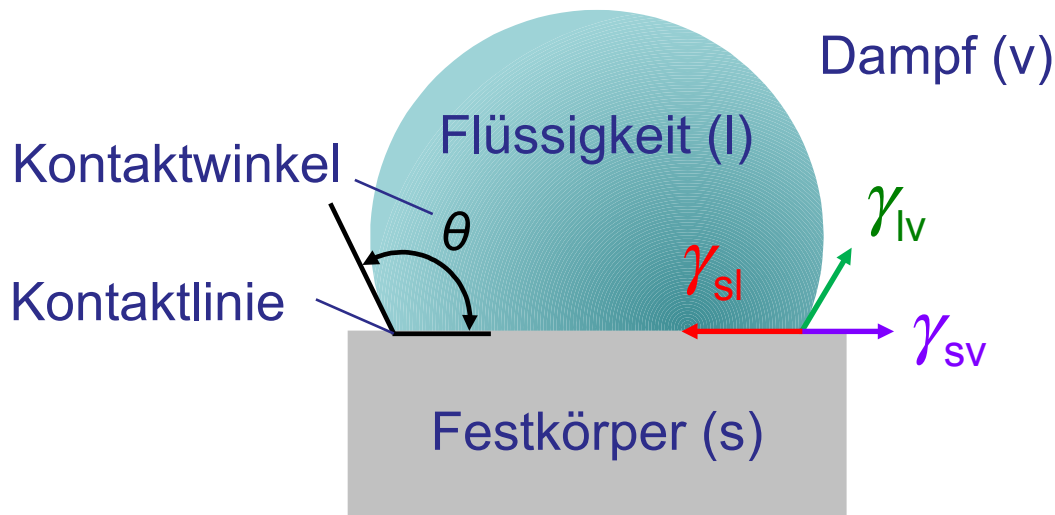
Oberflächenspannung



Benetzung: Die Young-Gleichung



(Abbildungen: public domain)



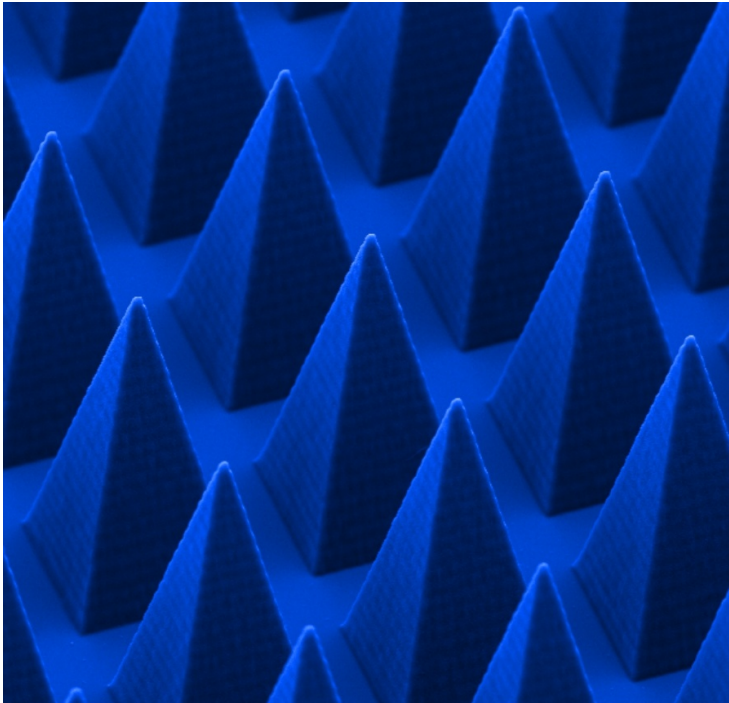
Young-Gleichung

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}$$

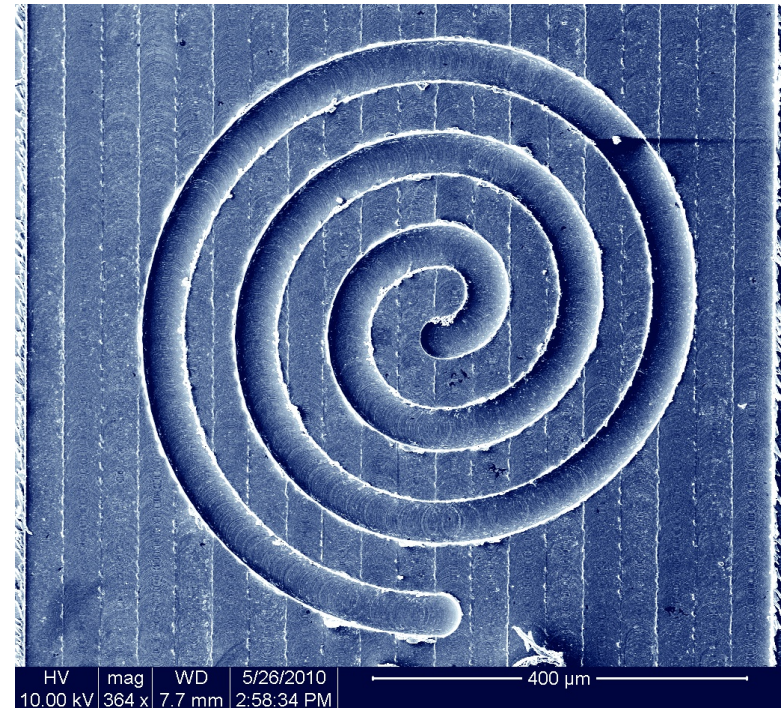
Einfluss der Oberflächenmorphologie

“Morphological analysis is simply an ordered way of looking at things.”¹

¹F. Zwicky, *The Observatory* 68 (1948) 121



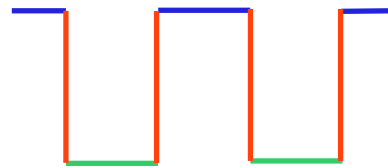
(Quelle: Optische Technologien und Photonik)



(Quelle: FBK)

Benetzung strukturierter Oberflächen

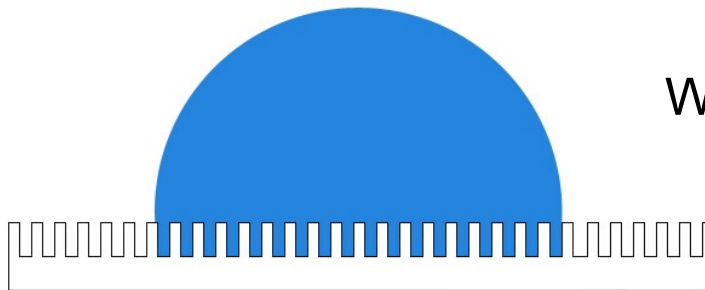
Charakterisierung der Oberflächenstruktur durch Flächenverhältnisse:^{1, 2}



f_1 = strukturfreie Fläche (“oben”)

f_2 = strukturierte Fläche (“unten”)

f_3 = Wandfläche der Struktur (vertikal)



Wenzel-Rauheitsfaktor $w = \frac{f_1 + f_2 + f_3}{f_1 + f_2}$

strukturfreier Anteil $\varphi = \frac{f_1}{f_1 + f_2}$

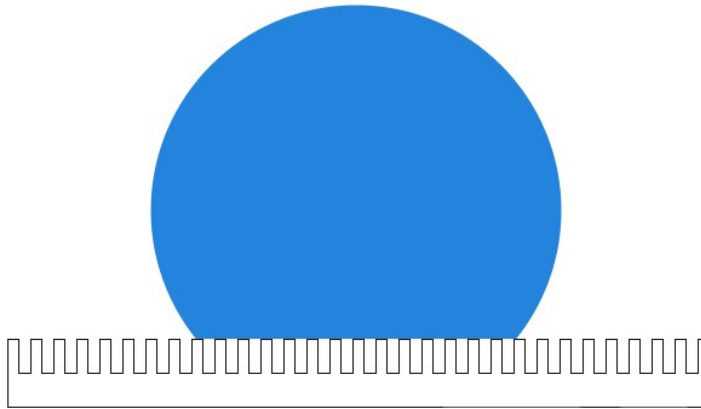
Die Größen w und φ beschreiben Eigenschaften der Oberfläche **im Mittel**.

¹R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.* 28 (1936) 988, ²A. Cassie, S. Baxter, *Transact. Faraday Soc.* 40 (1944) 546



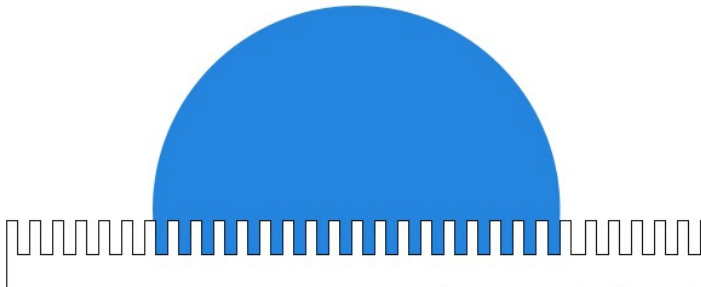
Benetzung strukturierter Oberflächen

Cassie



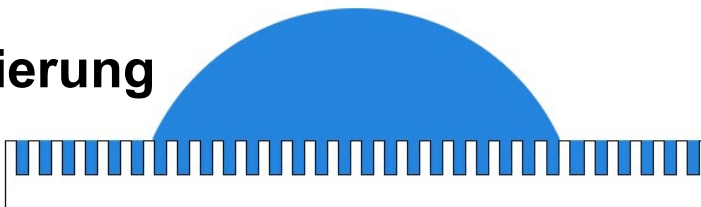
$$\cos \theta < -\frac{1-\varphi}{w-\varphi}$$

Wenzel



$$-\frac{1-\varphi}{w-\varphi} < \cos \theta < \frac{1-\varphi}{w-\varphi}$$

Imprägnierung



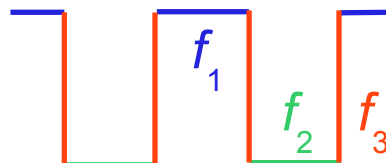
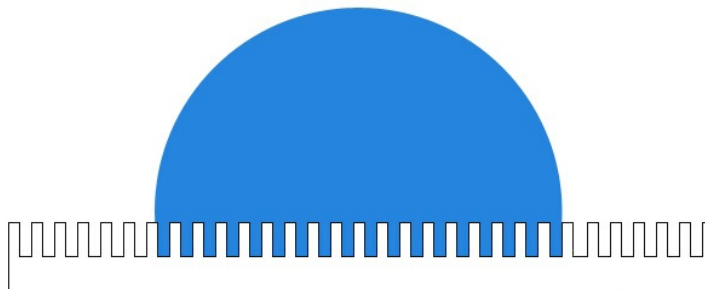
$$\cos \theta > \frac{1-\varphi}{w-\varphi}$$

Das Wenzelmodell

Young-Gleichung

$$\cos \theta_0 = \frac{\gamma_{vs} - \gamma_{ls}}{\gamma_{vl}}$$

Wenzel



Ansatz von Wenzel:¹

- Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen Fluid und Festkörper um den Faktor

$$w = \frac{f_1 + f_2 + f_3}{f_1 + f_2}$$

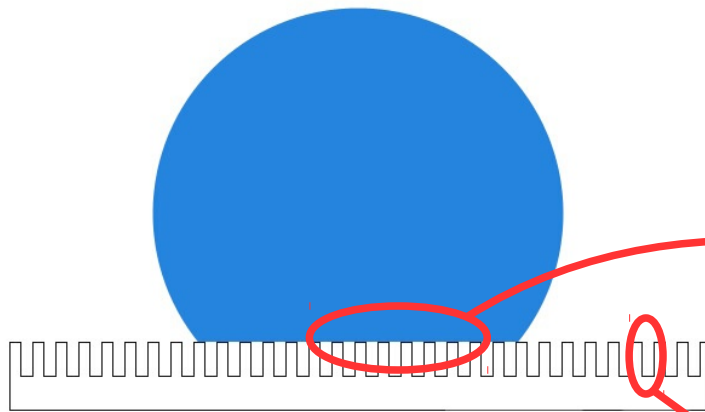
- Ersetze γ_{vs} und γ_{ls} durch $w\gamma_{vs}$ und $w\gamma_{ls}$:

$$\cos \theta = \frac{w(\gamma_{vs} - \gamma_{ls})}{\gamma_{vl}} = w \cos \theta_0$$

¹R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.* **28** (1936) 988.

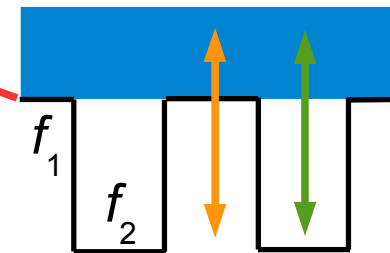
Das Cassiemodell

Cassie¹



strukturfreier Anteil $\varphi = \frac{f_1}{f_1 + f_2}$

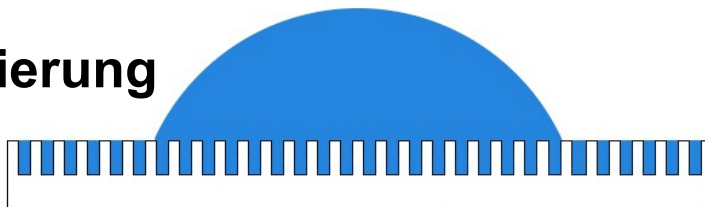
$\gamma_{vv} = 0$



γ_{ls} γ_{vl}

$\varphi \gamma_{ls} + (1 - \varphi) \gamma_{vl}$

Imprägnierung

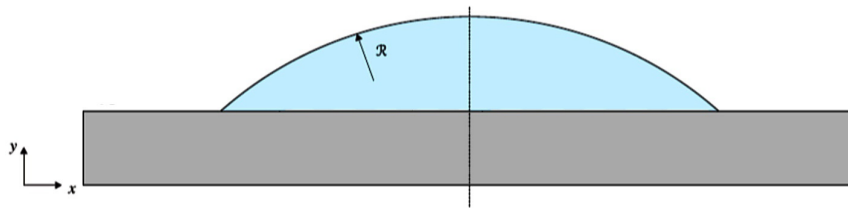


$|\cos \theta| = |\cos \theta_0| + 1 - \varphi$

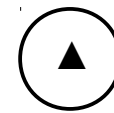
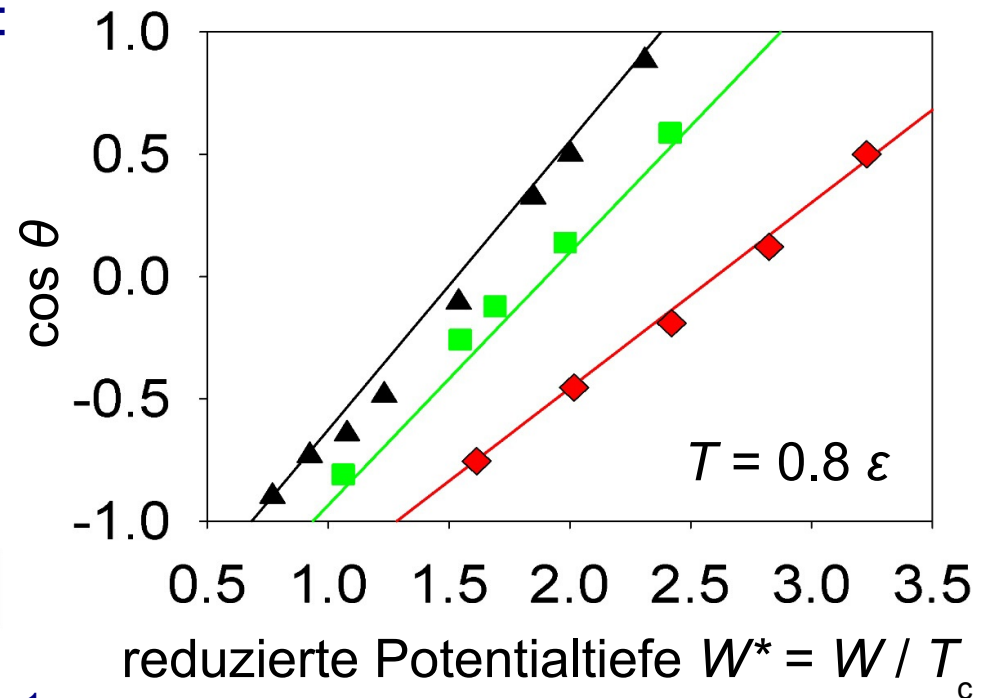
¹A. Cassie, S. Baxter, *Transact. Faraday Soc.* **40** (1944) 546.

MD-Simulation planarer Oberflächen

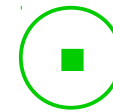
Untersuchung des Kontaktwinkels:



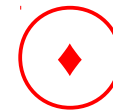
Abhängigkeit $\theta_0(T, W, \rho_s)$ bekannt.¹



$$\sigma_s = \sigma_f$$



$$\sigma_s = 0.8 \sigma_f$$

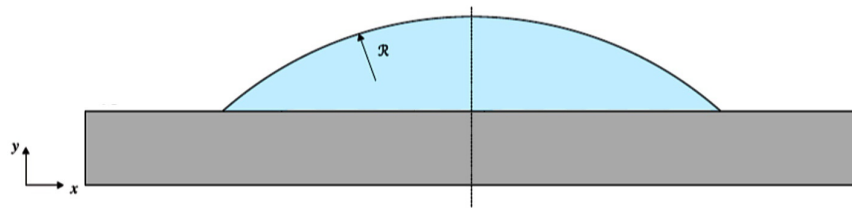


$$\sigma_s = 0.64 \sigma_f$$

¹S. Becker *et al.*, *Langmuir* 30 (2014) 13606

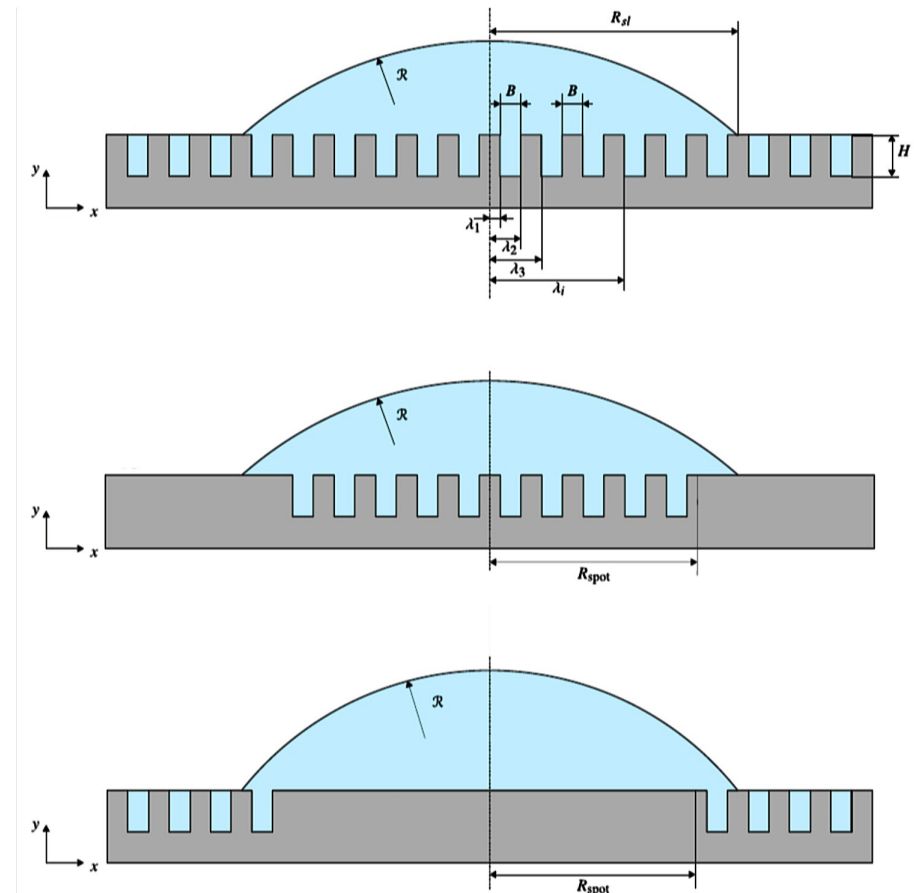
MD-Simulation strukturierter Oberflächen

Untersuchung des Kontaktwinkels für verschiedene Oberflächenstrukturen:



Abhängigkeit $\theta_0(T, W, \rho_s)$ bekannt.¹

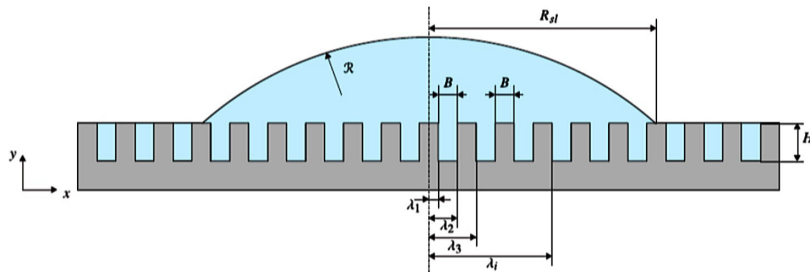
¹S. Becker *et al.*, *Langmuir* 30 (2014) 13606



Kontaktwinkel im Imprägnierungszustand

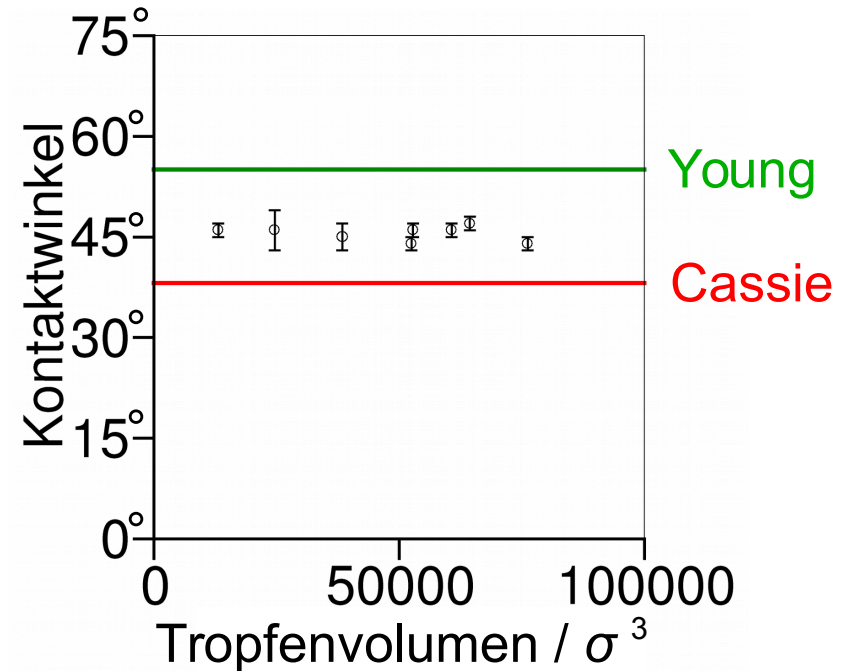


Höhe $H = 4.7 \sigma_f$
Breite $B = 6 \sigma_f$



Wenzel-Rauheitsfaktor: $w = 1.78$

Strukturfreier Anteil: $\varphi = 0.5$

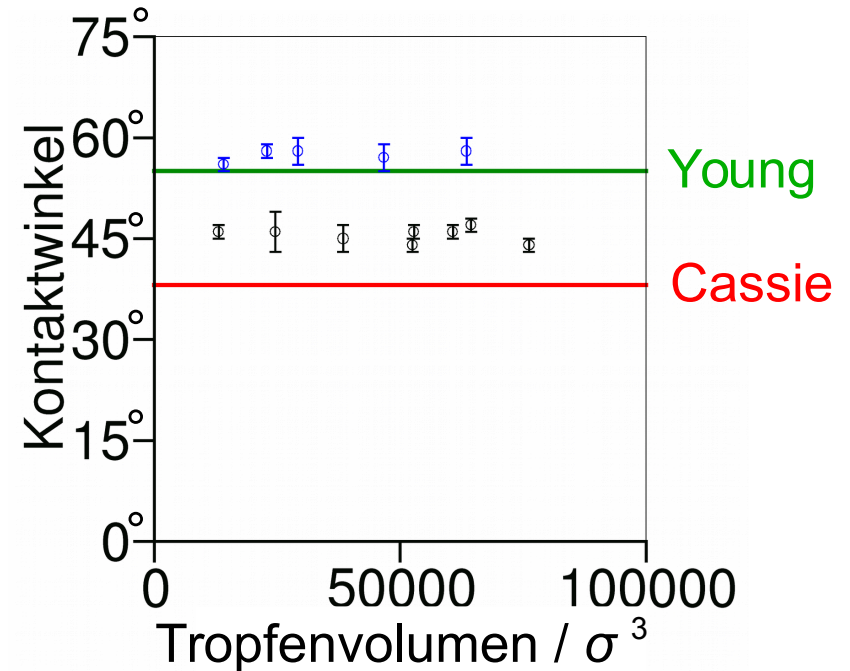
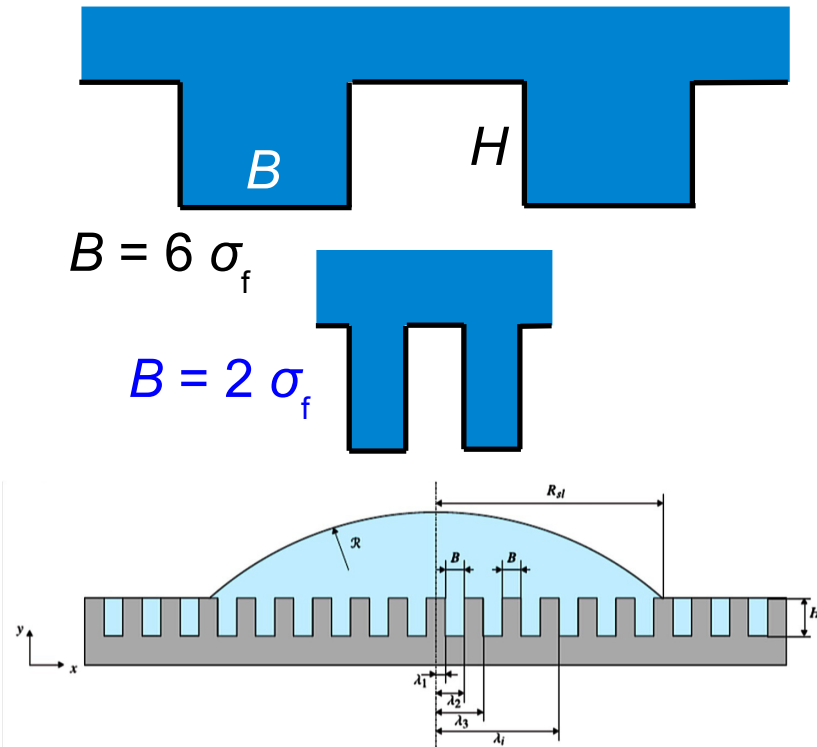


Young-Kontaktwinkel: $\theta_0 = 55^\circ$

Wenzelmodell: $\theta = 0^\circ$

Cassiemodell: $\theta = 38^\circ$

Kontaktwinkel im Imprägnierungszustand



Young-Kontaktwinkel: $\theta_0 = 55^\circ$

Wenzel-Rauheitsfaktor: $w = 1.78$ und 3.35

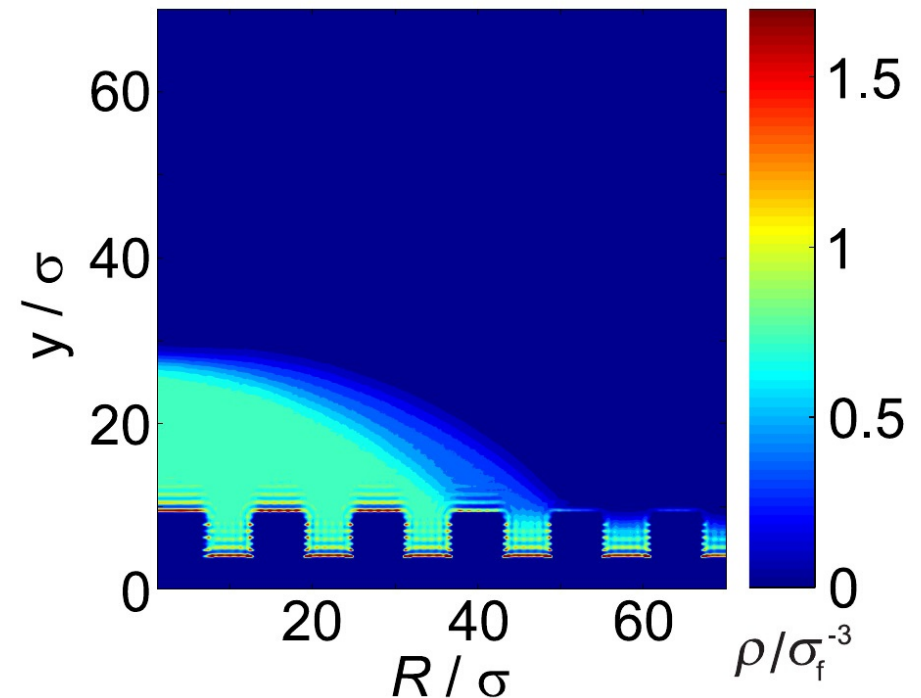
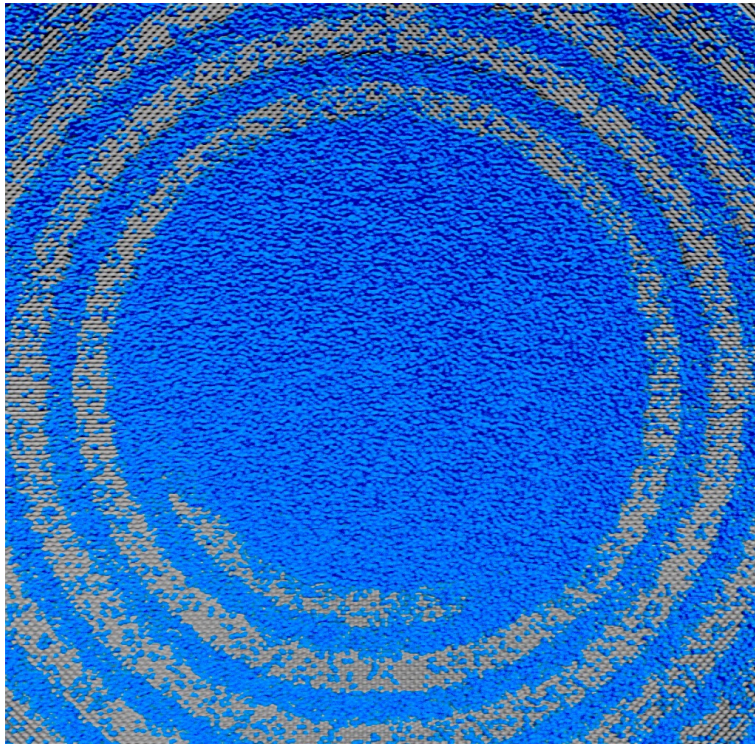
Wenzelmodell: $\theta = 0^\circ$

Strukturfreier Anteil: $\varphi = 0.5$

Cassiemodell: $\theta = 38^\circ$

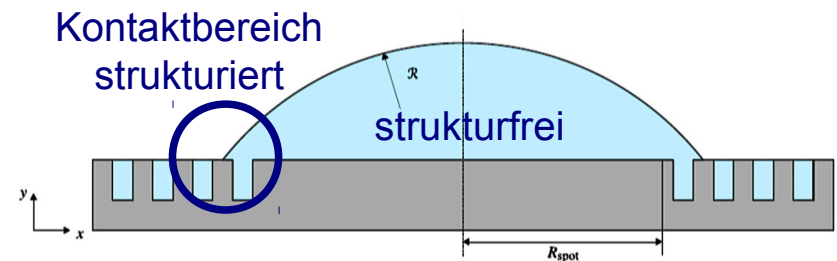
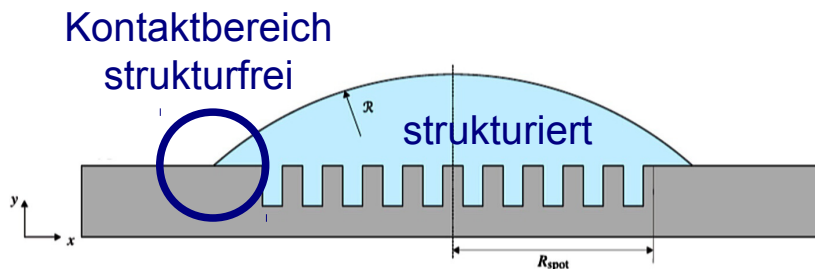
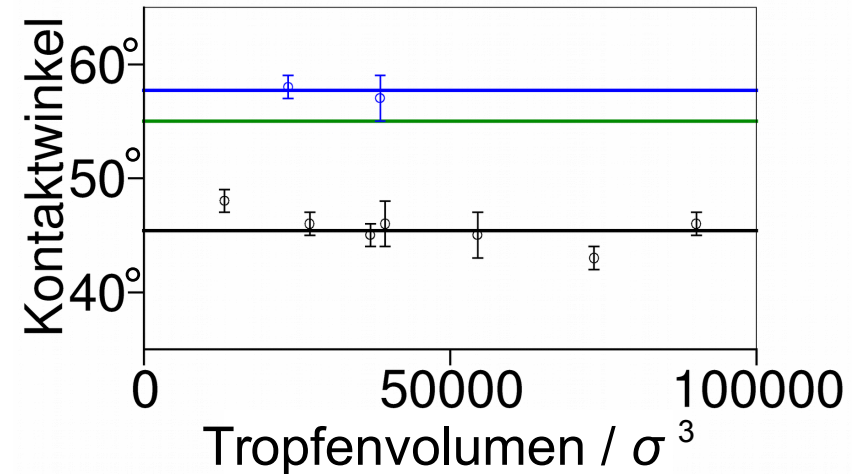
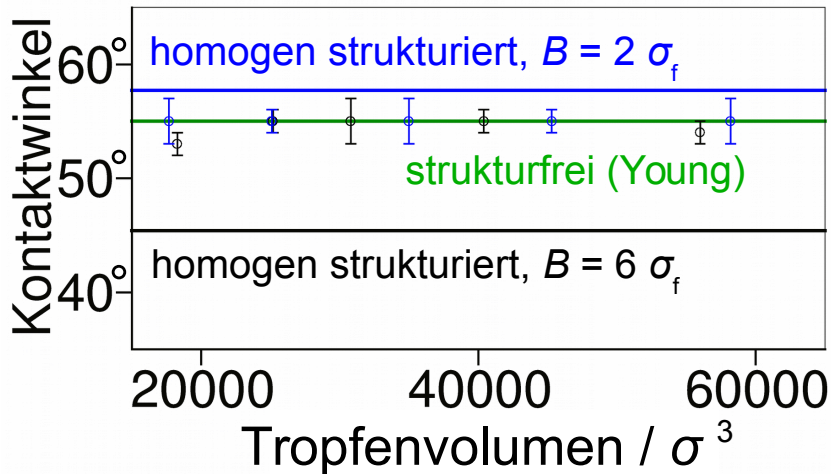
Asymmetrische Tropfenkonturen

Bei entsprechender Vorgabe kanonischer Randbedingungen bilden sich dauerhaft wandernde Tropfen mit asymmetrischer Kontur („Mützen“).



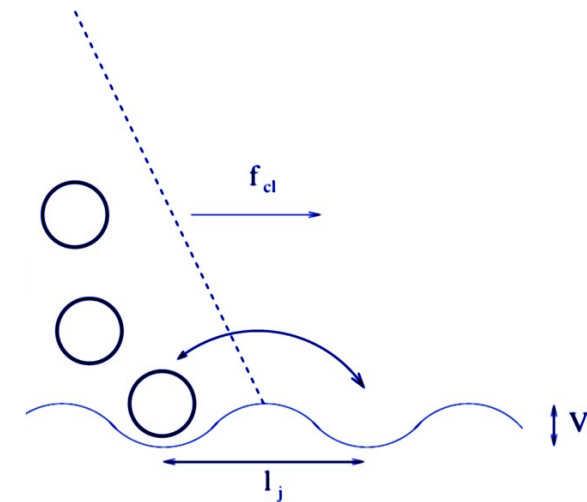
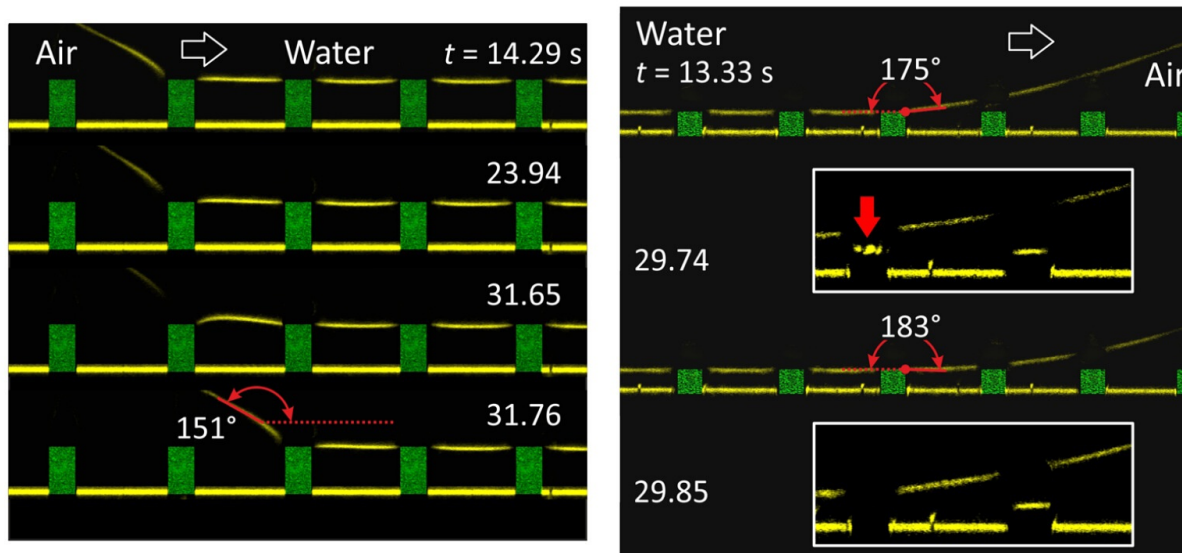
Heterogen strukturierte Oberflächen

Ergebnis im Imprägnierungszustand auf der homogen strukturierten Oberfläche: Kontaktwinkel $\theta = 45^\circ$ für $B = 6 \sigma_f$ und $\theta = 58^\circ$ für $B = 2 \sigma_f$.



Fortbewegung der Kontaktlinie

Kontaktlinienhaftung ist messbar und wird durch die Rauheit und Struktur der Festkörperoberfläche verursacht:



D. Bonn *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* 81 (2009) 739

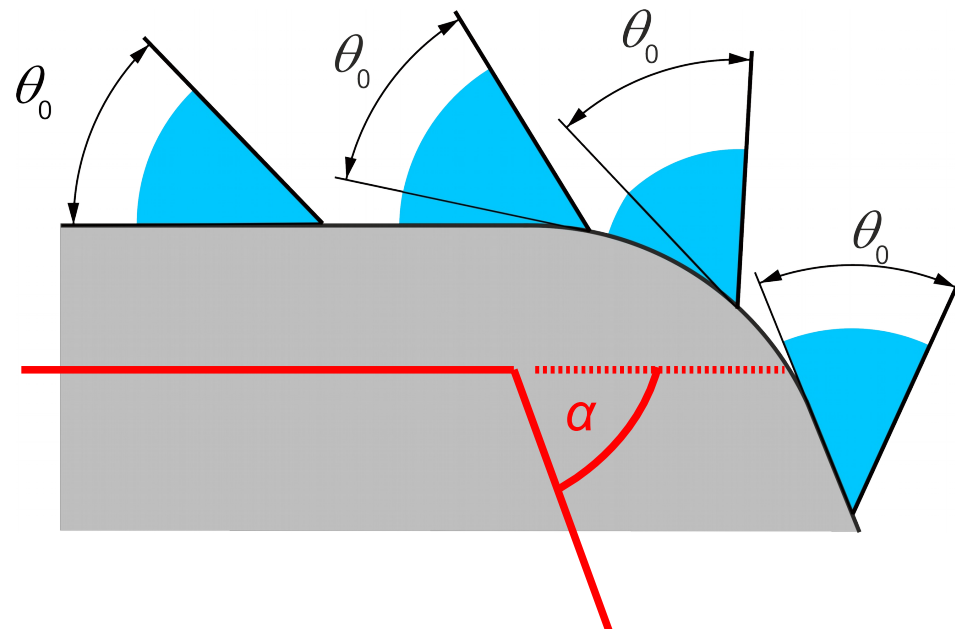
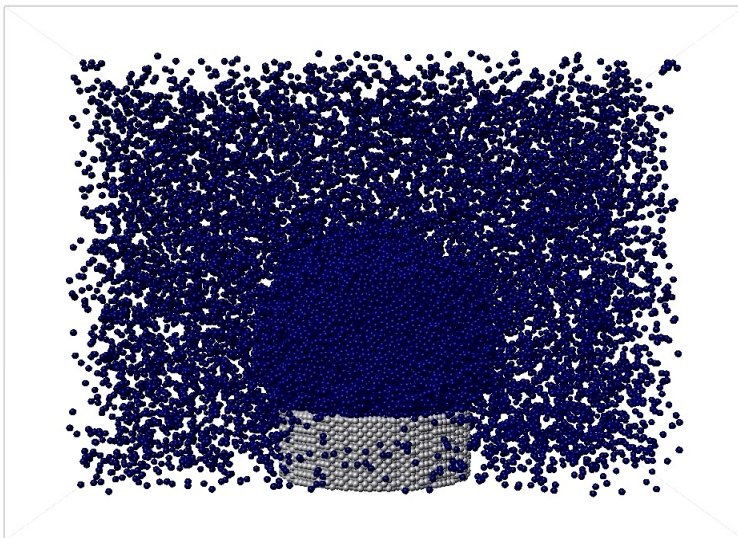
Quelle: F. Schellenberger *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 116 (2016) 096101

Bei der Fortbewegung der Kontaktlinie ist ggf. eine freie Energiebarriere zu überwinden, dann handelt es sich um einen aktivierten Prozess.

Kontaktlinienhaftung und Überlaufen

Gibbs'sche Ungleichung:

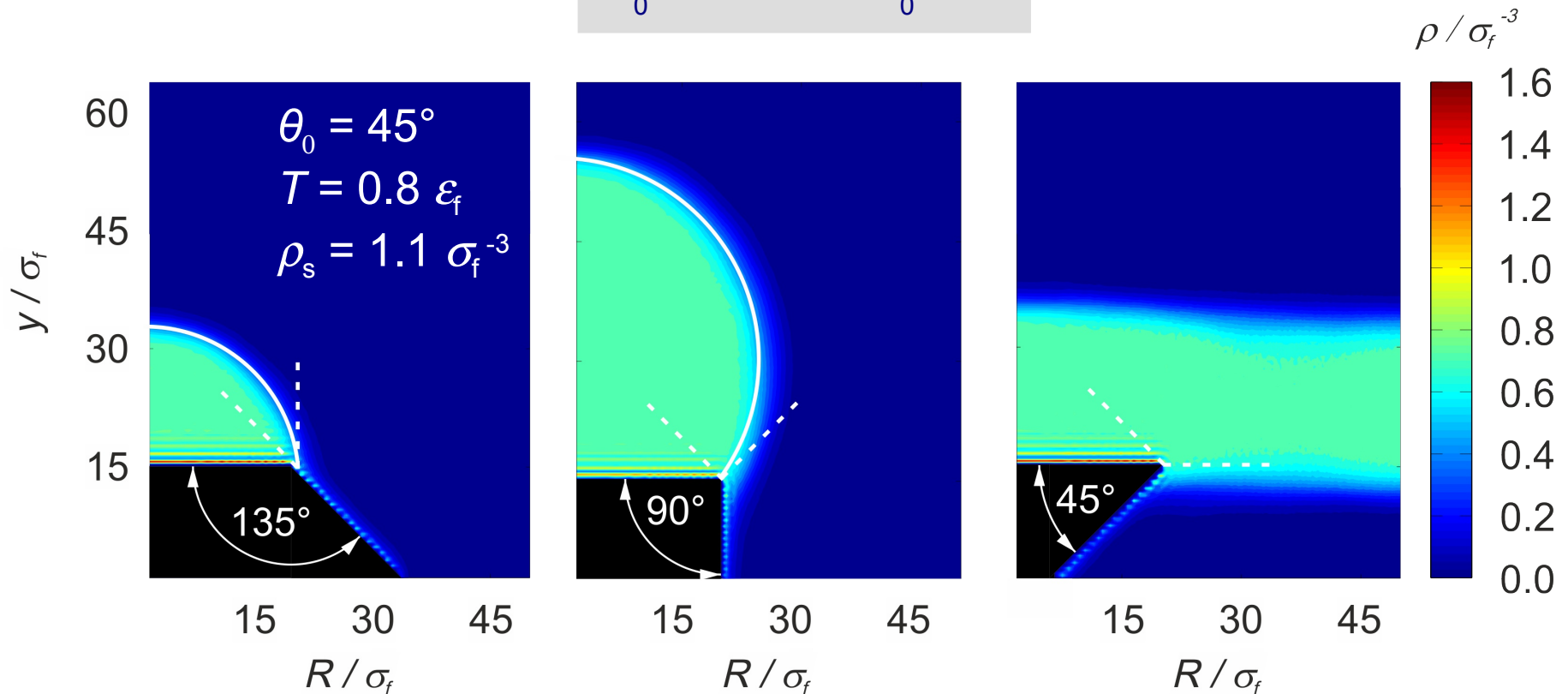
$$\theta_0 \leq \theta \leq \theta_0 + \alpha$$



Der epitaxiale Cassiezustand

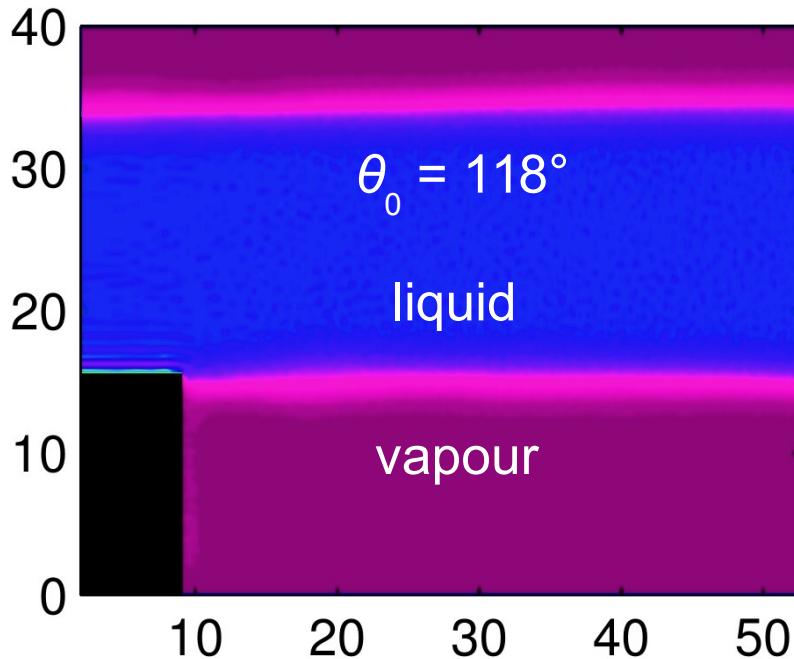
Gibbs'sche Ungleichung:

$$\theta_0 \leq \theta \leq \theta_0 + \alpha$$

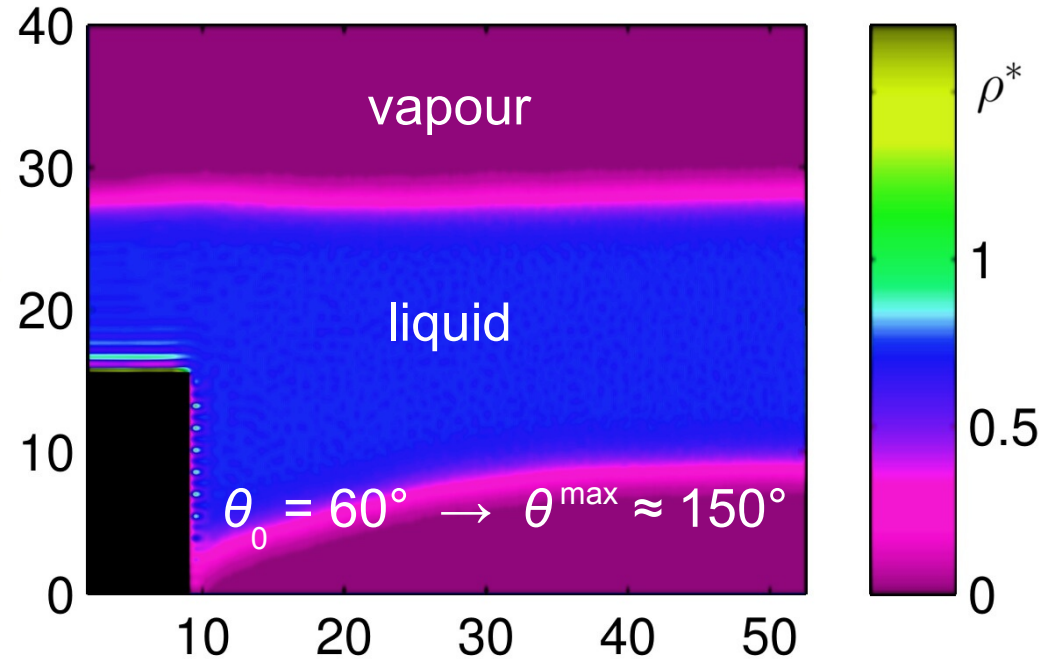


Sprung der Kontaktlinie

$$\theta^{\max} = 180^\circ$$

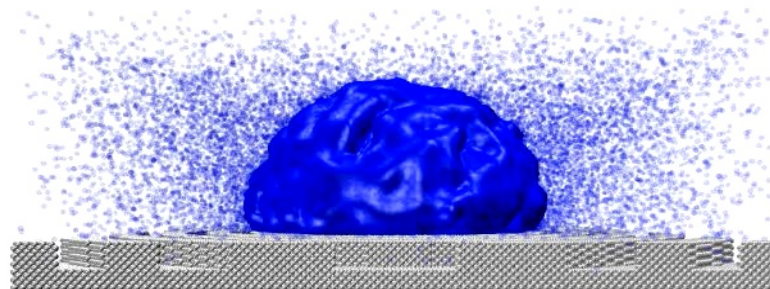


$$\theta^{\max} < 180^\circ$$



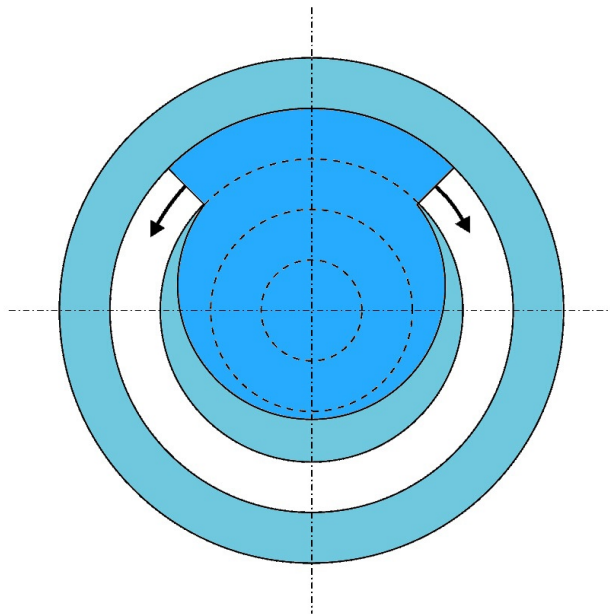
Simulationsergebnisse stimmen mit der gibbs'schen Ungleichung überein.

Kontaktlinienbewegung durch Nukleation



Kontaktlinienbewegung durch Nukleation

Bevorzugter Mechanismus bei der Fortbewegung der Kontaktlinie:



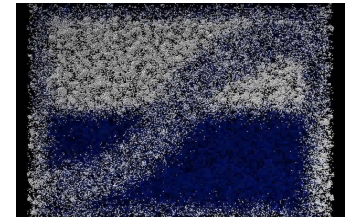
1. Lokale Bewegung in radialer Richtung durch Nukleation einer Brücke zwischen benachbarten imprägnierten Zonen.
2. Vollständige oder teilweise Ausbreitung der Brücke in axialer Richtung.

Für eine radialsymmetrische Ausbreitung des Tropfens durch einen Sprung der Kontaktlinie wäre eine höhere freie Energiebarriere zu überwinden.¹

¹P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **57** (1985) 827.

Zusammenfassung

Computational Molecular Engineering ist die skalierbare molekulare Simulation mit physikalisch realistischen molekularen Modellen.



Die **Oberflächenspannung** und mit ihr verwandte Phänomene (z.B. Anreicherung an der Phasengrenze) können durch MD-Simulation heterogener Systeme untersucht werden.

Der **Kontaktwinkel** dispersiv wechselwirkender Systeme wurde für planare Oberflächen charakterisiert, der Einfluss der Morphologie wurde untersucht. Die Modelle von Wenzel und Cassie geben diesen nicht korrekt wieder.

Maßgeblich für heterogen strukturierte Oberflächen ist die Morphologie im Bereich der **Kontaktlinie**. Die Haftung der Kontaktlinie erfolgt nach der gibbs'schen Ungleichung, die Fortbewegung durch Nukleation (de Gennes).