



Oberflächenspannung, Benetzung und Kontaktlinienhaftung

Martin Horsch

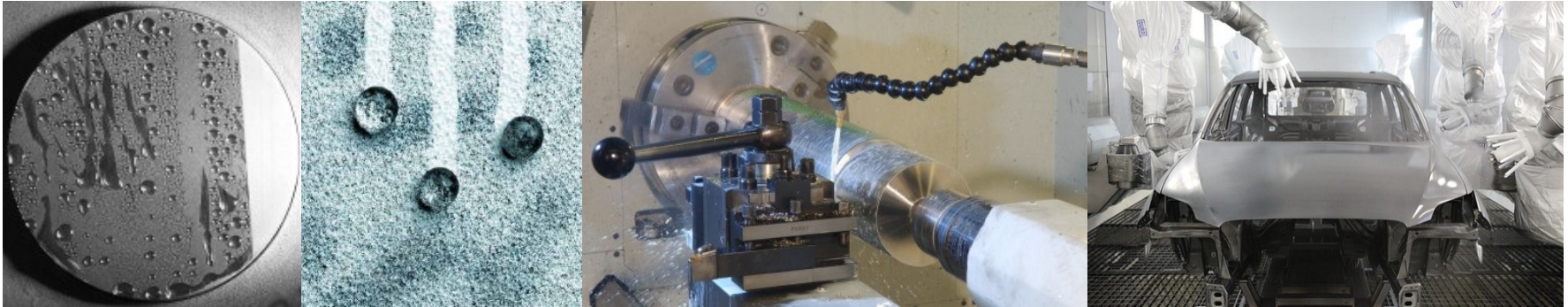
Lehrstuhl für Thermodynamik
Technische Universität Kaiserslautern

Kaiserslautern, 29. Juni 2016

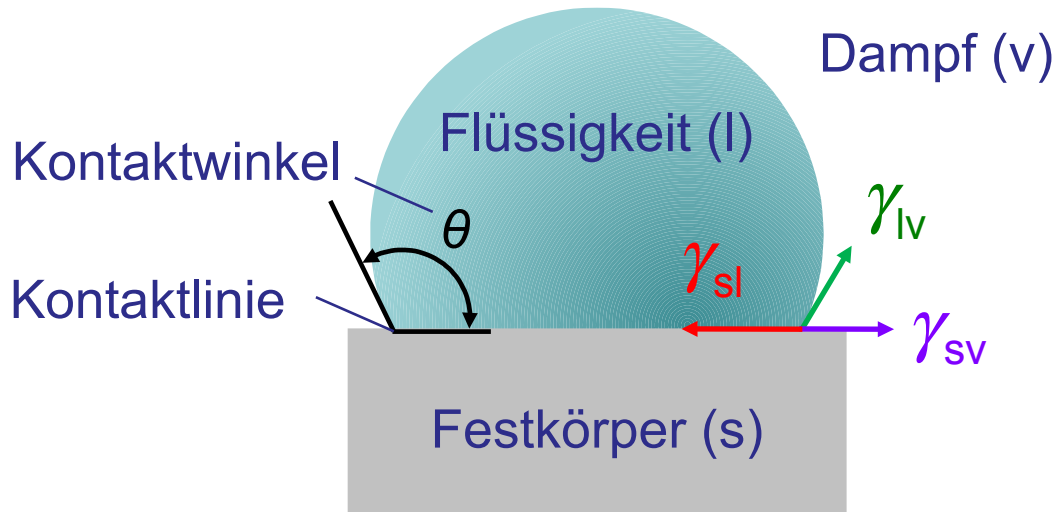


**Computational
Molecular Engineering**

Oberflächenspannung und Benetzung



(Abbildungen: public domain)

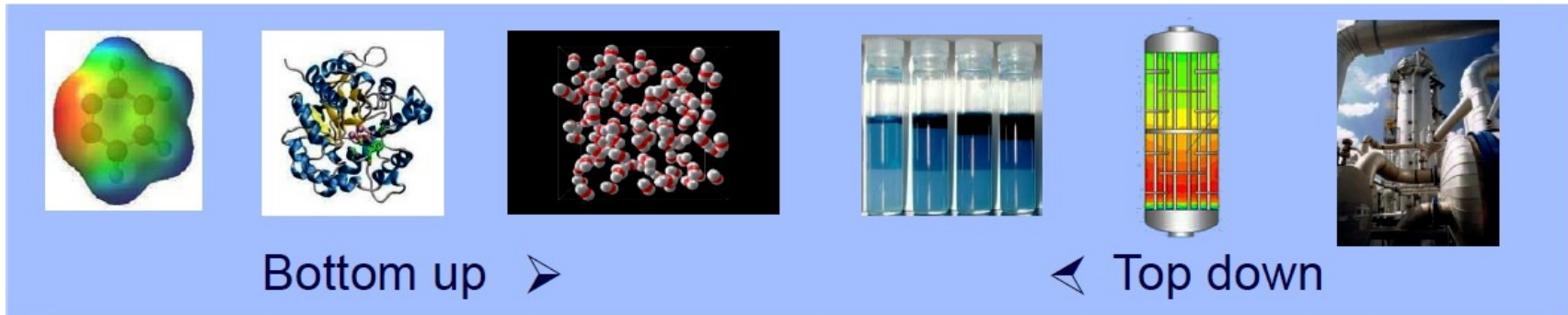


Young-Gleichung¹

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

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

Computational Molecular Engineering



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

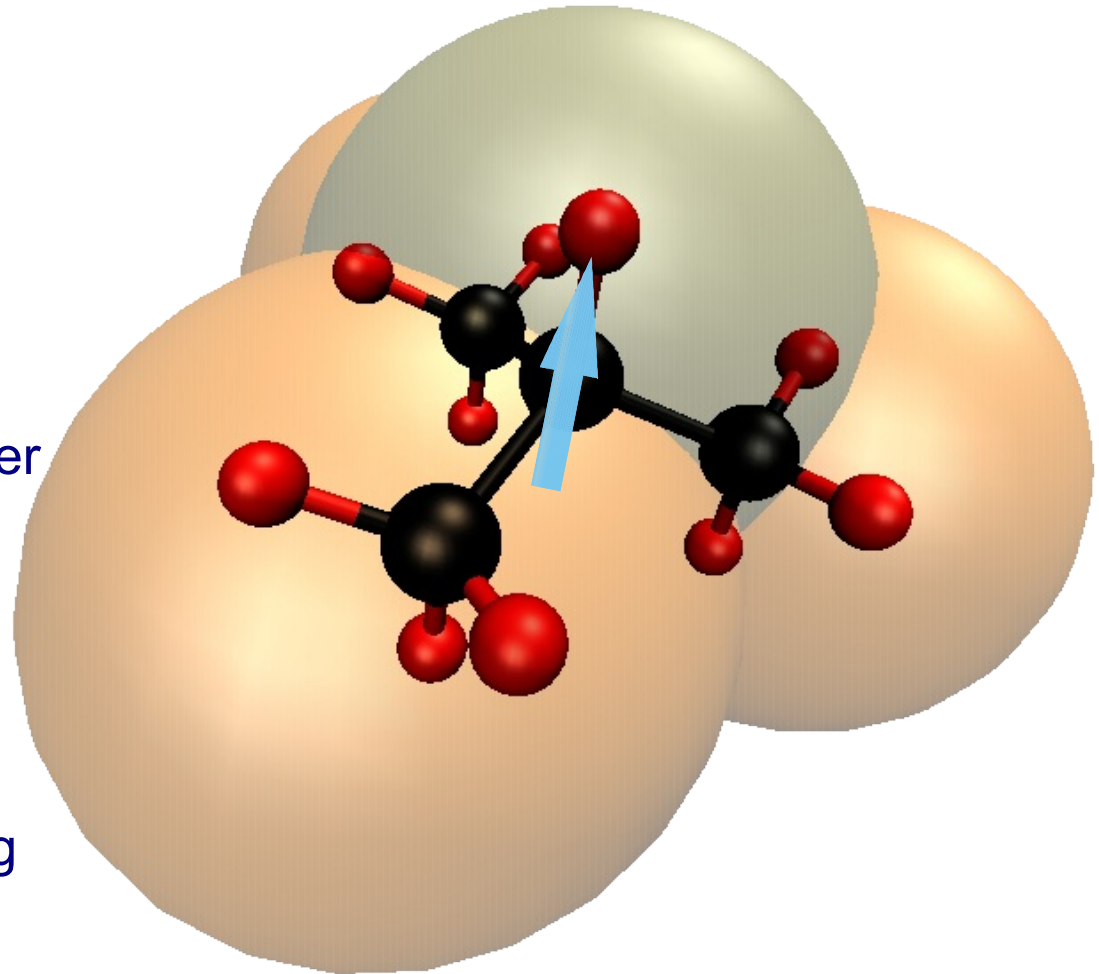
Bindungslängen und -winkel

Dispersion und Repulsion

Lennard-Jones-Potential:
Längen- und Energieparameter

Elektrostatik

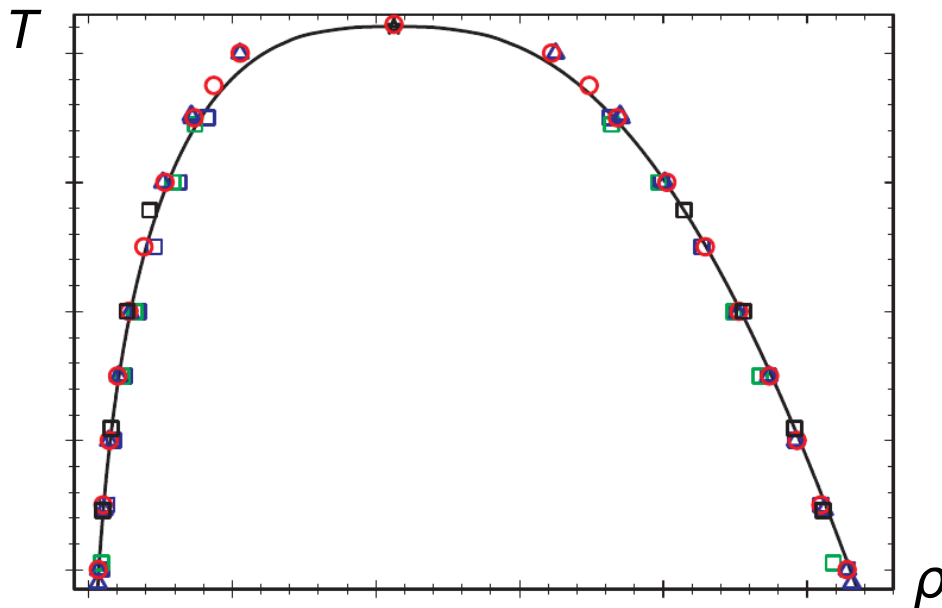
Punktpolaritäten
(Ladung, Dipol, Quadrupol):
Position, Stärke, ggf. Richtung





Stoffdaten aus der molekularen Simulation

Homogene Systeme

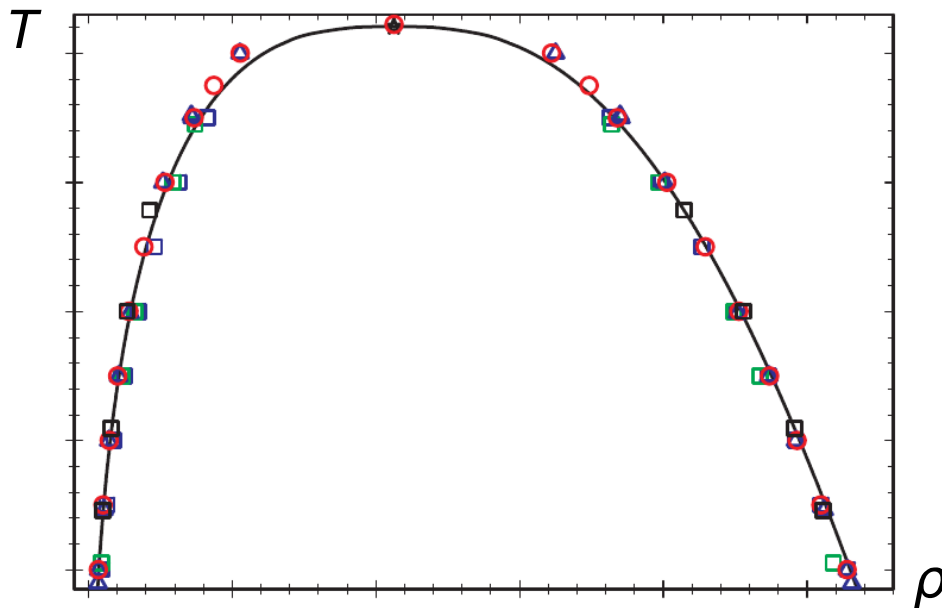


Dichte und Zusammensetzung auf Tau- und Siedelinie, Dampfdruck, Verdampfungsenthalpie, ... (Grand Equilibrium)

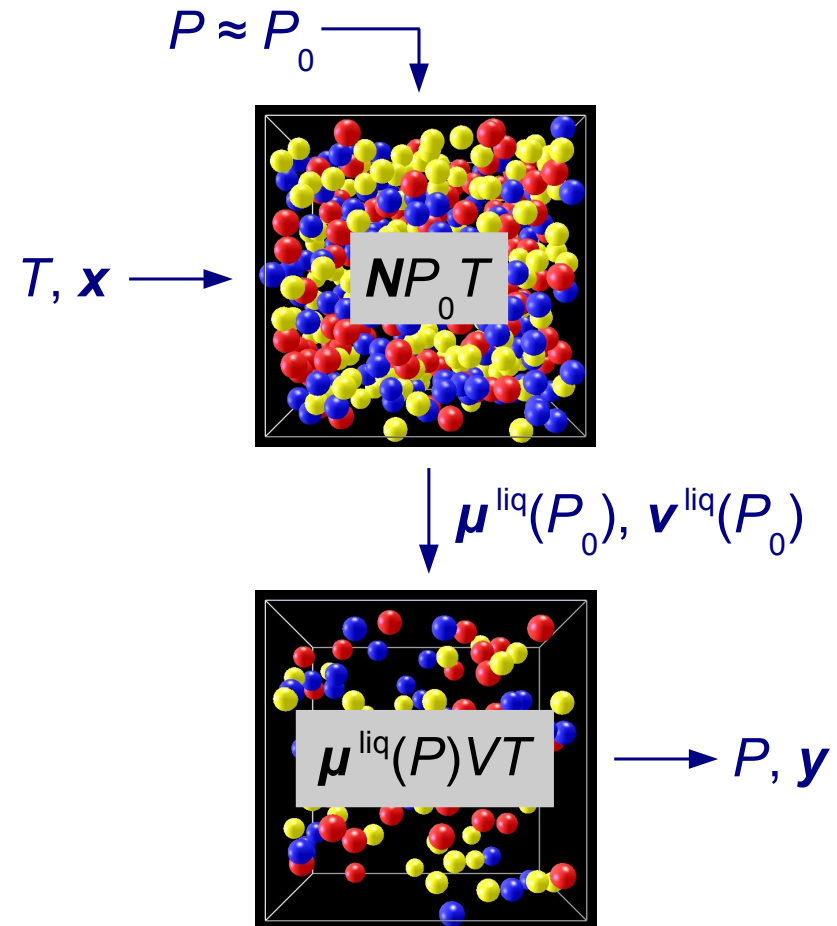


Stoffdaten aus der molekularen Simulation

Homogene Systeme

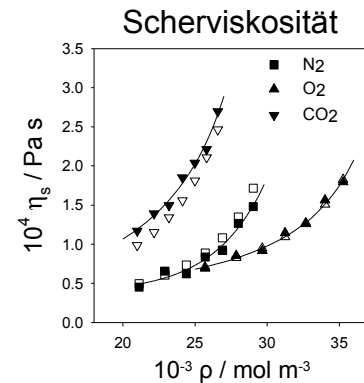
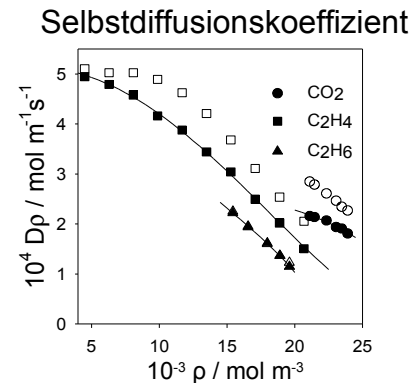
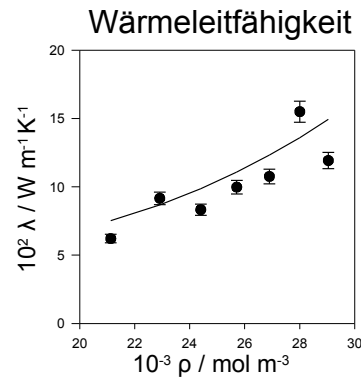
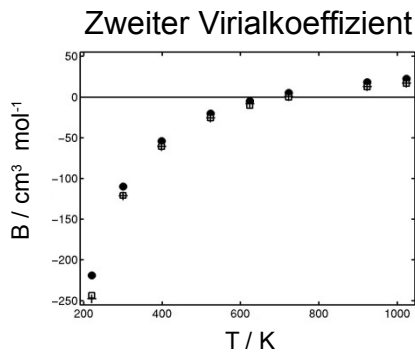


Dichte und Zusammensetzung auf Tau- und Siedelinie, Dampfdruck, Verdampfungsenthalpie ... (Grand Equilibrium¹)



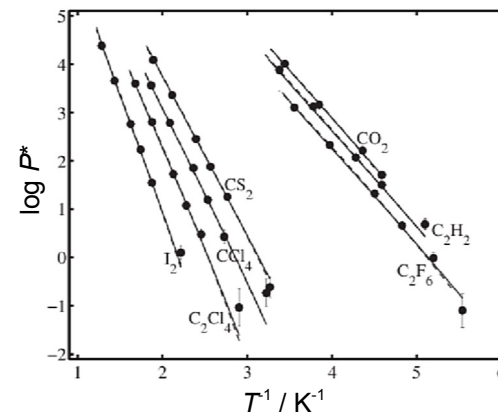
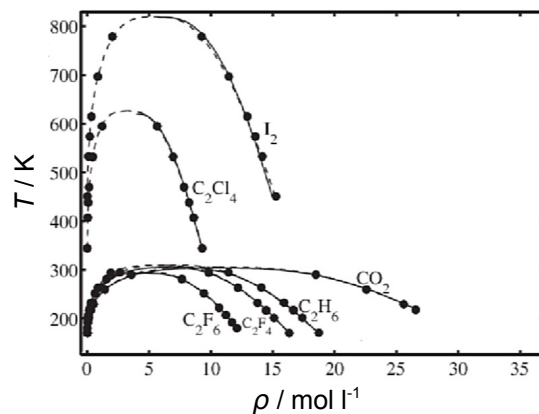
¹J. Vrabec, H. Hasse, *Mol. Phys.* 100 (2002) 3375

Stoffdaten aus der molekularen Simulation



Für akademische Nutzer ist *ms2* unter www.ms-2.de frei verfügbar.

Phasengleichgewicht: Dichte, Zusammensetzung und Dampfdruck (Grand-Equilibrium-Methode)



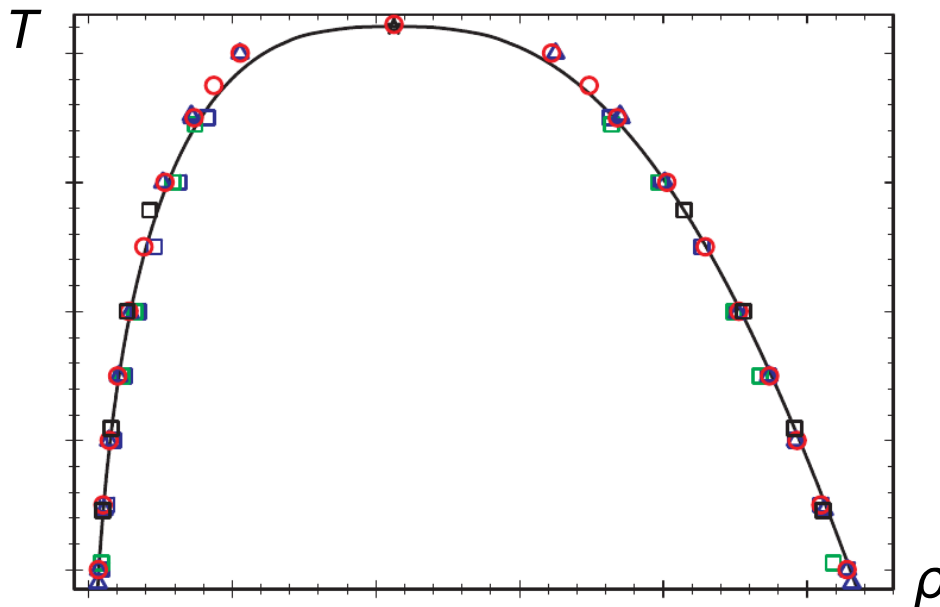
S. Deublein *et al.*, *Comp. Phys. Comm.* 182 (2011) 2350

C. Glass *et al.*, *Comp. Phys. Comm.* 185 (2014) 3302



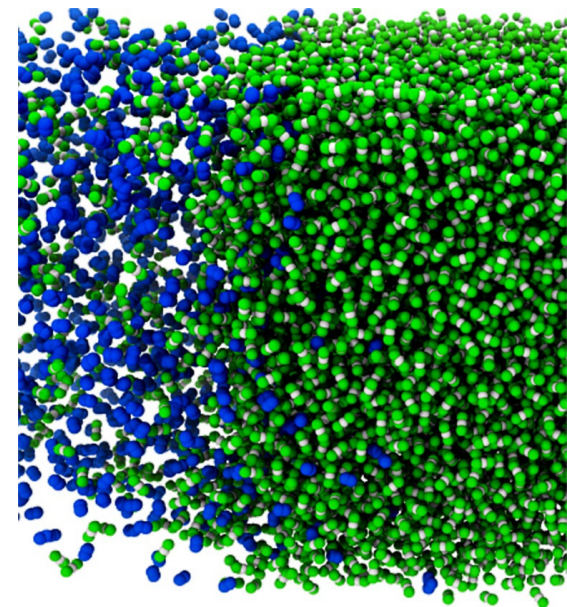
Stoffdaten aus der molekularen Simulation

Homogene Systeme



Dichte und Zusammensetzung auf Tau- und Siedelinie, Dampfdruck, Verdampfungsenthalpie, ... (Grand Equilibrium)

Heterogene Systeme



Größere Systeme und genauere Berücksichtigung langreichweitiger Beiträge

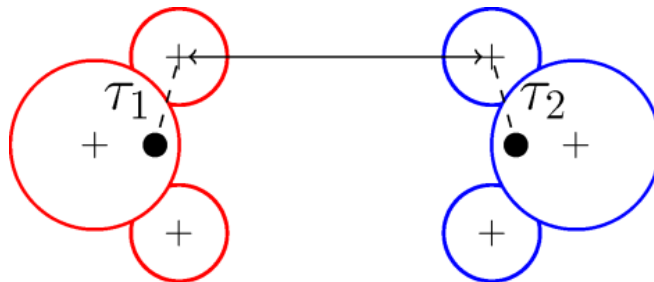


Langreichweitige Korrektur

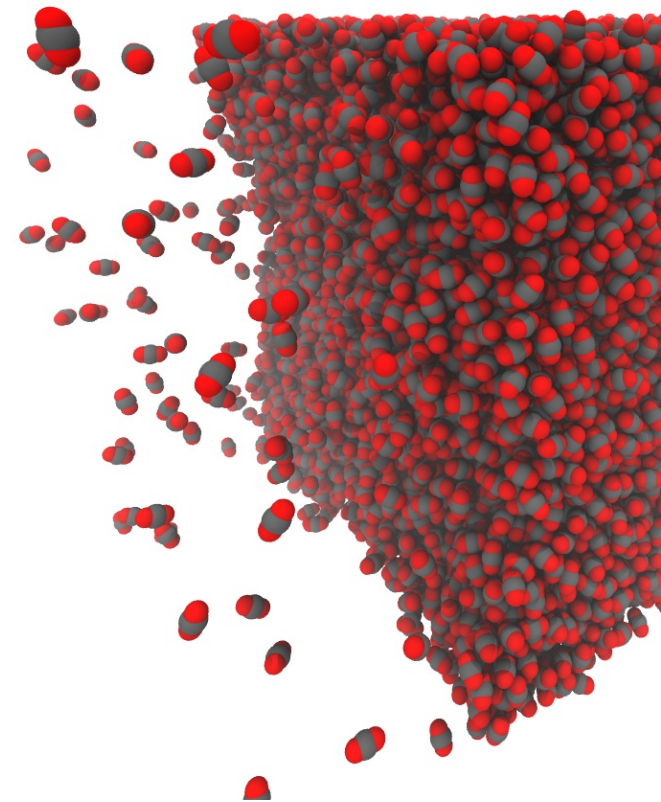
- Korrektur auf Basis des Dichteprofiles nach Janeček¹

$$U_i^{LRC} = \sum_k^N 2\pi\rho(y_k)\Delta y \int_{r'}^{\infty} dr u(r)r$$

- Winkelmittlung für mehrzentrige Modelle nach Lustig²



- Winkelmittlung für Dipole nach Cook und Rowlinson³



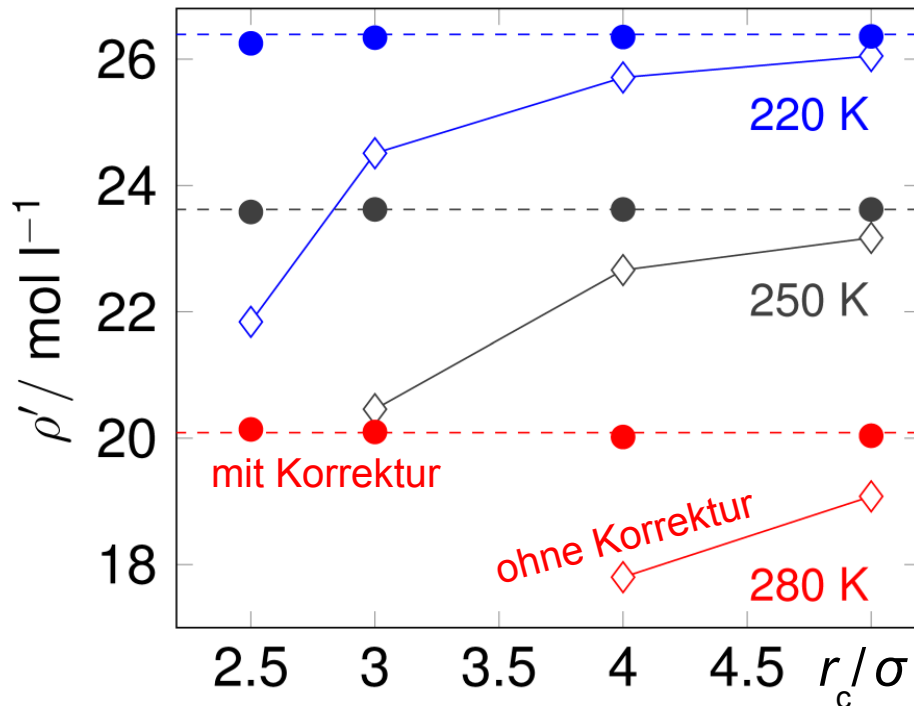
¹J. Janeček, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 6264

²R. Lustig, *Mol. Phys.* 65 (1988) 175

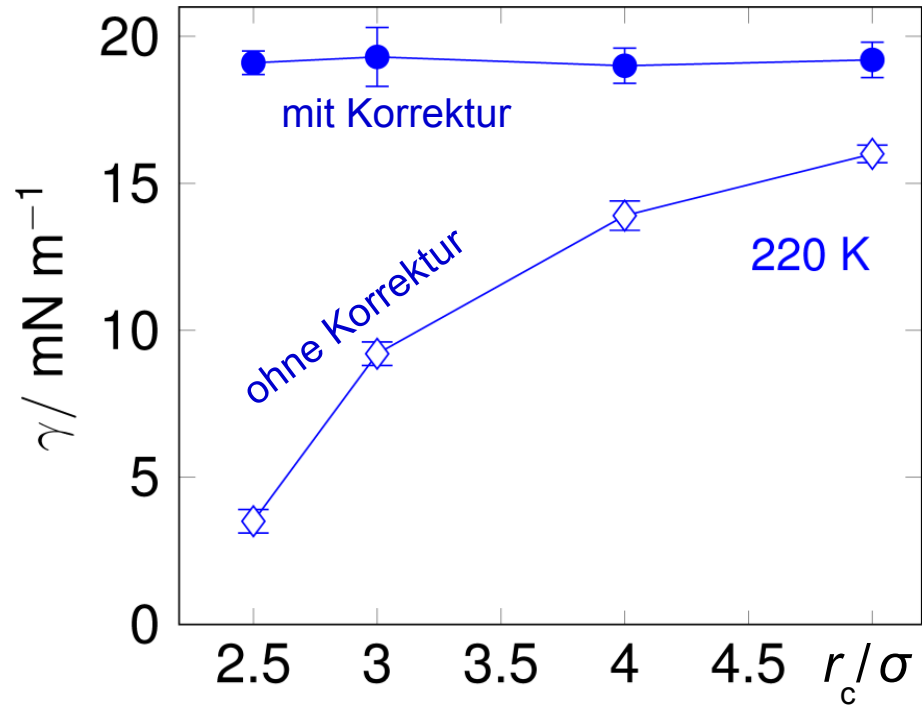
³D. Cook, J. S. Rowlinson, *Proc. Roy. Soc. A.* 219 (1953) 405

Langreichweitige Korrektur: Beispiel CO₂

Siededichte



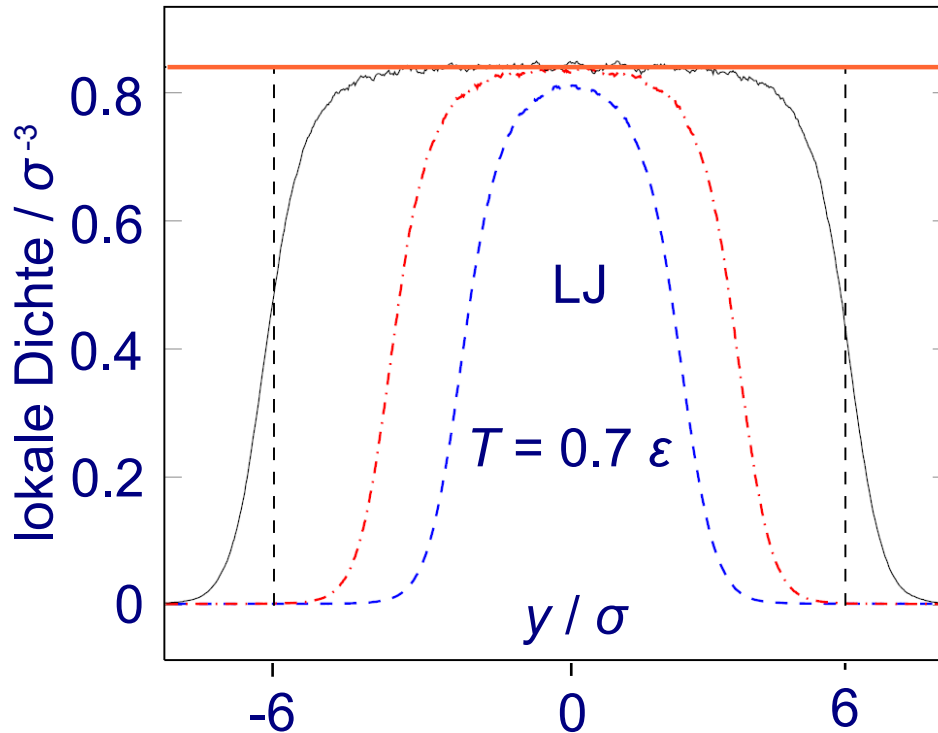
Oberflächenspannung



S. Werth et al., *Mol. Phys.* 112 (2014) 2227

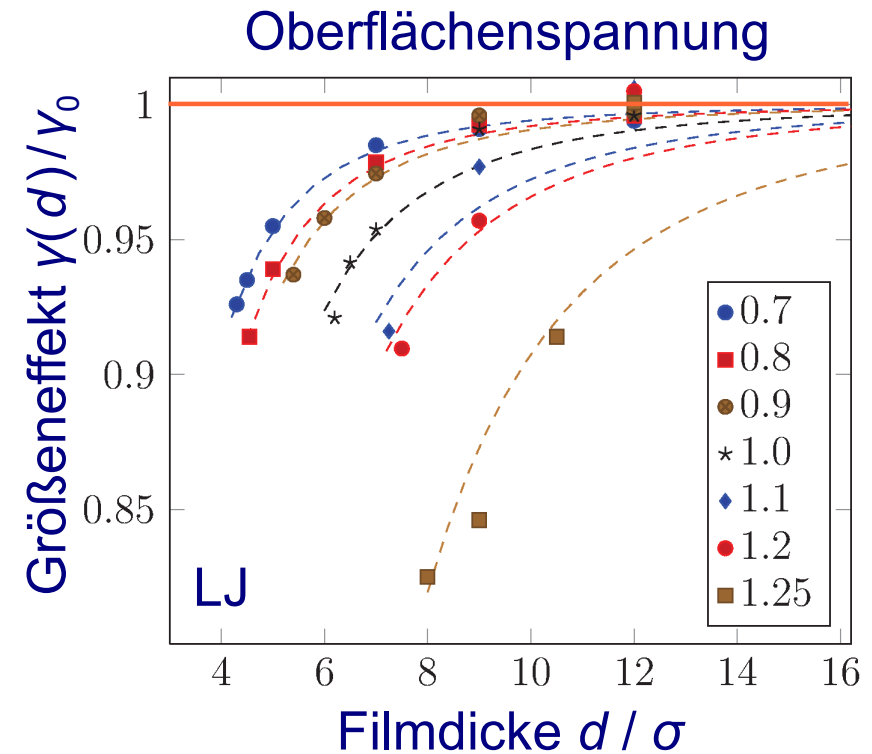
Der Aufwand für die explizit berechneten paarweisen Wechselwirkungen skaliert kubisch in r_c und lässt sich auf diesem Weg maßgeblich reduzieren.

Einfluss der Systemgröße



Die Dichte in der Mitte eines nanoskaligen Flüssigkeitsfilms weicht von der Bulkdichte ab.

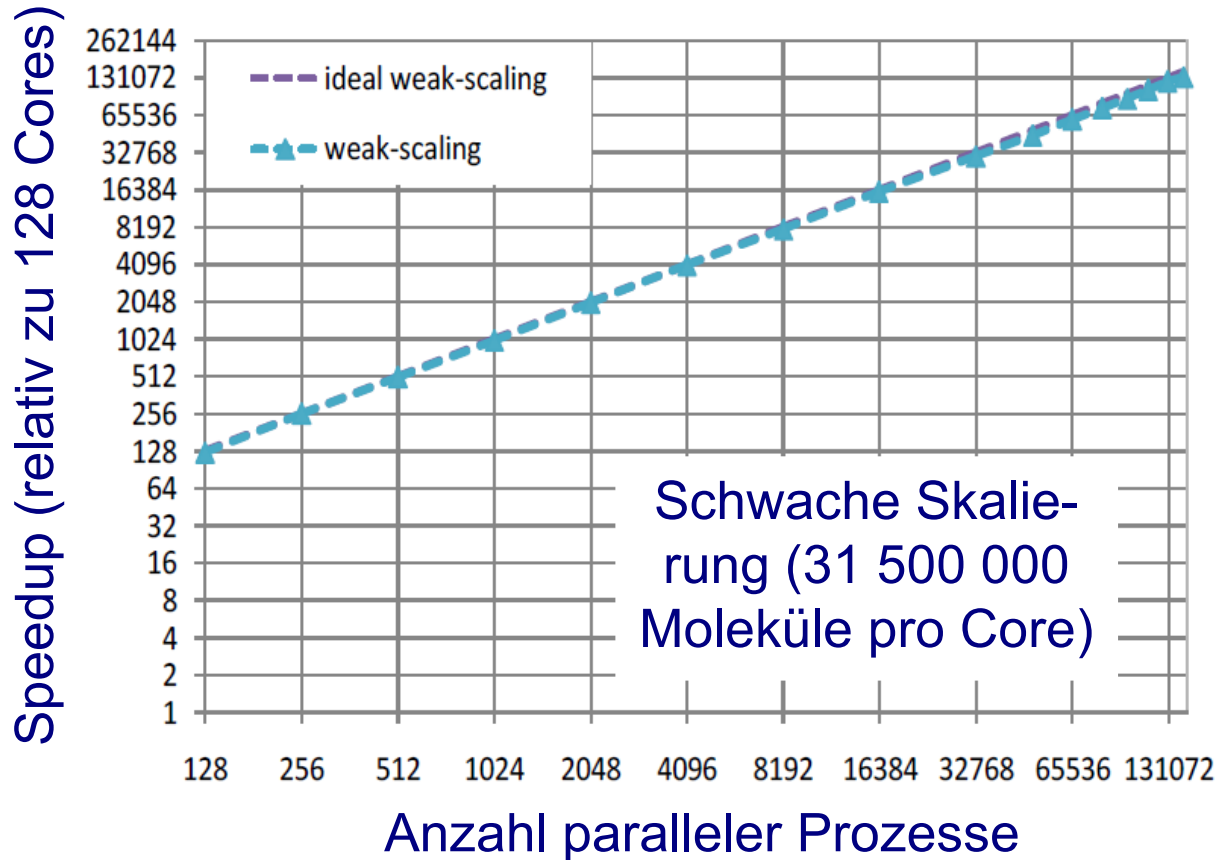
Siededichte (Bulk)



S. Werth *et al.*, *Phys. A* 392 (2013) 2359



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

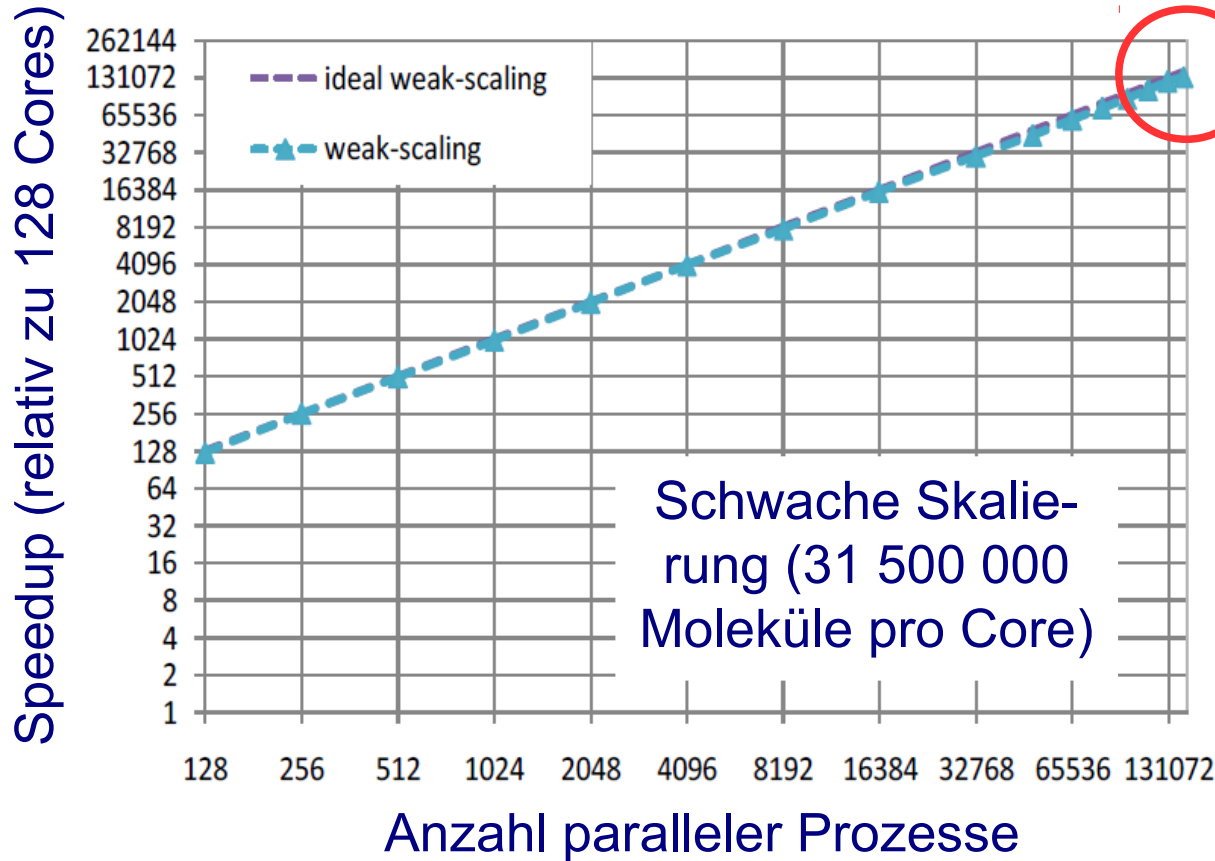
LJ

Flüssiger Zustandspunkt

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



Massiv-parallele Molekulardynamik



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



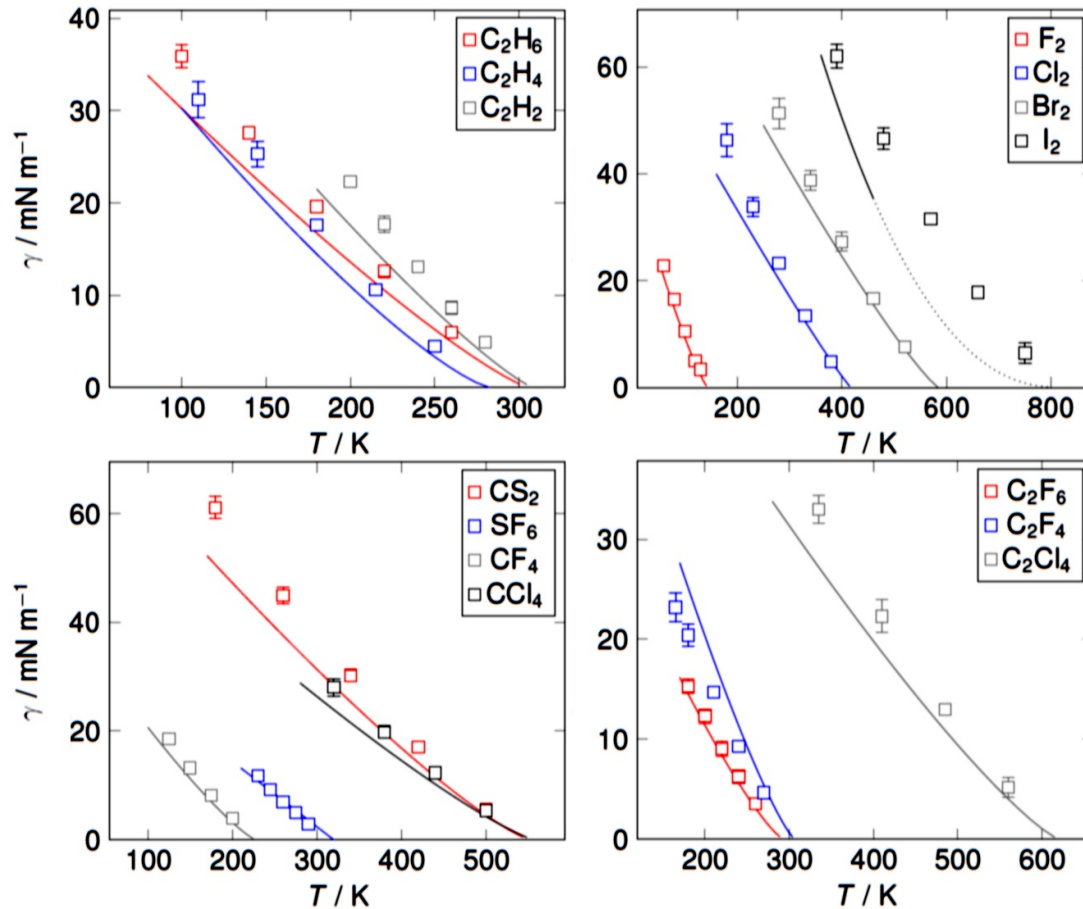
PRACE-ISC-Preis

MD-Weltrekord mit Simulation eines homogenen flüssigen Zustandspunkts.



Validierung molekularer Modelle

2 LJ-Zentren + Quadrupol (2CLJQ)



Anpassung an Bulk



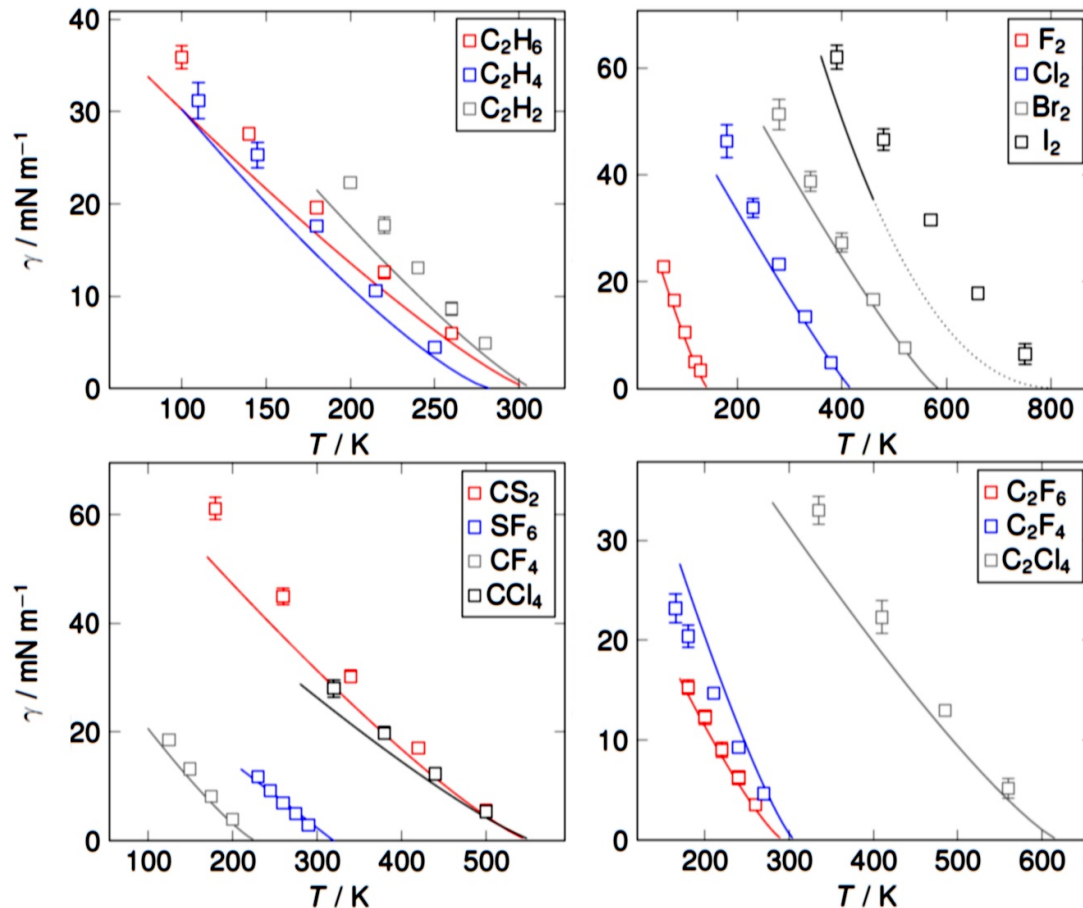
Überschätzung der
Oberflächenspannung

S. Werth *et al.*, *Chem. Eng. Sci.*
 121 (2015) 110

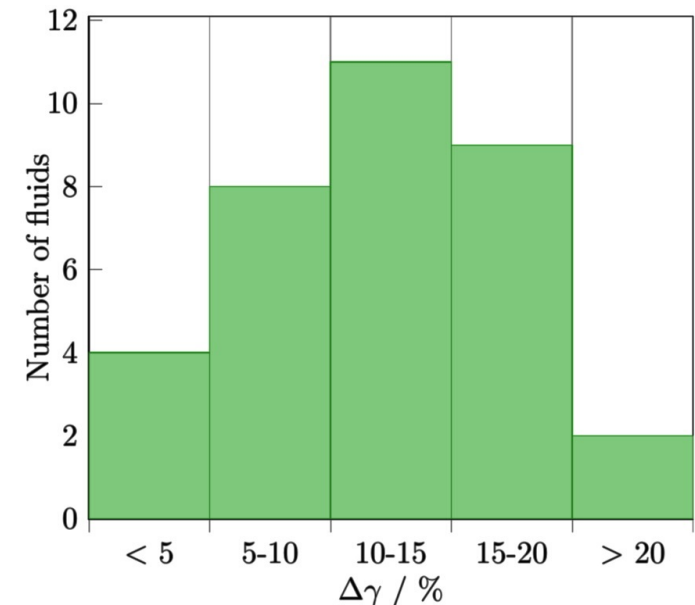


Validierung molekularer Modelle

2 LJ-Zentren + Quadrupol (2CLJQ)



2 LJ-Zentren + Dipol (2CLJD)



S. Werth *et al.*, *Chem. Eng. Sci.*
121 (2015) 110

S. Werth *et al.*, *J. Chem. Phys.*
144 (2016) 054702



Validierung molekularer Modelle

Unpolar, 1CLJ

Neon (Ne), Argon (Ar)
Krypton (Kr), Xenon (Xe)
Methan (CH₄)

Dipolar, 2CLJD

Kohlenmonoxid (CO)

R11 (CFCl₃)
R12 (CF₂Cl₂)
R13 (CF₃Cl)
R13B1 (CBrF₃)
R22 (CHF₂Cl)
R23 (CHF₃)
R41 (CH₃F)
R123 (CHCl₂-CF₃)
R124 (CHFCl-CF₃)
R125 (CHF₂-CF₃)
R134a (CH₂F-CF₃)
R141b (CH₃-CFCl₂)
R142b (CH₃-CF₂Cl)
R143a (CH₃-CF₃)
R152a (CH₃-CHF₂)
R40 (CH₃Cl)
R40B1 (CH₃Br)
CH₃I
R30B1 (CH₂BrCl)
R20 (CHCl₃)
R20B3 (CHBr₃)
R21 (CHFCl₂)
R32 (CH₂F₂)
R30 (CH₂Cl₂)

Dipolar, 2CLJD (Forts.)

R30B2 (CH₂Br₂)
CH₂I₂
R12B2 (CBr₂F₂)
R12B1 (CBrClF₂)
R10B1 (CBrCl₃)
R161 (CH₂F-CH₃)
R150a (CHCl₂-CH₃)
R140 (CHCl₂-CH₂Cl)
R140a (CCl₃-CH₃)
R130a (CH₂Cl-CCl₃)
R160B1 (CH₂Br-CH₃)
R150B2 (CHBr₂-CH₃)
R131b (CH₂F-CCl₃)
R123B1 (CHClBr-CF₃)
R112a (CCl₃-CF₂Cl)
R1141 (CHF=CH₂)
R1132a (CF₂=CH₂)
R1140 (CHCl=CH₂)
R1122 (CHCl=CF₂)
R1113 (CFCl=CF₂)
R1113B1 (CFBr=CF₂)

Quadrupolar, 2CLJQ

Fluor (F₂)
Chlor (Cl₂)
Brom (Br₂)
Iod (I₂)
Stickstoff (N₂)
Sauerstoff (O₂)
Kohlendioxid (CO₂)

Quadrupolar, 2CLJQ (Forts.)

Kohlenstoffdisulfid (CS₂)
Ethan (C₂H₆)
Ethylen (C₂H₄)
Acetylen (C₂H₂)
R116 (C₂F₆)
R1114 (C₂F₄)
R1110 (C₂Cl₄)
Propadien (CH₂=C=CH₂)
Propin (CH₃-C≡CH)
Propylen (CH₃-CH=CH₂)
R846 (SF₆)
R14 (CF₄)
R10 (CCl₄)
R113 (CFCl₂-CF₂Cl)
R114 (CF₂Cl-CF₂Cl)
R115 (CF₃-CF₂Cl)
R134 (CHF₂-CHF₂)
R150B2 (CH₂Br-CH₂Br)
R114B2 (CBrF₂-CBrF₂)
R1120 (CHCl=CCl₂)

Andere United-Atom-Modelle

Isobutan (C₄H₁₀)
Cyclohexan (C₆H₁₂)
Methanol (CH₃OH)
Ethanol (C₂H₅OH)
Formaldehyd (CH₂=O)
Dimethylether (CH₃-O-CH₃)
Aceton (C₃H₆O)

Andere United-Atom-Modelle (Forts.)

Ammoniak (NH₃)
Methylamin (NH₂-CH₃)
Dimethylamin (CH₃-NH-CH₃)
R227ea (CF₃-CHF-CF₃)
Schwefeldioxid (SO₂)
Ethylenoxid (C₂H₄O)
Dimethylsulfid (CH₃-S-CH₃)
Blausäure (NCH)
Acetonitril (NC₂H₃)
Thiophen (SC₄H₄)
Nitromethan (NO₂CH₃)
Phosgen (COCl₂)
Benzol (C₆H₆)
Toluol (C₇H₈)
Chlorbenzol (C₆H₅Cl)
Dichlorbenzol (C₆H₄Cl₂)
Cyclohexanol (C₆H₁₁OH)
Cyclohexanon (C₆H₁₀O)
Cyan (C₂N₂)
Chlorcyan (CCIN)
Ameisensäure (CH₂O₂)
Monoethylenglycol (C₂H₆O₂)
Wasser (H₂O)
Hydrazin (N₂H₄)
Methylhydrazin (CH₆N₂)
Dimethylhydrazin (C₂H₈N₂)
Fluorbutan (C₄F₁₀)
Ethylacetat (C₄H₈O₂)
Hexamethyldisiloxan (C₆H₁₂OSi₂)
Octamethylcyclotetrasiloxan (C₈H₂₄O₄Si₄)



Validierung molekularer Modelle

Unpolar, 1CLJ

Neon (Ne), Argon (Ar)
Krypton (Kr), Xenon (Xe)
Methan (CH₄)

Dipolar, 2CLJD

Kohlenmonoxid (CO)

R11 (CFCl₃)
R12 (CF₂Cl₂)
R13 (CF₃Cl)
R13B1 (CBrF₃)
R22 (CHF₂Cl)
R23 (CHF₃)
R41 (CH₃F)
R123 (CHCl₂-CF₃)
R124 (CHFCl-CF₃)
R125 (CHF₂-CF₃)
R134a (CH₂F-CF₃)
R141b (CH₃-CFCl₂)
R142b (CH₃-CF₂Cl)
R143a (CH₃-CF₃)
R152a (CH₃-CHF₂)
R40 (CH₃Cl)
R40B1 (CH₃Br)

12 %

CH₃I
R30B1 (CH₂BrCl)
R20 (CHCl₃)
R20B3 (CHBr₃)
R21 (CHFCl₂)
R32 (CH₂F₂)
R30 (CH₂Cl₂)

Dipolar, 2CLJD (Forts.)

R30B2 (CH₂Br₂)
CH₂I₂
R12B2 (CBr₂F₂)
R12B1 (CBrClF₂)
R10B1 (CBrCl₃)
R161 (CH₂F-CH₃)
R150a (CHCl₂-CH₃)
R140 (CHCl₂-CH₂Cl)
R140a (CCl₃-CH₃)
R130a (CH₂Cl-CCl₃)
R160B1 (CH₂Br-CH₃)
R150B2 (CHBr₂-CH₃)
R131b (CH₂F-CCl₃)
R123B1 (CHClBr-CF₃)
R112a (CCl₃-CF₂Cl)
R1141 (CHF=CH₂)
R1132a (CF₂=CH₂)
R1140 (CHCl=CH₂)
R1122 (CHCl=CF₂)
R1113 (CFCl=CF₂)
R1113B1 (CFBr=CF₂)

20 %

Quadrupolar, 2CLJQ

Fluor (F₂)
Chlor (Cl₂)
Brom (Br₂)
Iod (I₂)
Stickstoff (N₂)
Sauerstoff (O₂)
Kohlendioxid (CO₂)

Quadrupolar, 2CLJQ (Forts.)

Kohlenstoffdisulfid (CS₂)
Ethan (C₂H₆)
Ethylen (C₂H₄)
Acetylen (C₂H₂)
R116 (C₂F₆)
R1114 (C₂F₄)
R1110 (C₂Cl₄)
Propadien (CH₂=C=CH₂)
Propin (CH₃-C≡CH)
Propylen (CH₃-CH=CH₂)
R846 (SF₆)
R14 (CF₄)
R10 (CCl₄)
R113 (CFCl₂-CF₂Cl)
R114 (CF₂Cl-CF₂Cl)
R115 (CF₃-CF₂Cl)
R134 (CHF₂-CHF₂)
R150B2 (CH₂Br-CH₂Br)
R114B2 (CBrF₂-CBrF₂)
R1120 (CHCl=CCl₂)

Andere United-Atom-Modelle

Isobutan (C₄H₁₀)
Cyclohexan (C₆H₁₂)
Methanol (CH₃OH)
Ethanol (C₂H₅OH)
Formaldehyd (CH₂=O)
Dimethylether (CH₃-O-CH₃)
Aceton (C₃H₆O)

Andere United-Atom-Modelle (Forts.)

Ammoniak (NH₃)
Methylamin (NH₂-CH₃)
Dimethylamin (CH₃-NH-CH₃)
R227ea (CF₃-CHF-CF₃)
Schwefeldioxid (SO₂)
Ethylenoxid (C₂H₄O)
Dimethylsulfid (CH₃-S-CH₃)
Blausäure (NCH)
Acetonitril (NC₂H₃)
Thiophen (SC₄H₄)
Nitromethan (NO₂CH₃)
Phosgen (COCl₂)
Benzol (C₆H₆)
Toluol (C₇H₈)

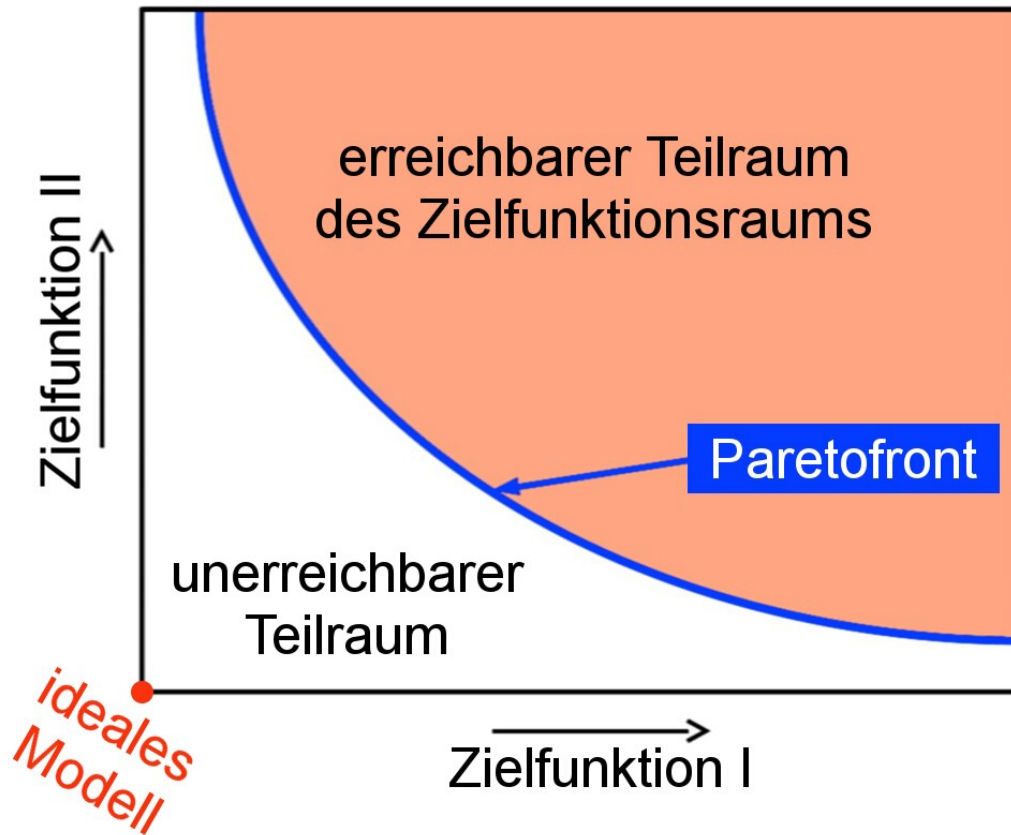
22 %

Chlorbenzol (C₆H₅Cl)
Dichlorbenzol (C₆H₄Cl₂)
Cyclohexanol (C₆H₁₁OH)
Cyclohexanon (C₆H₁₀O)
Cyan (C₂N₂)
Chlorcyan (CClN)
Ameisensäure (CH₂O₂)
Monoethylenglycol (C₂H₆O₂)
Wasser (H₂O)
Hydrazin (N₂H₄)
Methylhydrazin (CH₆N₂)
Dimethylhydrazin (C₂H₈N₂)
Fluorbutan (C₄F₁₀)
Ethylacetat (C₄H₈O₂)
Hexamethyldisiloxan (C₆H₁₂OSi₂)
Octamethylcyclotetrasiloxan (C₈H₂₄O₄Si₄)



Multikriterielle Modelloptimierung

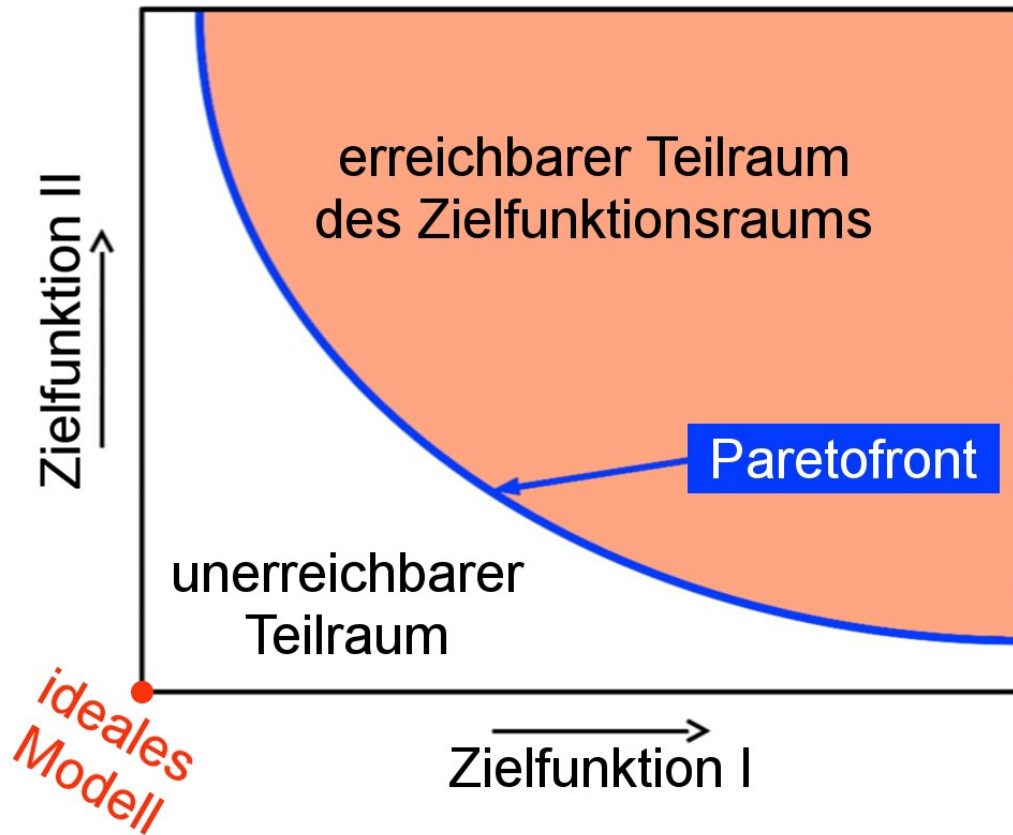
Pareto-Optimalitätskriterium



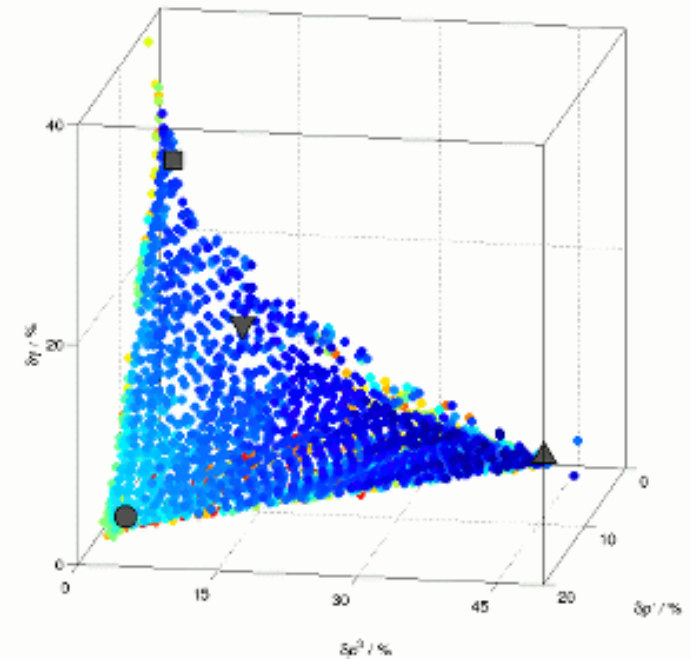


Multikriterielle Modelloptimierung

Pareto-Optimalitätskriterium



drei Zielfunktionen



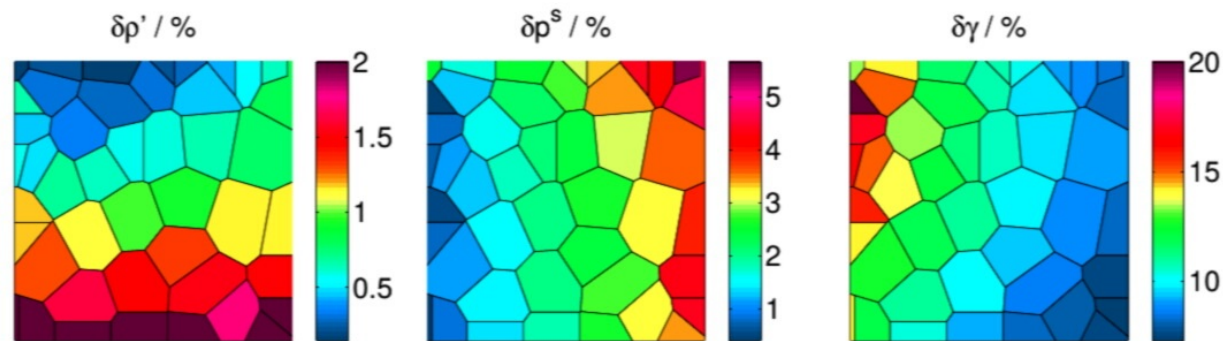
2CLJQ-Modelle für CO₂

Multikriterielle Optimierung setzt **massiv-parallele Modellierung voraus.**

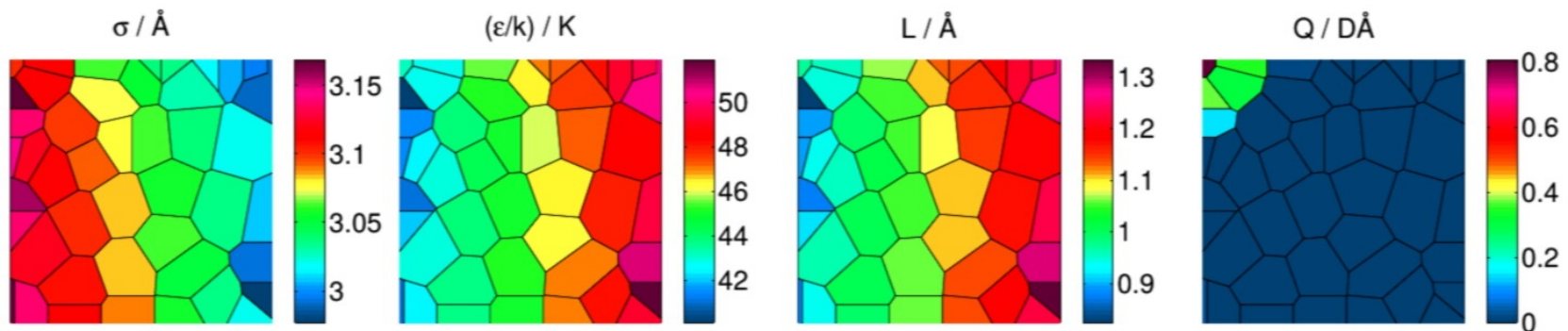


Multikriterielle Modelloptimierung

Patch plots zur Darstellung des Parameter- und des Zielfunktionsraums:



Pareto-optimale 2CLJQ-Modelle für Sauerstoff

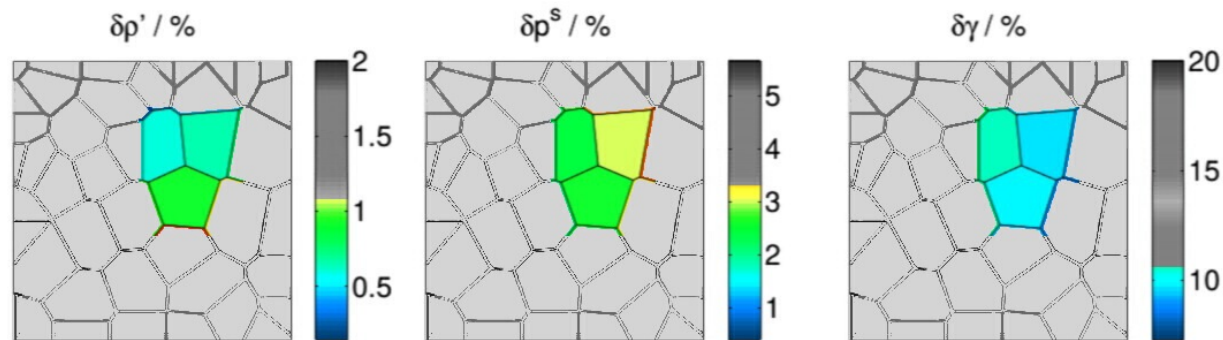


K. Stöbener *et al.*, *Fluid Phase Equilib.* 411 (2016) 33

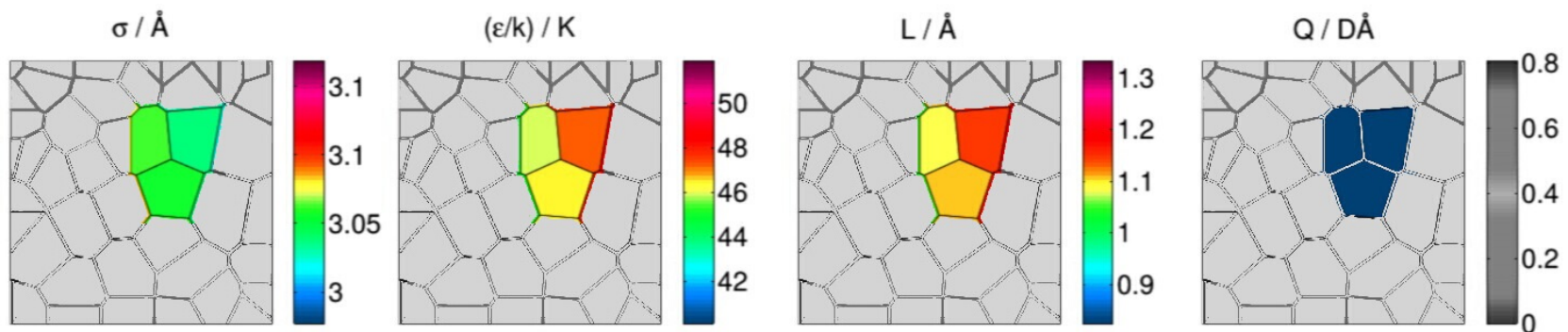


Multikriterielle Modelloptimierung

Den Kriterien schlecht genügende Modelle Schritt für Schritt eliminieren:

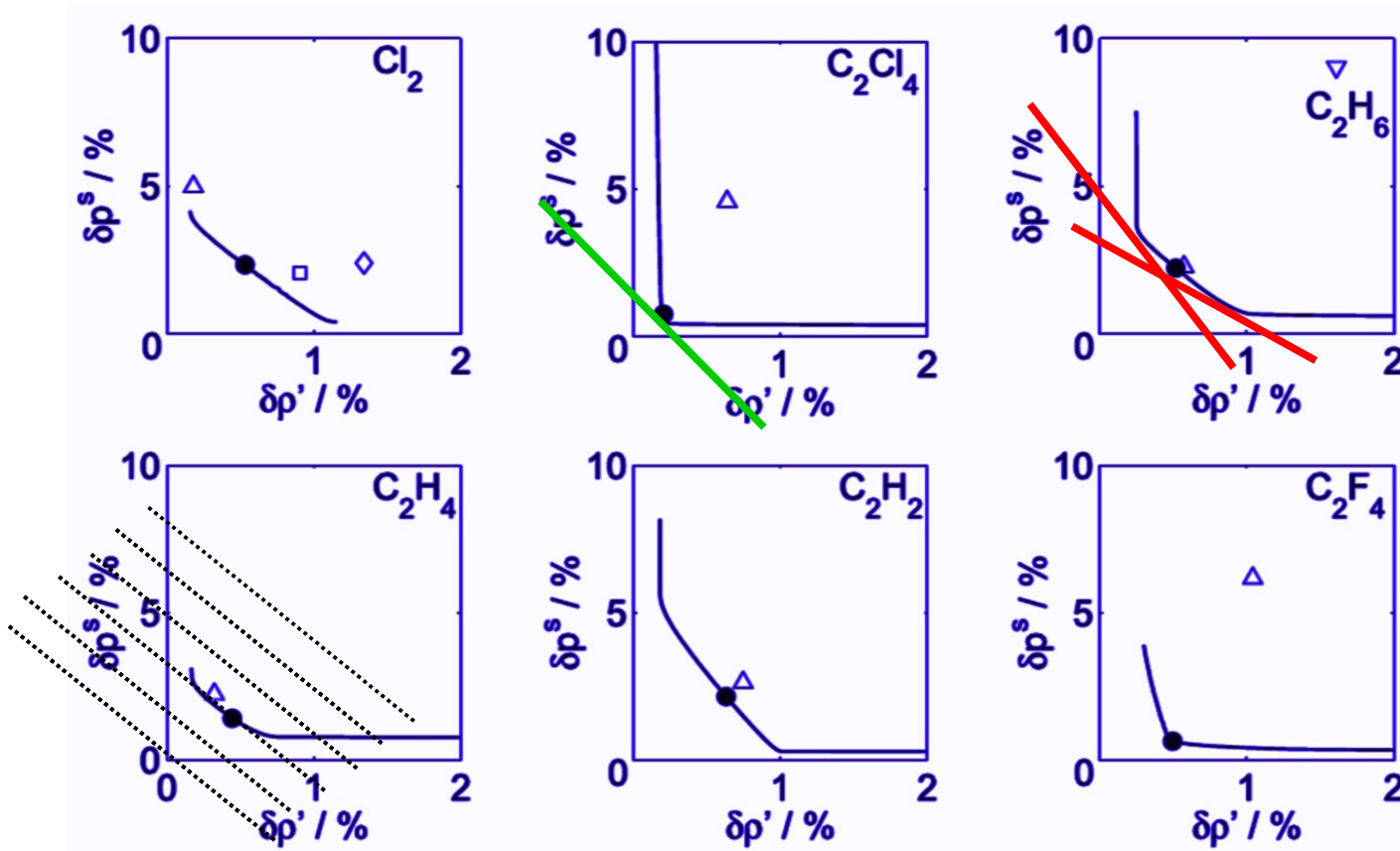


Nach einigen Eliminierungsschritten beibehaltene 2CLJ-Modelle



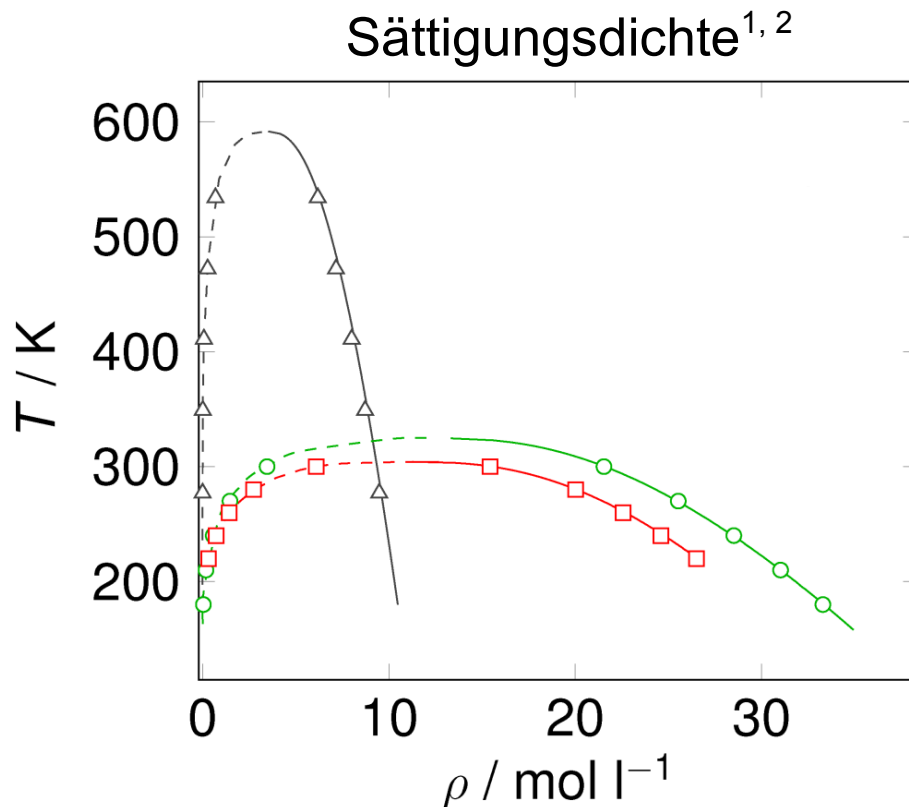


Resilienz gegenüber Prioritätsänderungen



Pareto-knie (resiliente Lösung): Lokalisierung durch Krümmung der Front.

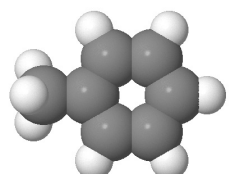
Molekulare Modellierung von Gemischen



Symbole: Modelle
 Linien: DIPPR-Korrelation

Huang *et al.*¹  HCl

Merker *et al.*²  CO₂

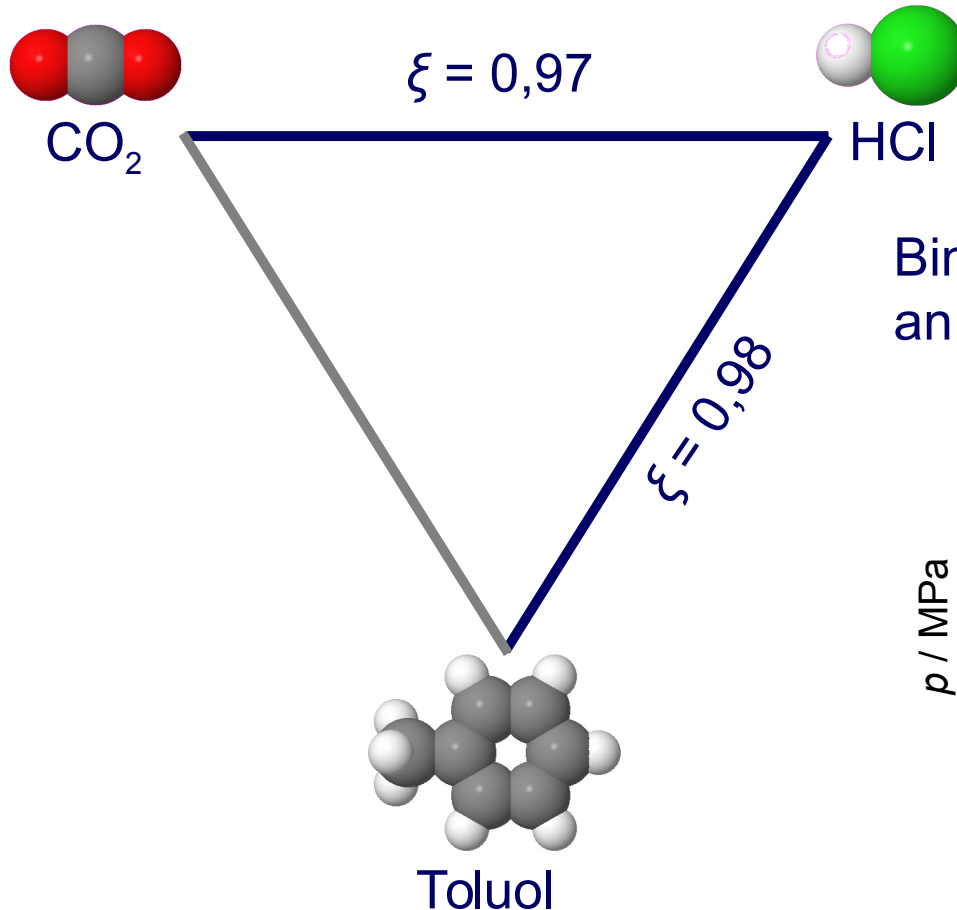
Huang *et al.*¹  Toluol

Die Reinstoffmodelle wurden an Bulkeigenschaften im VLE angepasst.

¹Y.-L. Huang *et al.*, *AIChE J.* 52 (2011) 1043

²T. Merker *et al.*, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 234512

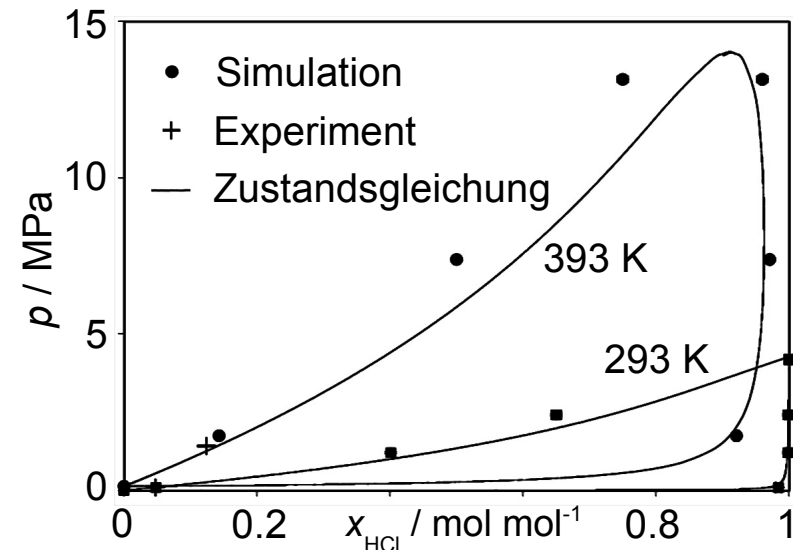
Molekulare Modellierung von Gemischen



Modifizierte Berthelot-
Mischungsregel

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

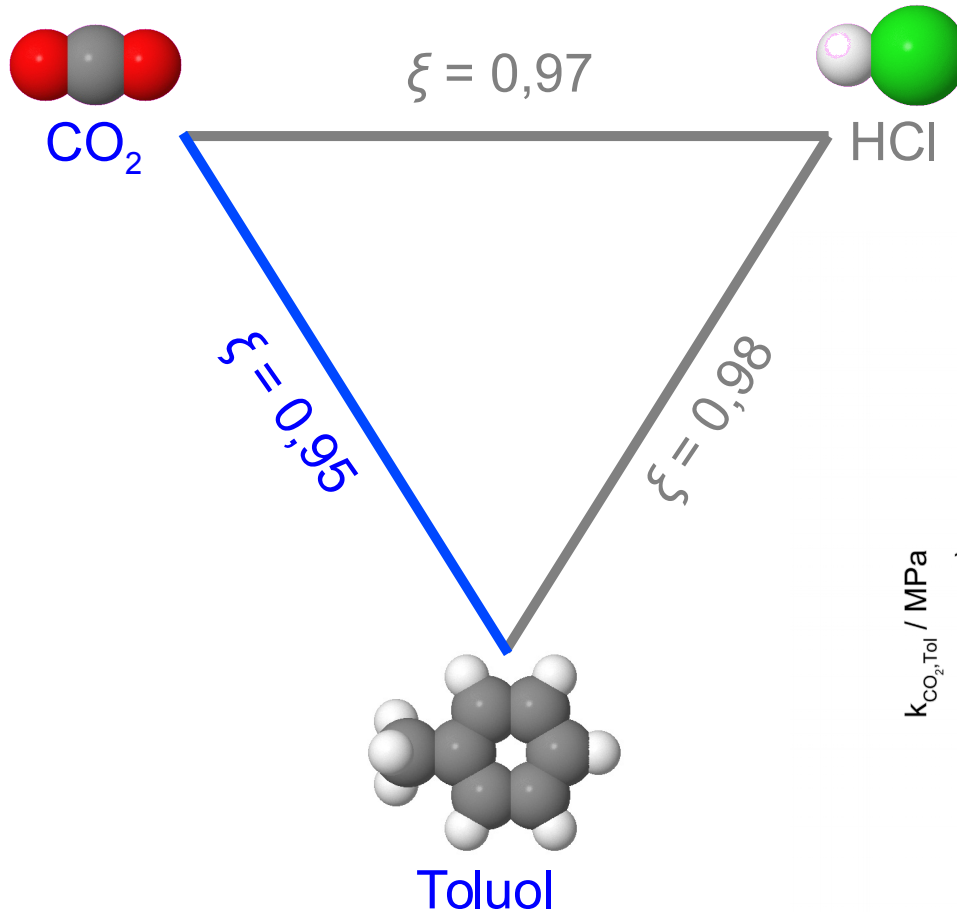
Binäre Wechselwirkungsparameter ξ
an Bulkdaten im VLE angepasst:



Y.-L. Huang *et al.*, *AIChE J.* 52 (2011) 1043



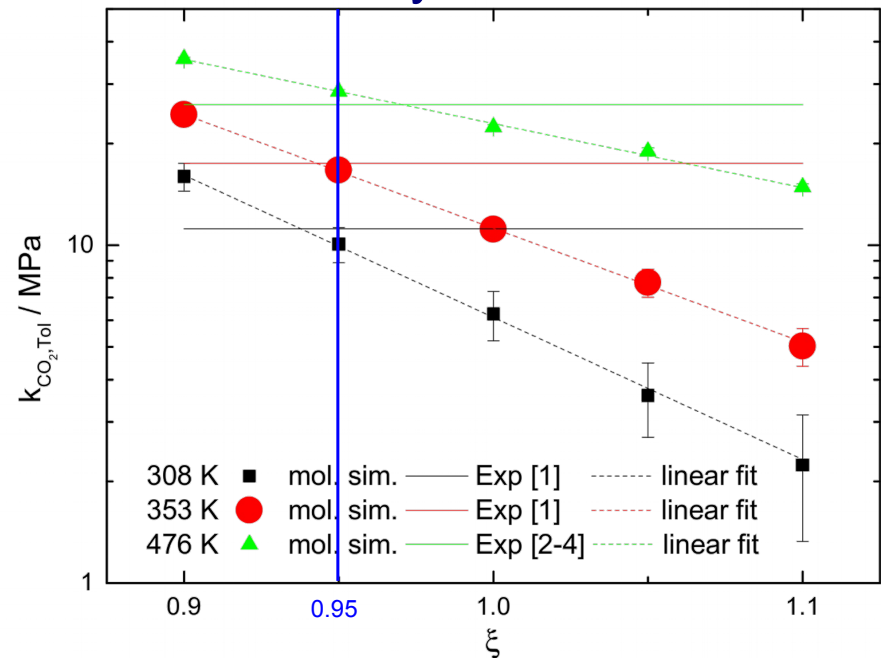
Molekulare Modellierung von Gemischen



Modifizierte Berthelot-Mischungsregel

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

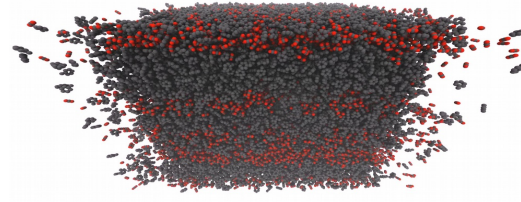
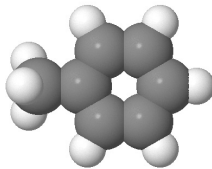
Henry-Koeffizient



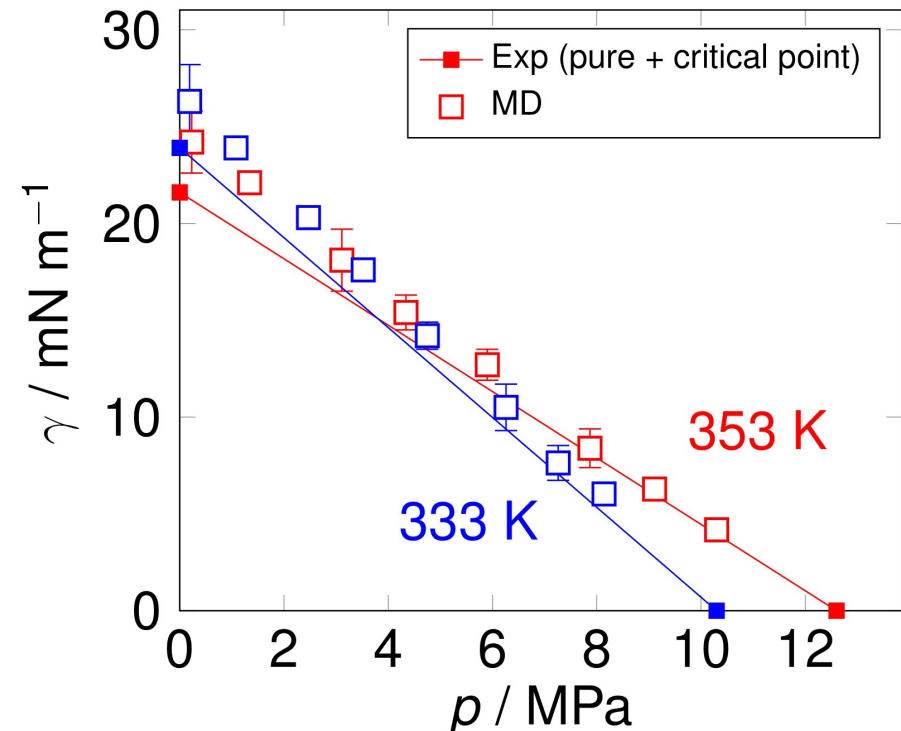
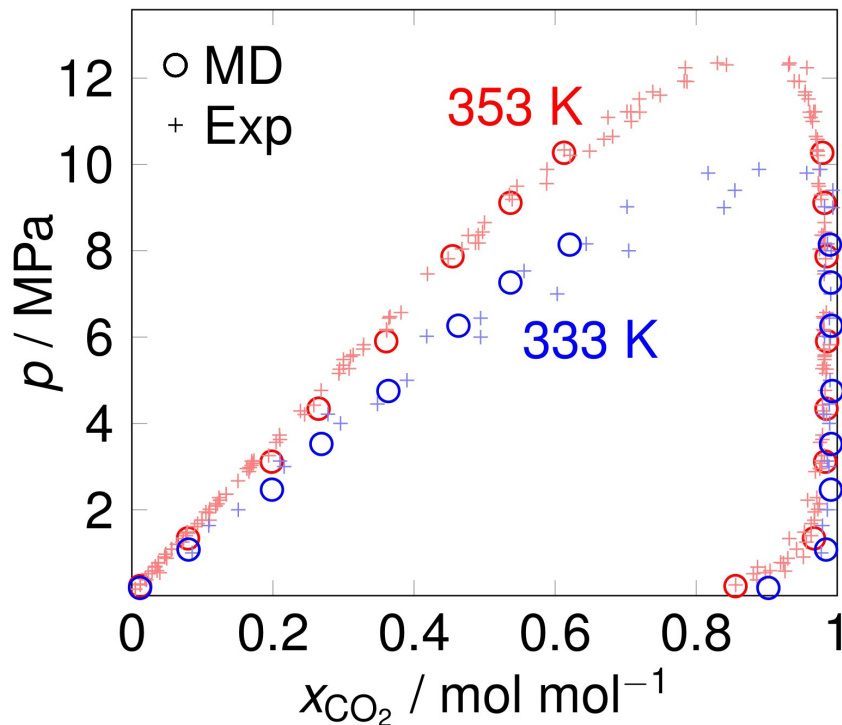
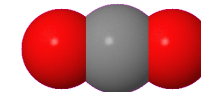


Oberflächenspannung von Gemischen

Toluol



CO₂

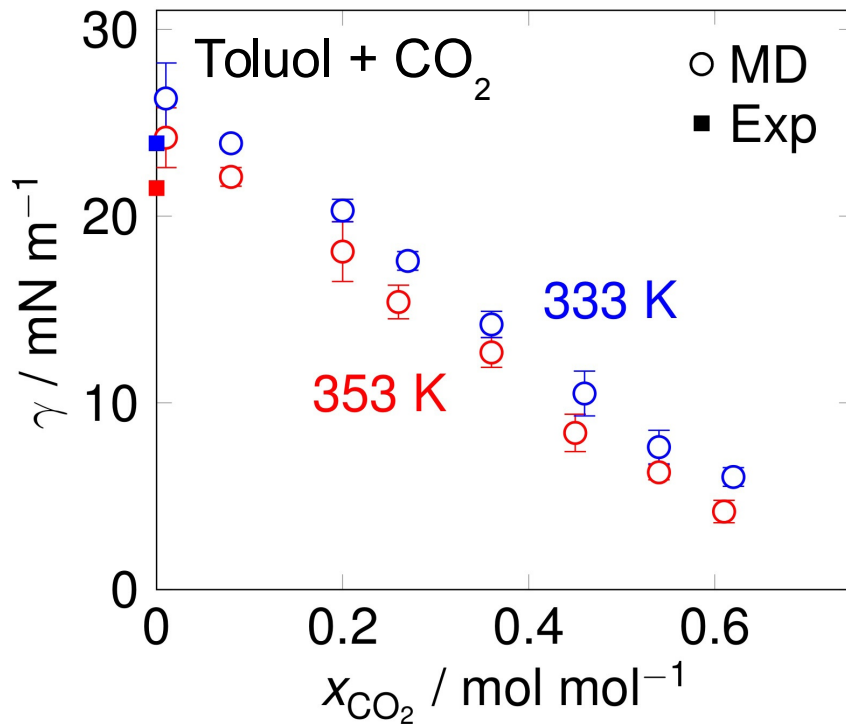


Oberflächenspannung und Adsorption

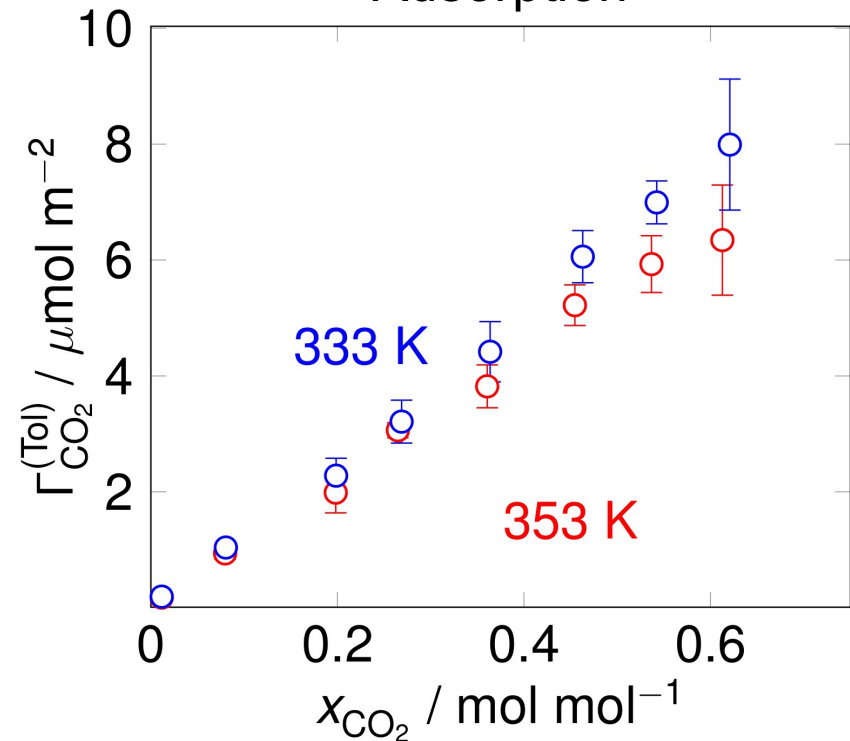
Gibbs-Adsorptionsgleichung

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

Oberflächenspannung

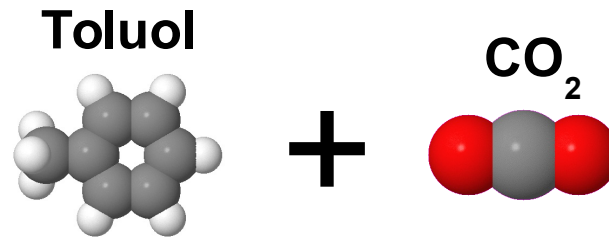


Adsorption

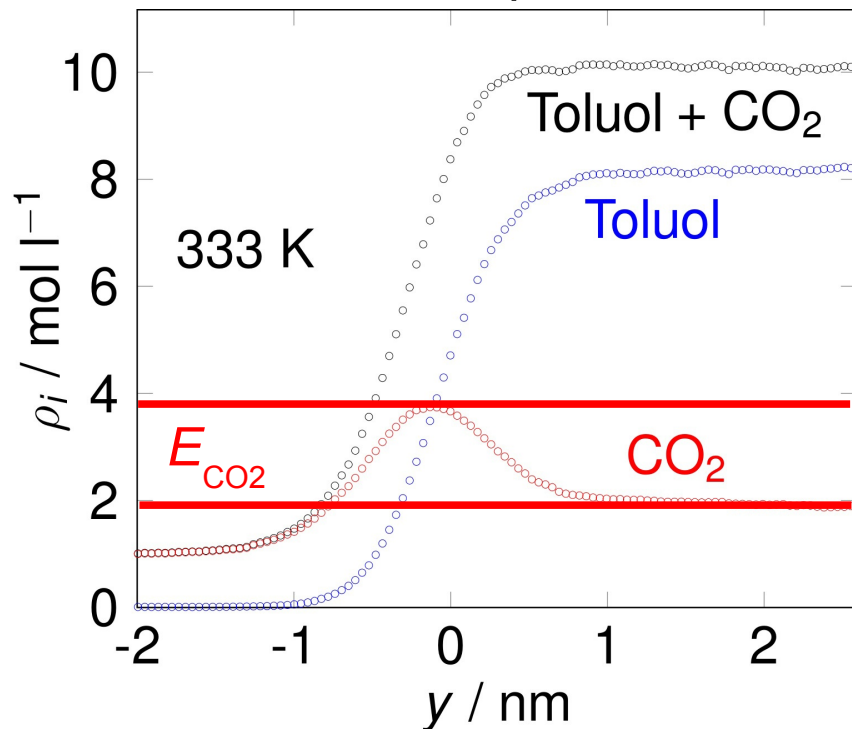




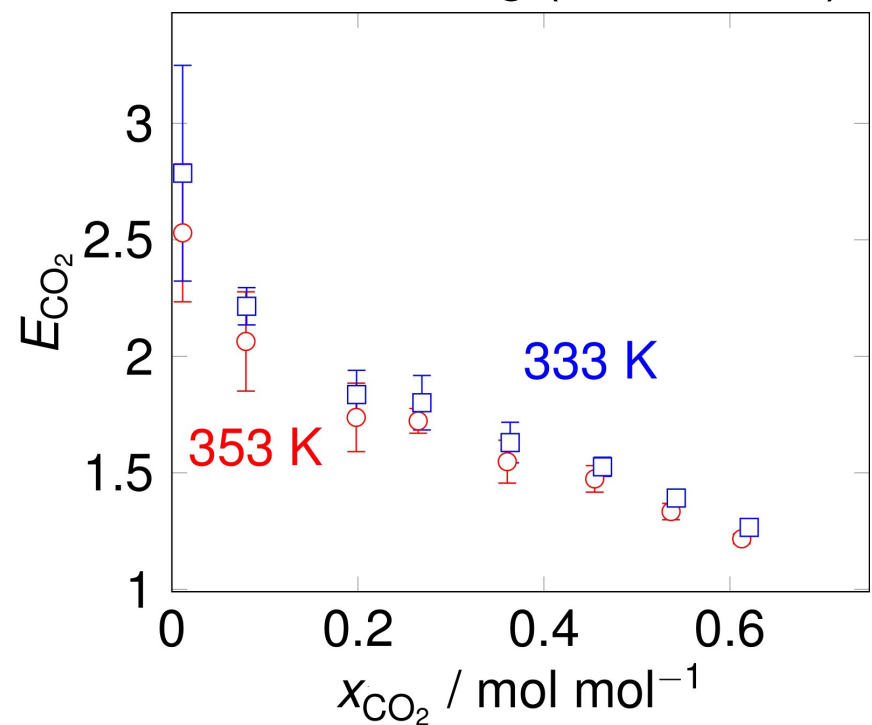
Anreicherung des Leicht sieders



Dichteprofil

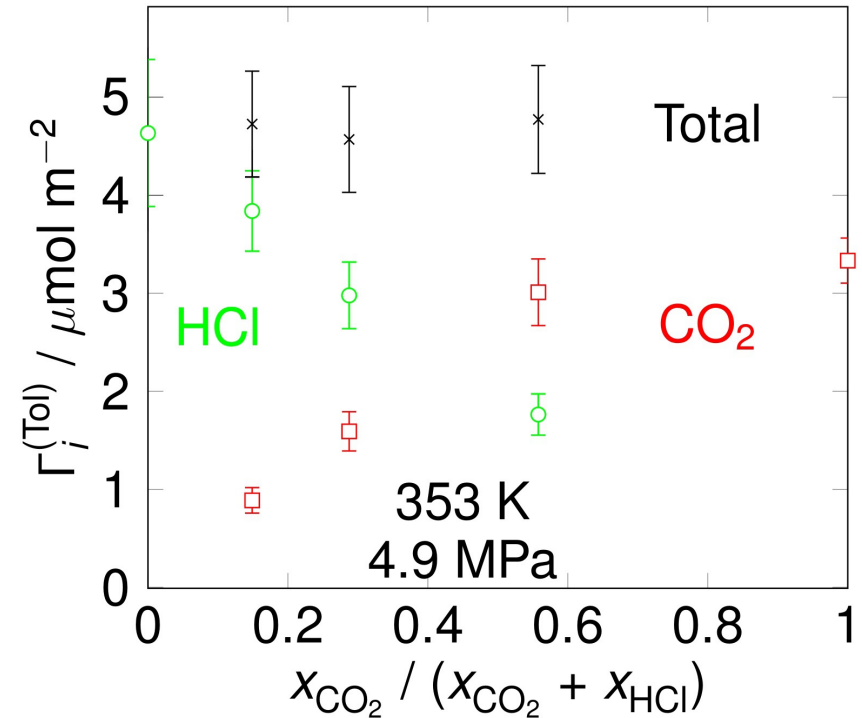
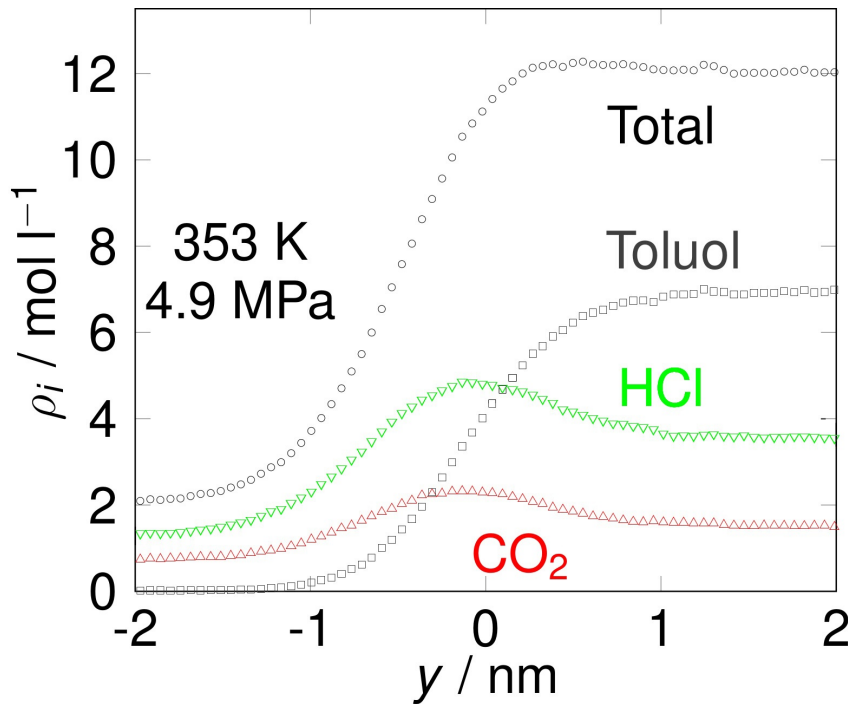
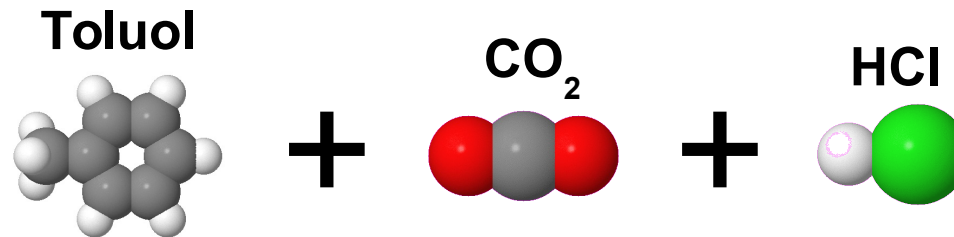


Anreicherung (enrichment)

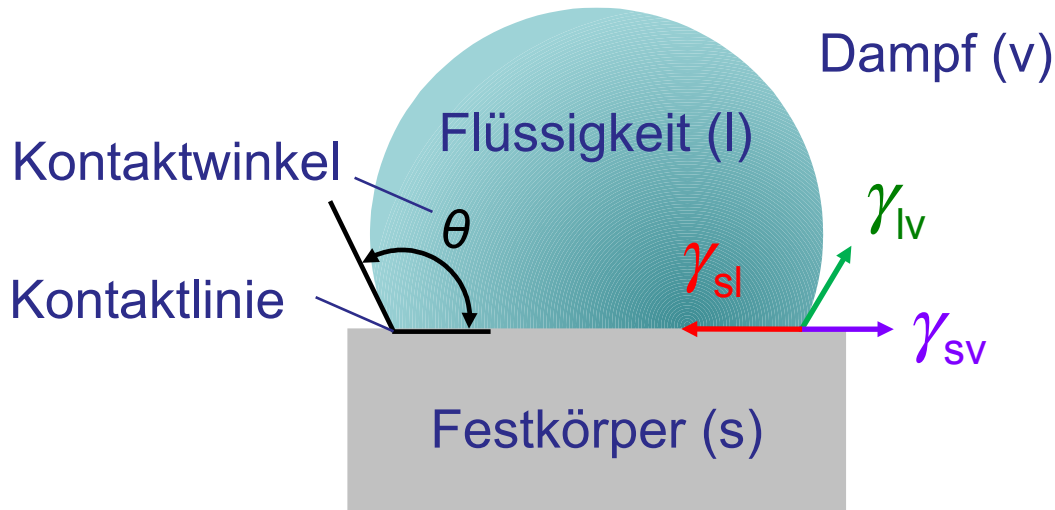
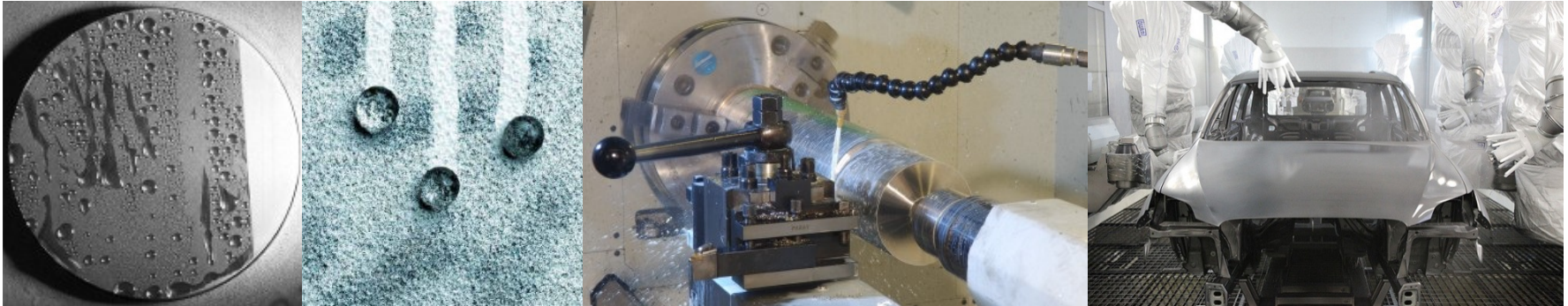




Anreicherung mehrerer Komponenten



Oberflächenspannung und Benetzung



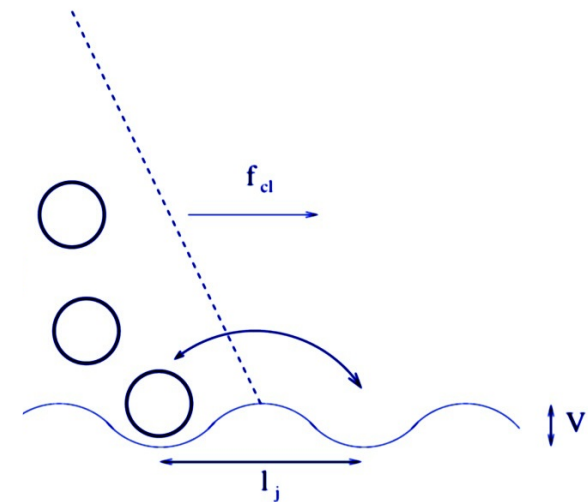
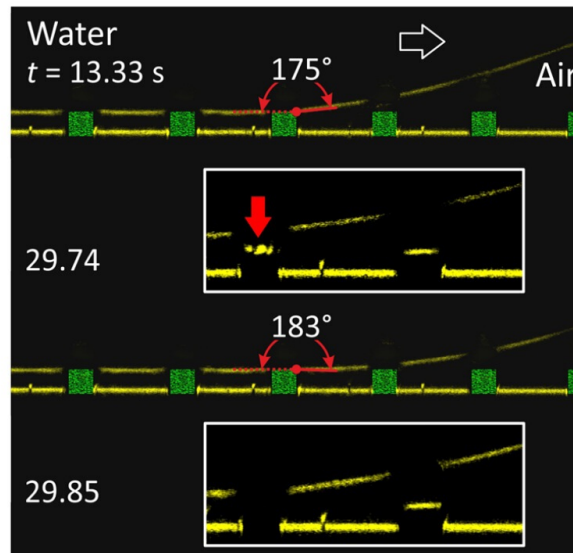
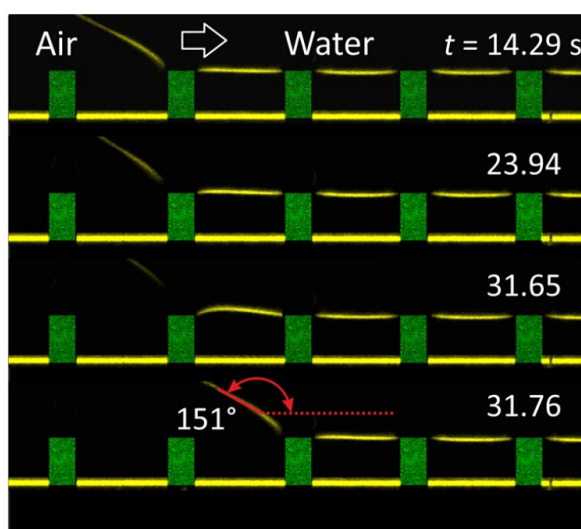
Young-Gleichung

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



Haftung und 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

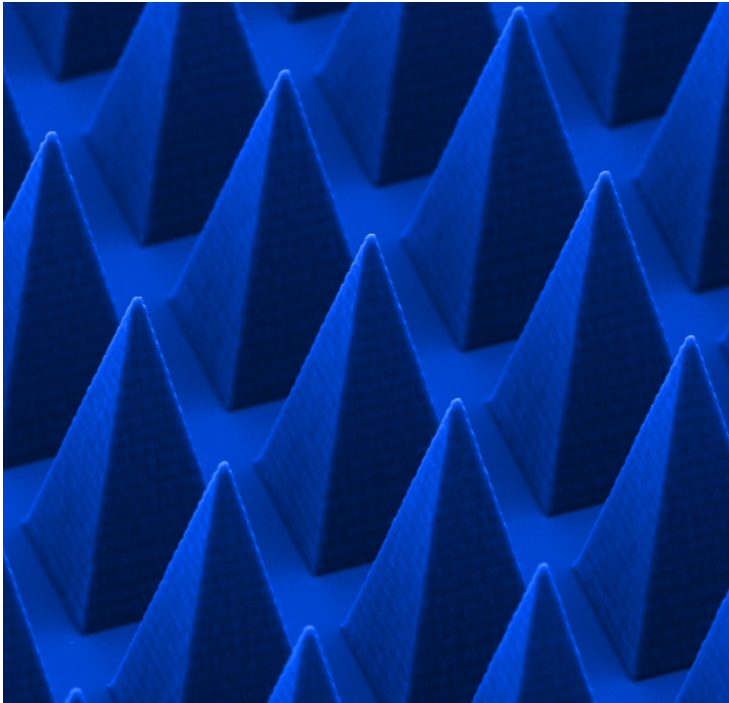
Bei der Fortbewegung der Kontaktlinie ist ggf. eine freie Energiebarriere zu überwinden, dann handelt es sich um einen aktivierten Prozess.



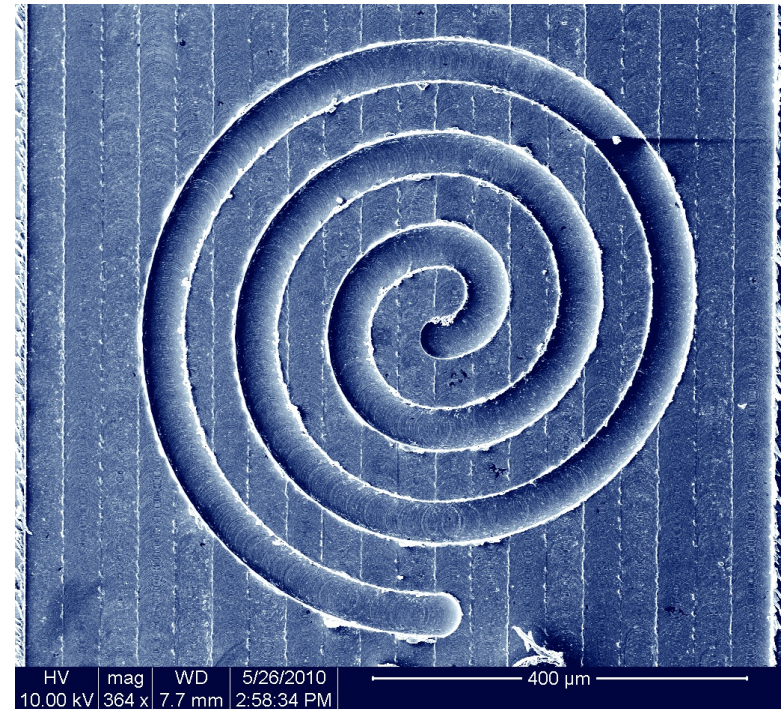
Einfluss der Oberflächenmorphologie

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

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



(Quelle: Optische Technologien und Photonik)

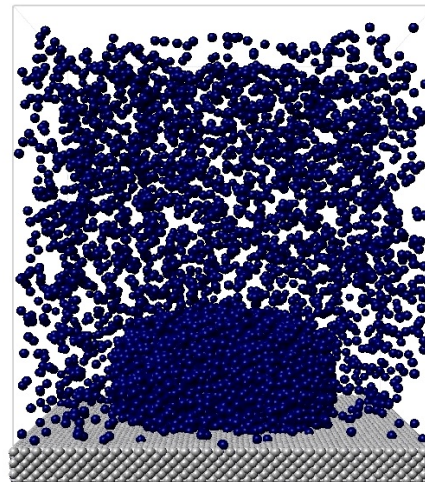


(Quelle: FBK)



Tropfen auf einer planaren Oberfläche

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

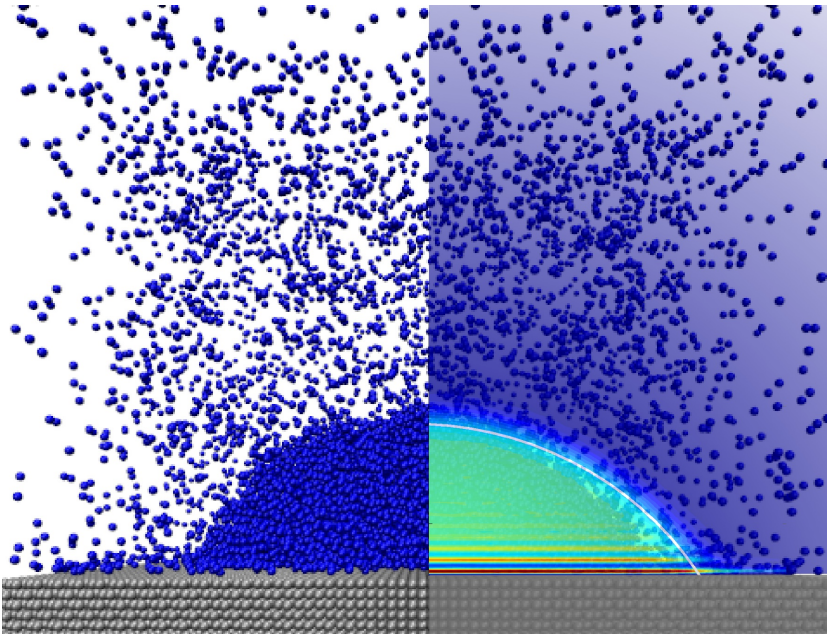


Variation der Temperatur T , der Festkörperdichte ρ_s über den Parameter σ_s , der Fluid-Festkörper-Dispersionsenergie, d.h. des Parameters $\zeta = \varepsilon_{fs} / \varepsilon_f$.



Tropfen auf einer planaren 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 $h(y)$,

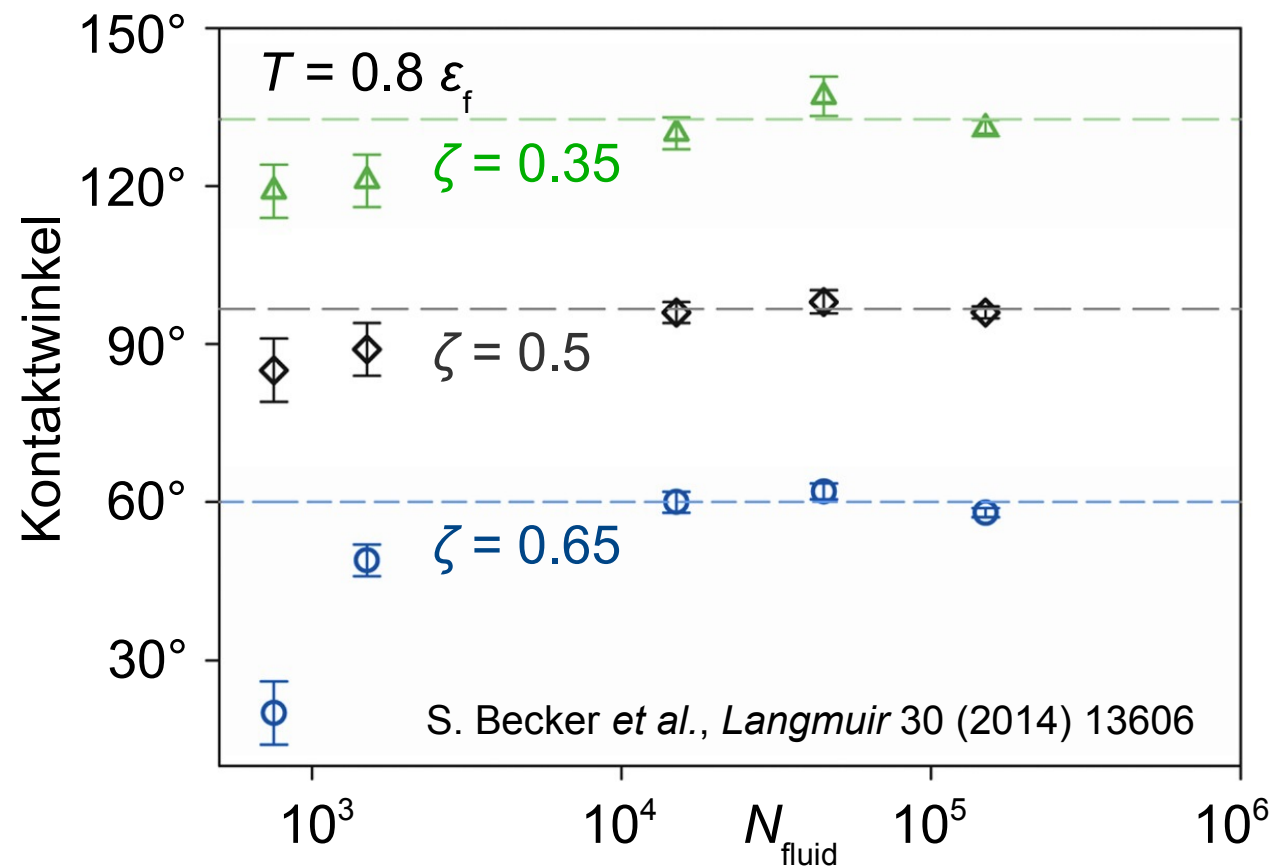
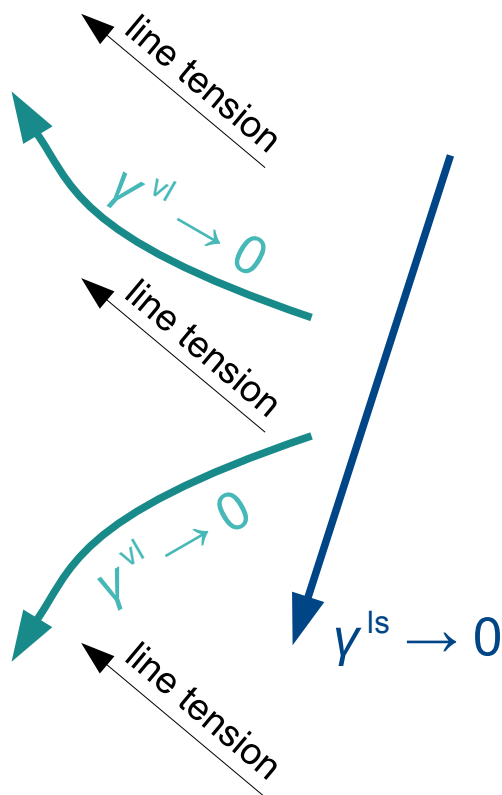
tanh-Profil $f(r)$.

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 $\zeta = \varepsilon_{fs} / \varepsilon_f$.

Einfluss der Tropfengröße

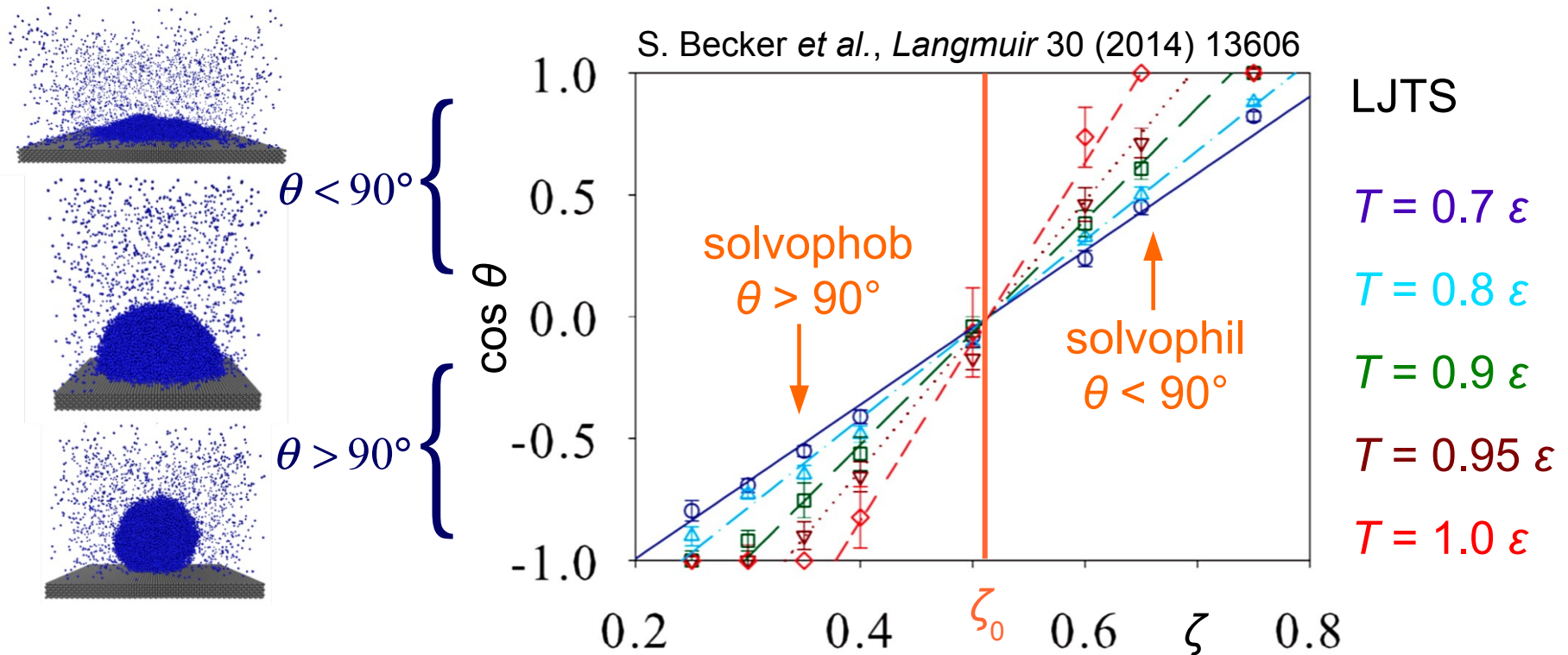
Überlagerung größenabhängiger Effekte: $\cos \theta = \frac{1}{\gamma_{vl}} \left(\gamma_{vs} - \gamma_{ls} - \frac{\tau}{R_{lin}} \right)$





Solvophobe und solvophile Oberflächen

Variation der Fluid-Festkörper-Dispersionsenergie ζ :

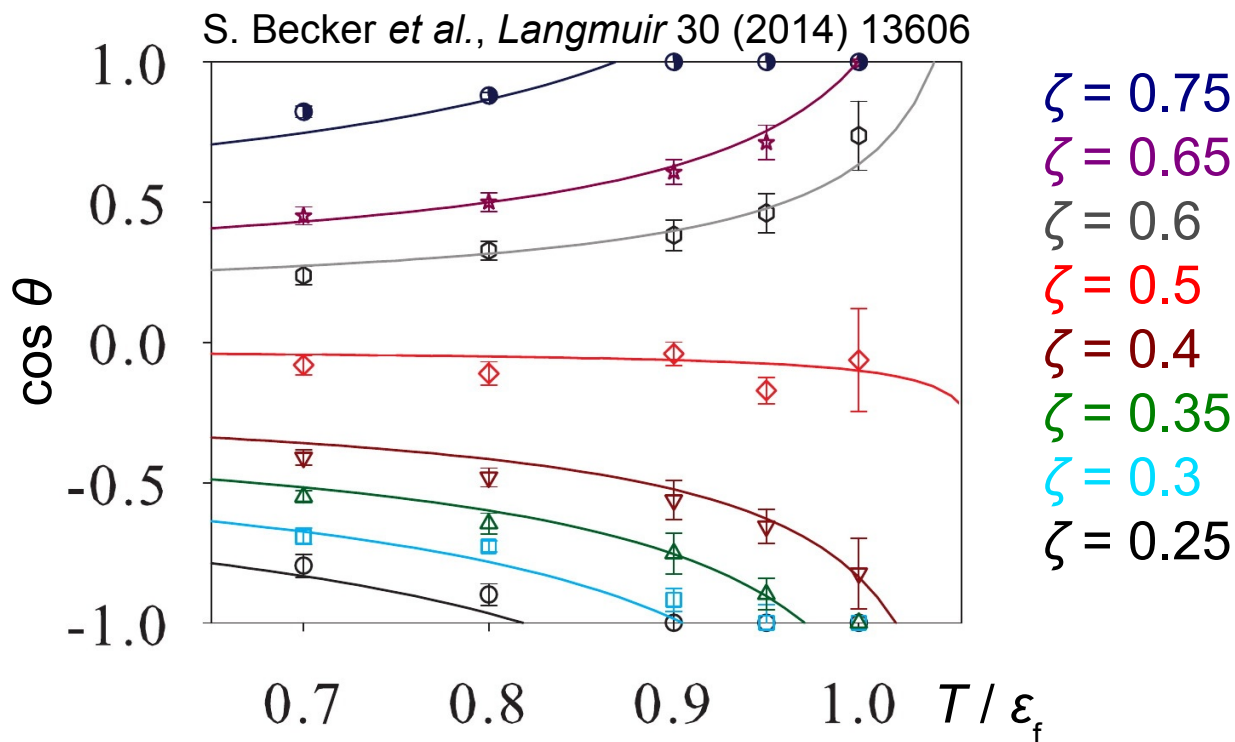


Korrelation: $\cos \theta$ proportional zu $\zeta - \zeta_0$ für $\zeta_0 = 0.52$ unabhängig von T .



Kritische Benetzung

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



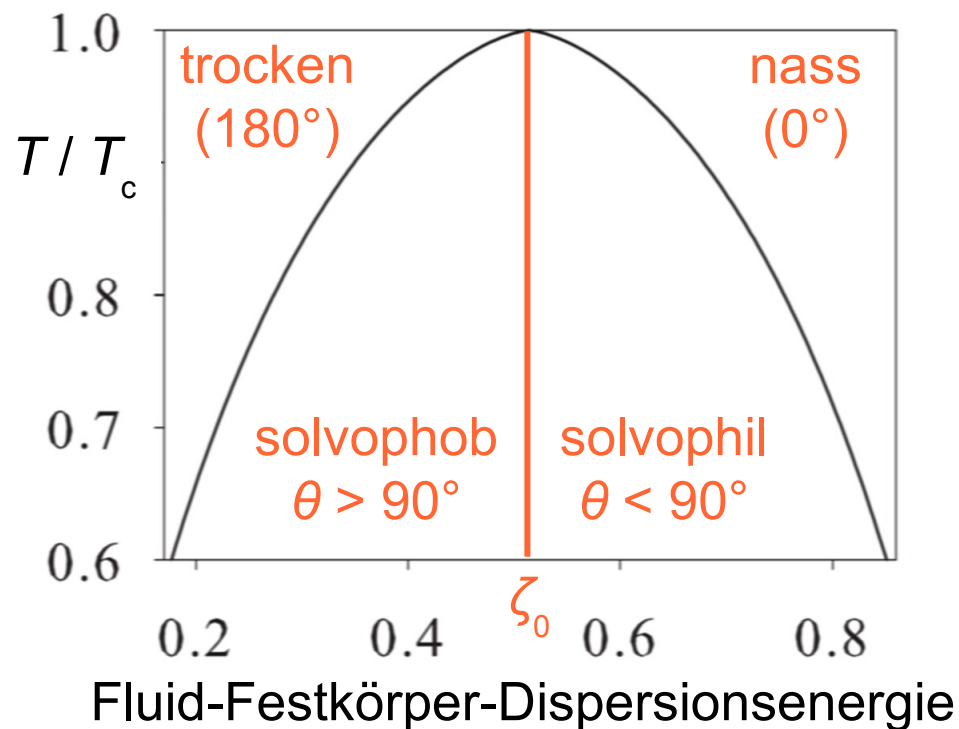
Festkörper mit
 $\sigma_s = \sigma_f$ und
 $\rho_s = 1.07 \sigma_f^{-3}$

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 $(1 - T/T_c)^{-2/3} + 1$.



Korrelation des Kontaktwinkels

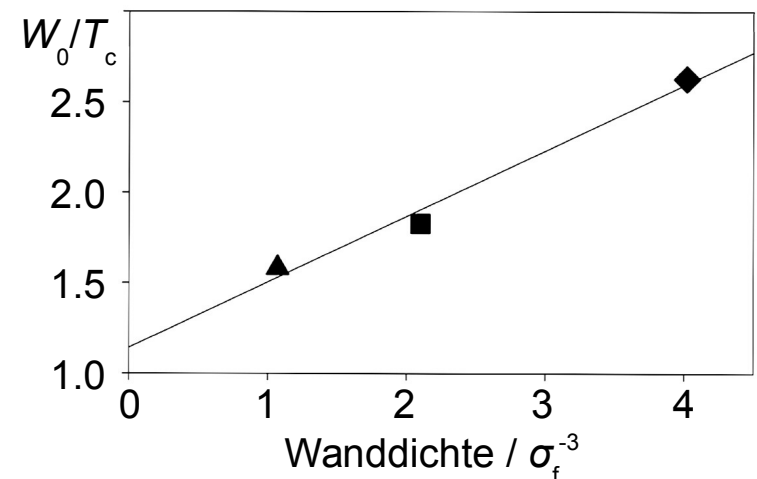
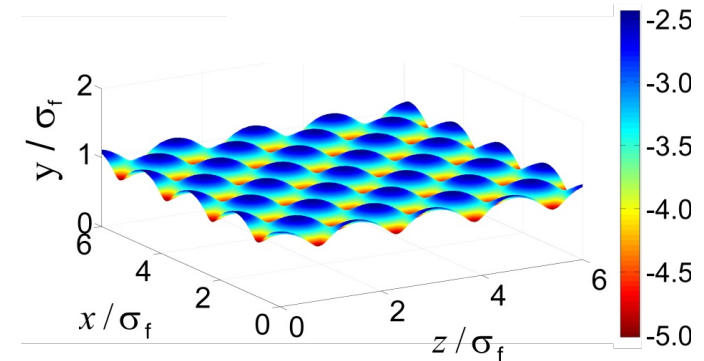
- Simulation für verschiedene Festkörperdichten $\rho_s = 1.1, 2.1$ und $4.0 \sigma_f^{-3}$.

- Beschreibung des Festkörpers durch ρ_s und die mittlere Potentialtiefe

$$W = - \frac{\iint dx dz \min_y u^{fs}(x, y, z)}{L_x L_z}$$

der Fluid-Festkörper-Wechselwirkung.

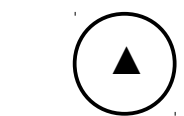
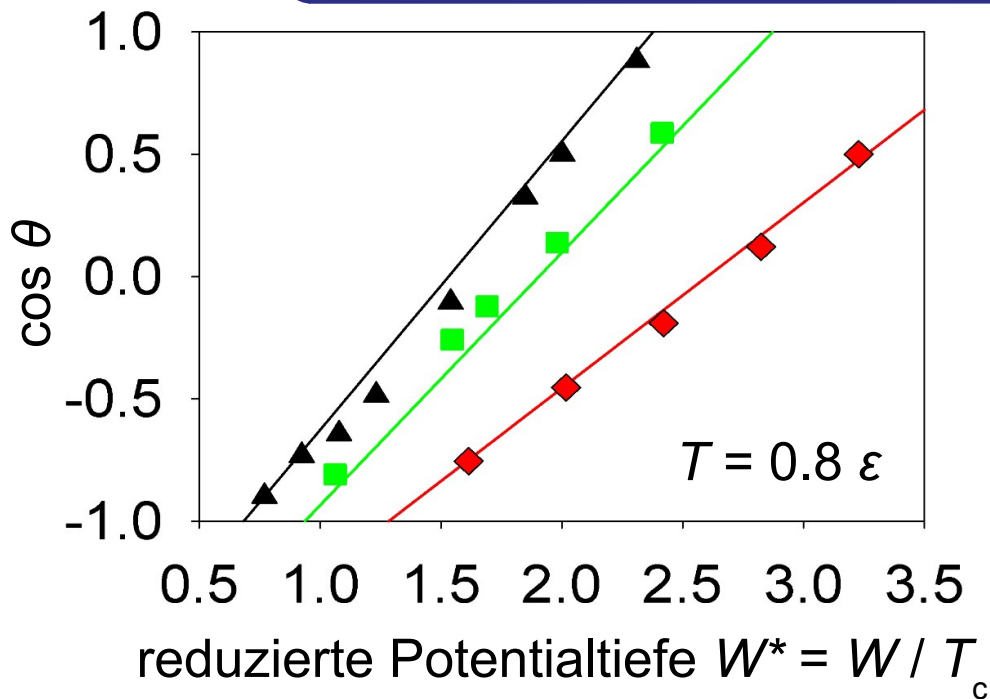
- Ermittlung von W_0 , der Wechselwirkungsstärke für $\theta = 90^\circ$, abhängig von ρ_s .
- Allgemeine Korrelation $\theta(T/T_c, W, \rho_s)$.



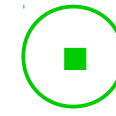
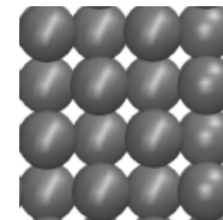


Korrelation des Kontaktwinkels

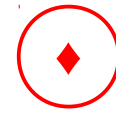
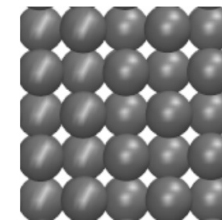
$$\cos \theta(T, W, \rho_s) = \frac{\alpha}{kT_c} \left(1 + \left[\frac{T_c - T}{T_c} \right]^{\beta} \right) (W - W_0(\rho_s))$$



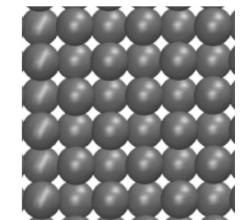
$$\sigma_s = \sigma_f$$



$$\sigma_s = 0.8 \sigma_f$$



$$\sigma_s = 0.64 \sigma_f$$

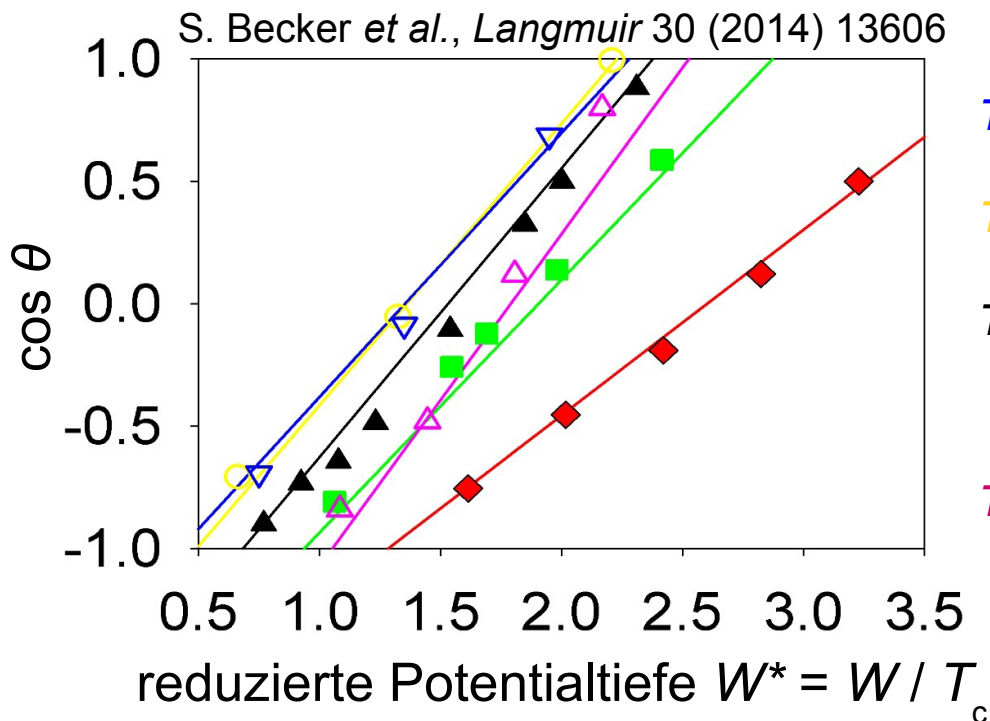


S. Becker *et al.*, *Langmuir* 30 (2014) 13606



Vorhersage des Kontaktwinkels

Anwendung der Korrelation auf andere (dispersiv wechselwirkende) Festkörpermodelle zum Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur:



$T = 0.7 \varepsilon$, Grzelak *et al.* (2010)

$T = 0.75 \varepsilon$, Ingebrigtsen und Toxværd (2007)

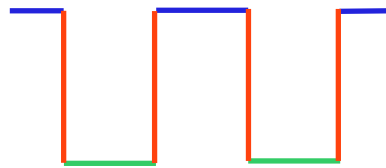
$T = 0.8 \varepsilon$, eigene Ergebnisse (\blacktriangle) mit $\sigma_s = \sigma_f$,
(\blacksquare) $\sigma_s = 0.8 \sigma_f$ und (\blacklozenge) $\sigma_s = 0.64 \sigma_f$

$T = 0.9 \varepsilon$, (\triangle) Nijmeijer *et al.* (1990)



Benetzung strukturierter Oberflächen

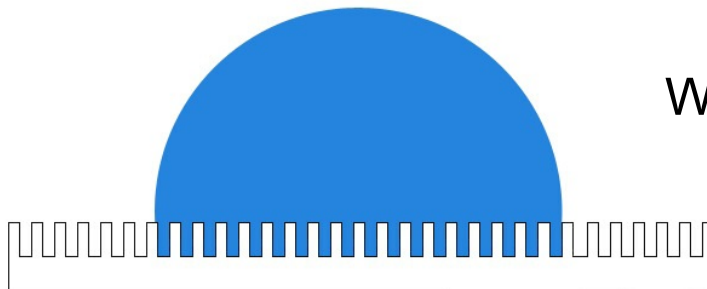
Charakterisierung der Oberflächenstruktur durch Flächenverhältnisse:^{1,2}



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

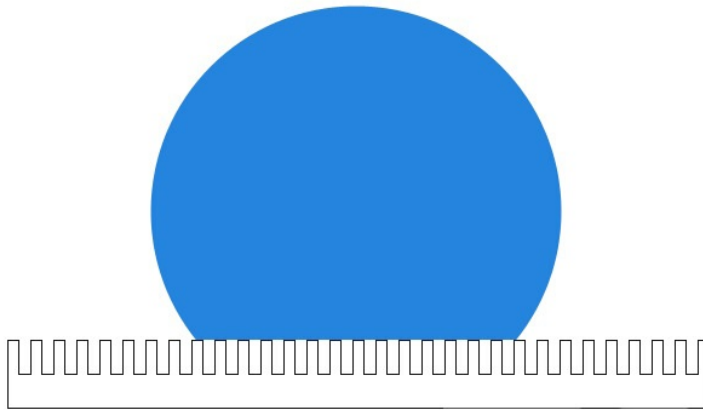
Die Größen w und φ beschreiben Eigenschaften der Oberfläche **im Mittel**.

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



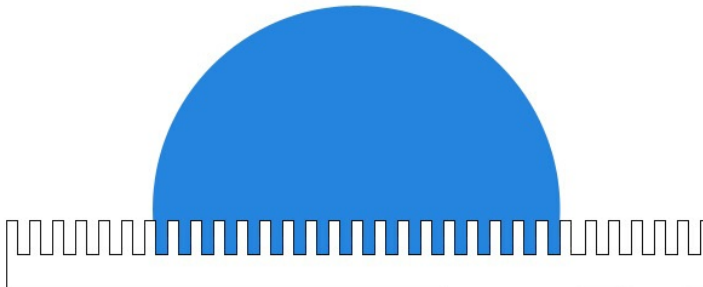
Benetzung strukturierter Oberflächen

Cassie



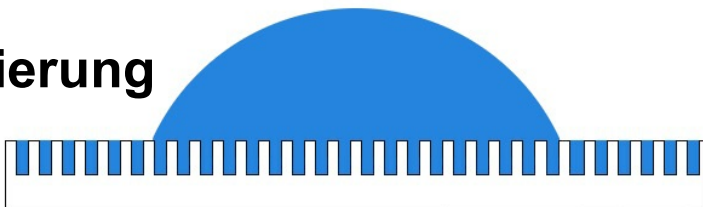
$$\cos \theta < -\frac{1-\varphi}{w-\varphi}$$

Wenzel



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

Imprägnierung



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

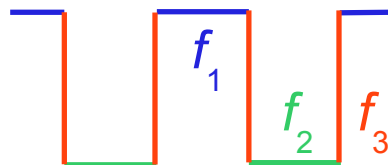
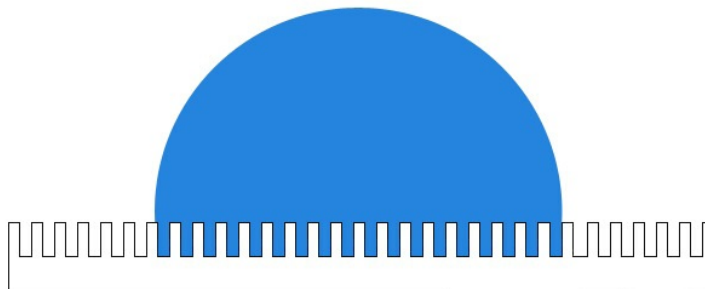


Das Wenzel-Modell

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 $w\gamma_{ls}$:

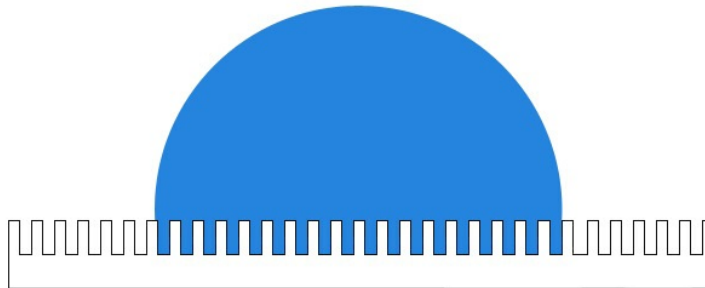
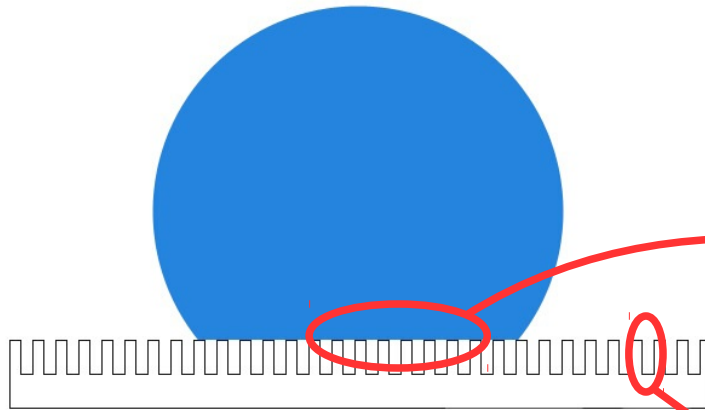
$$\cos \theta = \frac{w(\gamma_{vs} - \gamma_{ls})}{\gamma_{vl}} = w \cos \theta_0$$

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

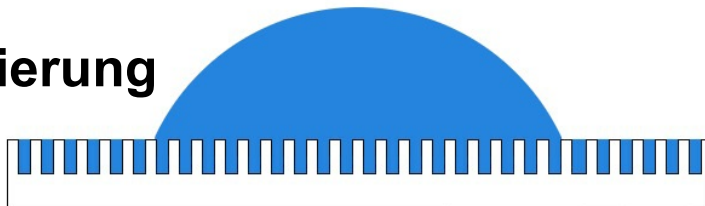


Das Cassie-Modell

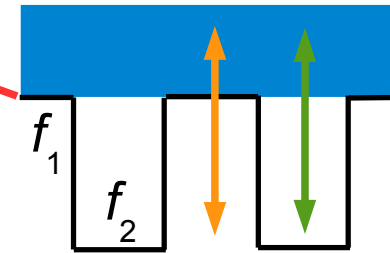
Cassie¹



Imprägnierung



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



$\gamma_{vv} = 0$

γ_{ls} γ_{vl}

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

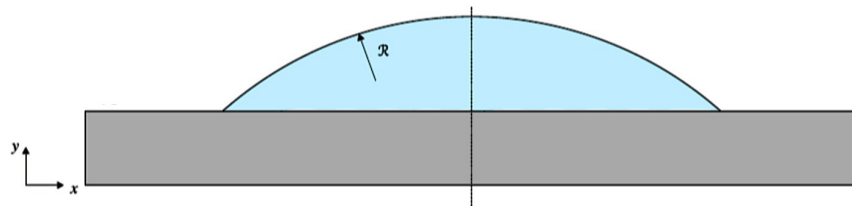
$|\cos \theta| = |\cos \theta_0| + 1 - \varphi$

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



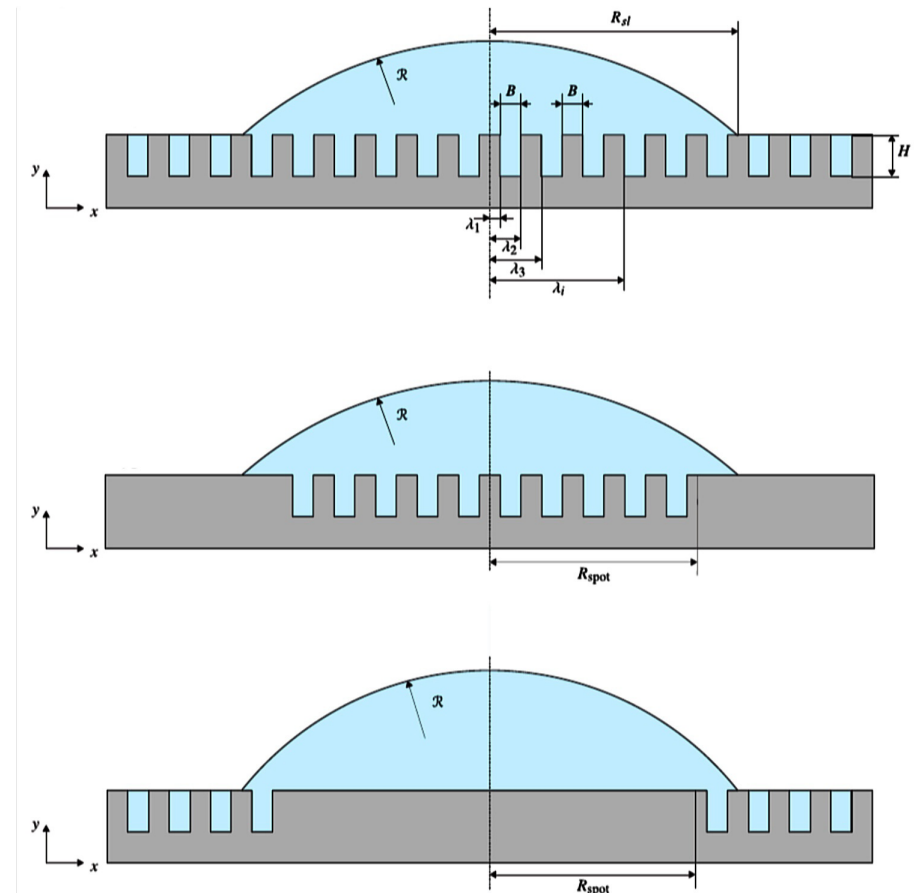
MD-Simulation strukturierter Oberflächen

Untersuchung des Kontaktwinkels für verschiedene Oberflächenstrukturen:



Abhängigkeit $\theta_0(T, W, \rho_s)$ bekannt¹

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

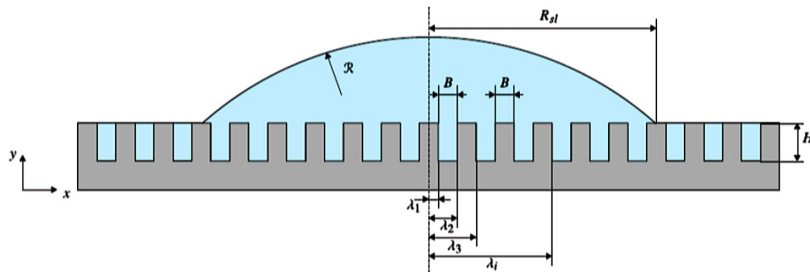




Kontaktwinkel im Imprägnierungszustand

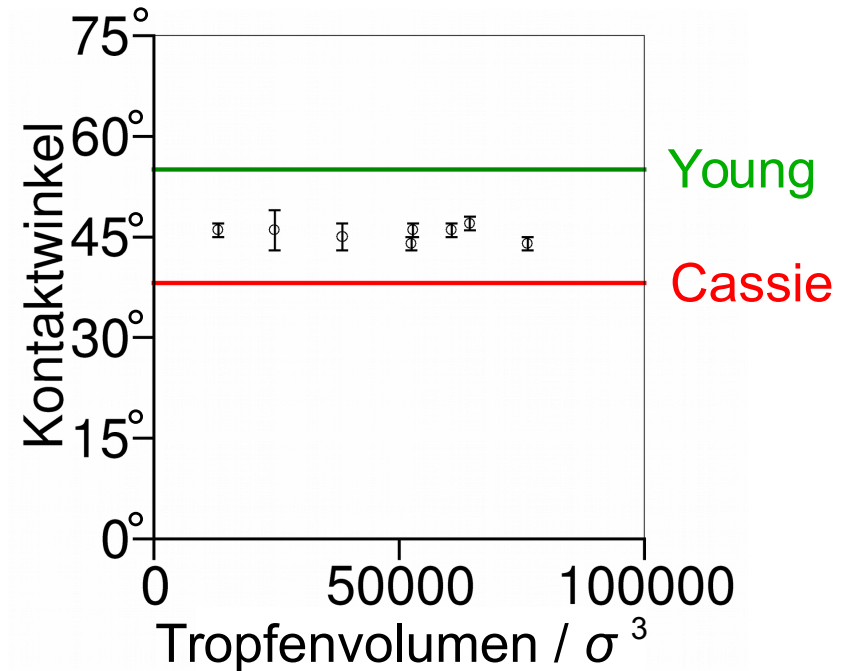


Höhe $H = 4.7 \sigma_f$
Breite $B = 6 \sigma_f$



Wenzel-Rauheitsfaktor: $w = 1.78$

Strukturfreier Anteil: $\varphi = 0.5$



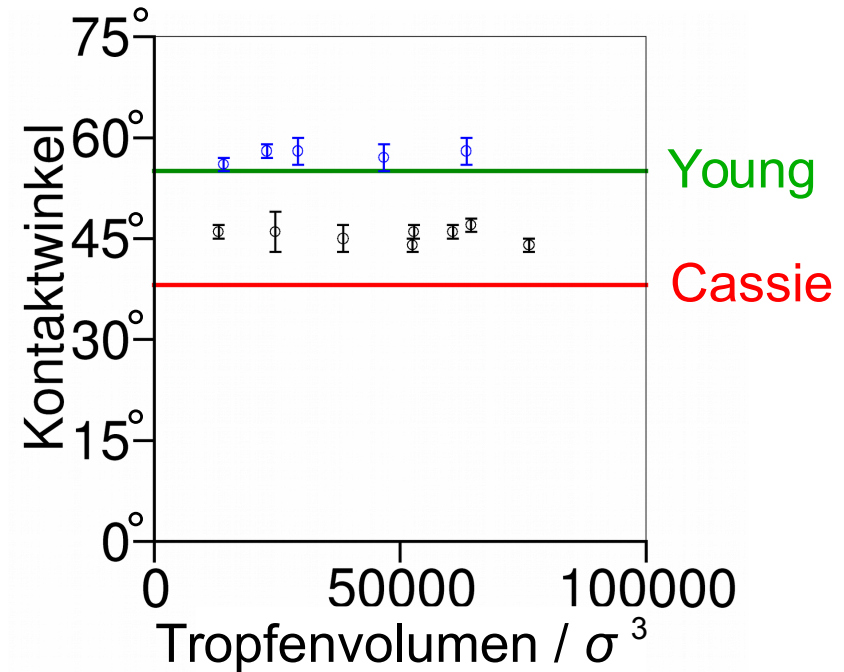
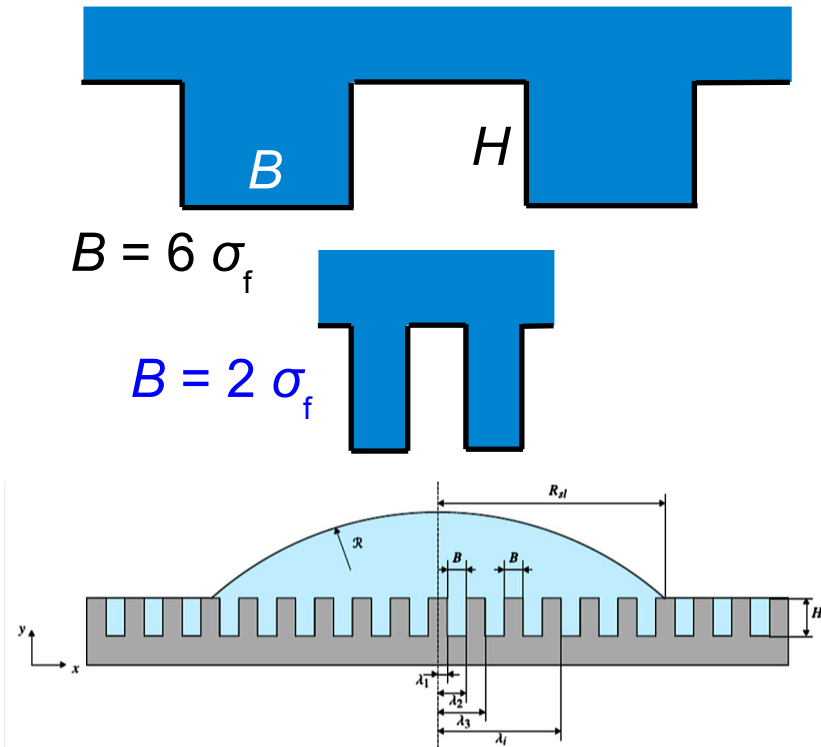
Young-Kontaktwinkel: $\theta_0 = 55^\circ$

Wenzel-Modell: $\theta = 0^\circ$

Cassie-Modell: $\theta = 38^\circ$



Kontaktwinkel im Imprägnierungszustand



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

Wenzel-Rauheitsfaktor: $w = 1.78$ und 3.35

Wenzel-Modell: $\theta = 0^\circ$

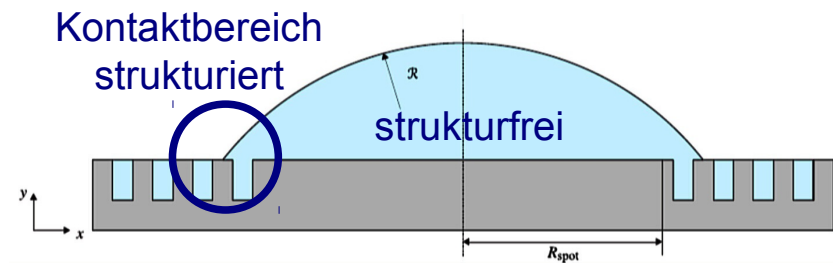
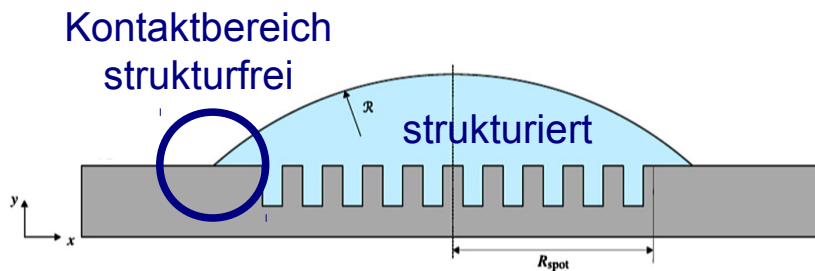
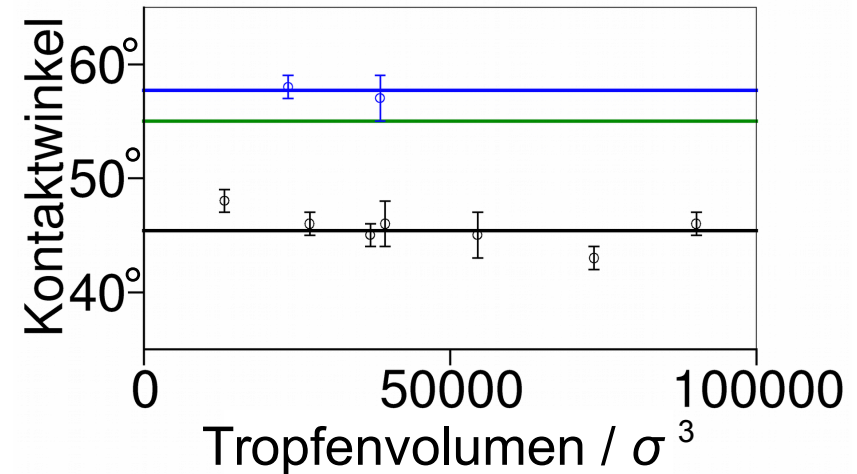
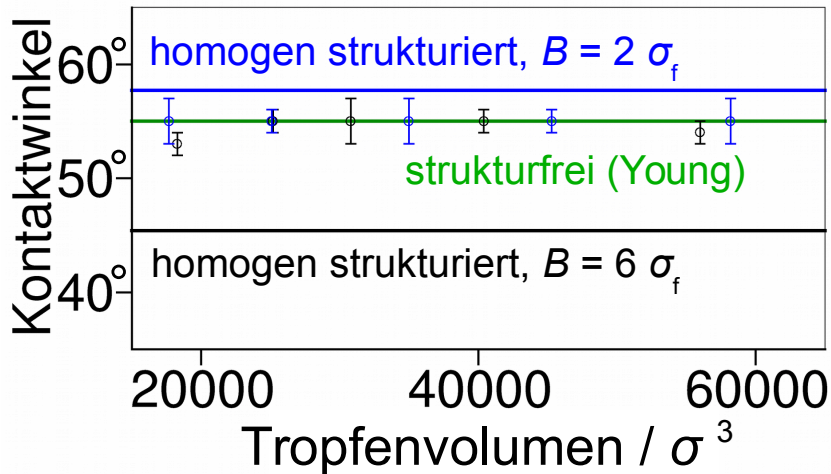
Strukturfreier Anteil: $\varphi = 0.5$

Cassie-Modell: $\theta = 38^\circ$



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 $B = 2 \sigma_f$.

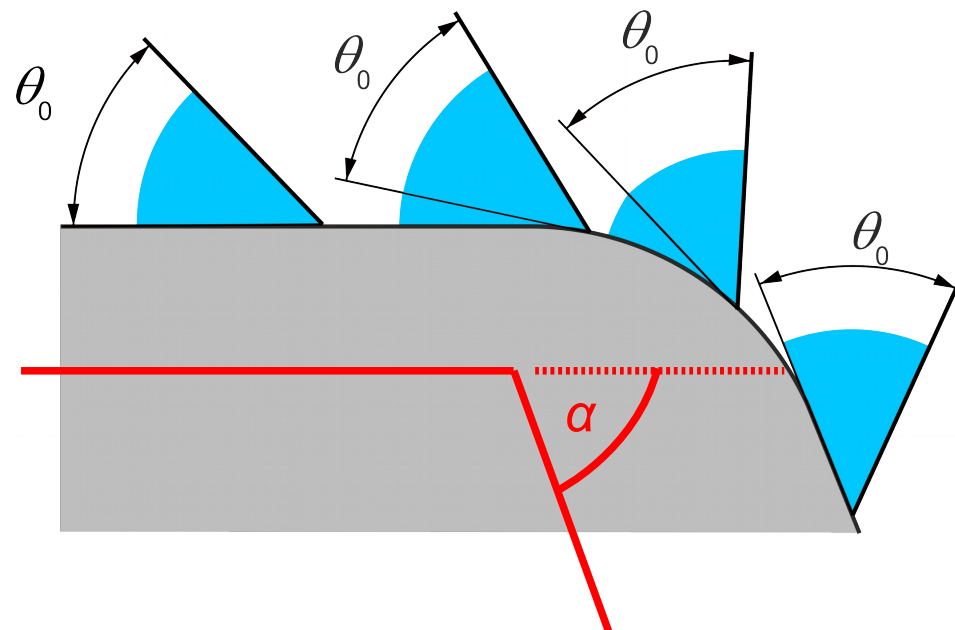
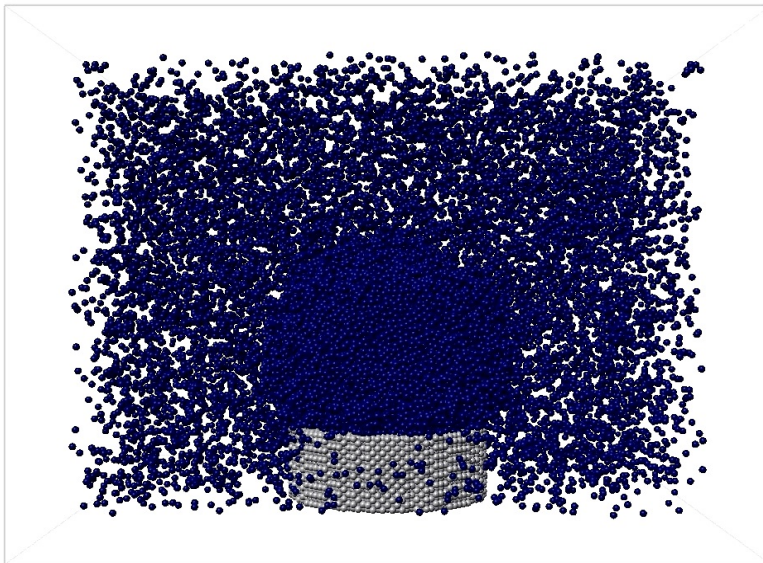




Kontaktlinienhaftung und Überlaufen

Gibbs'sche Ungleichung:

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

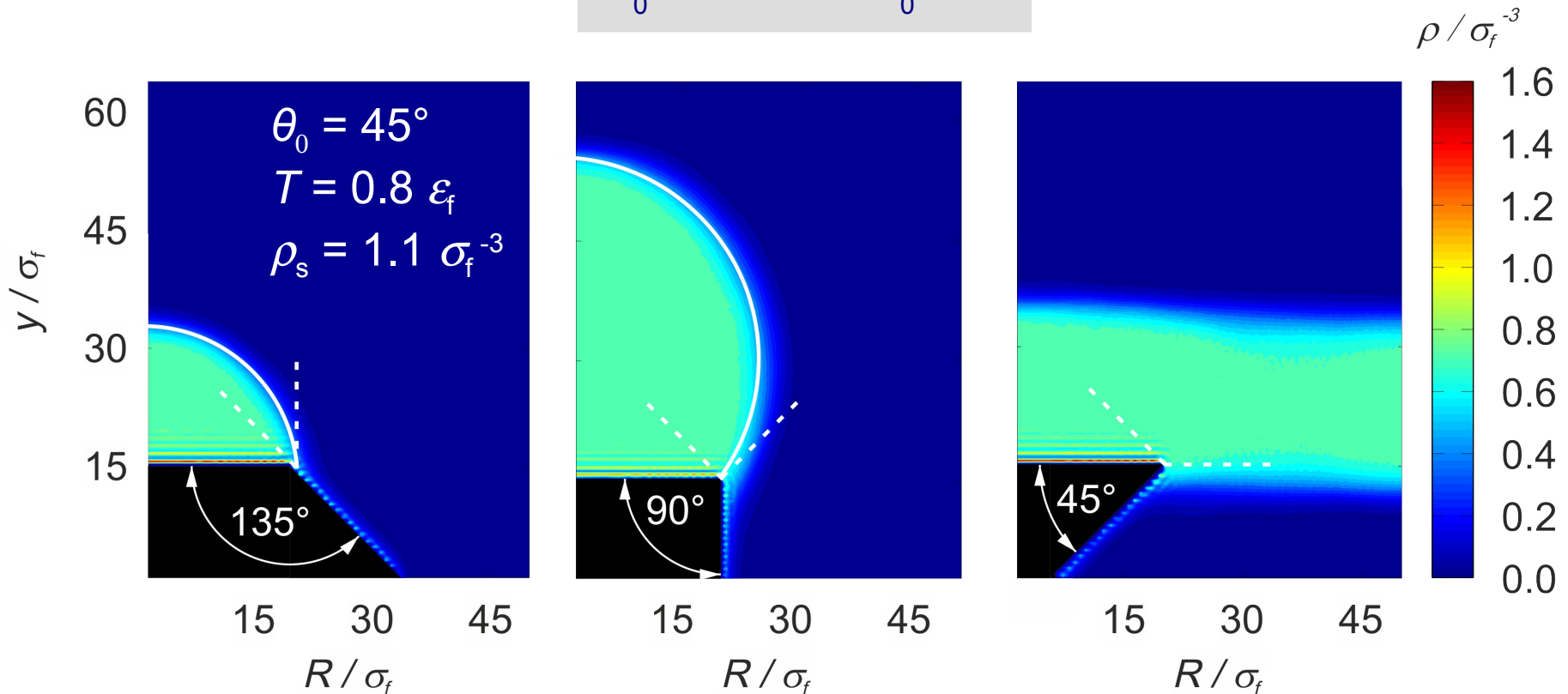




Der epitaxiale Cassie-Zustand

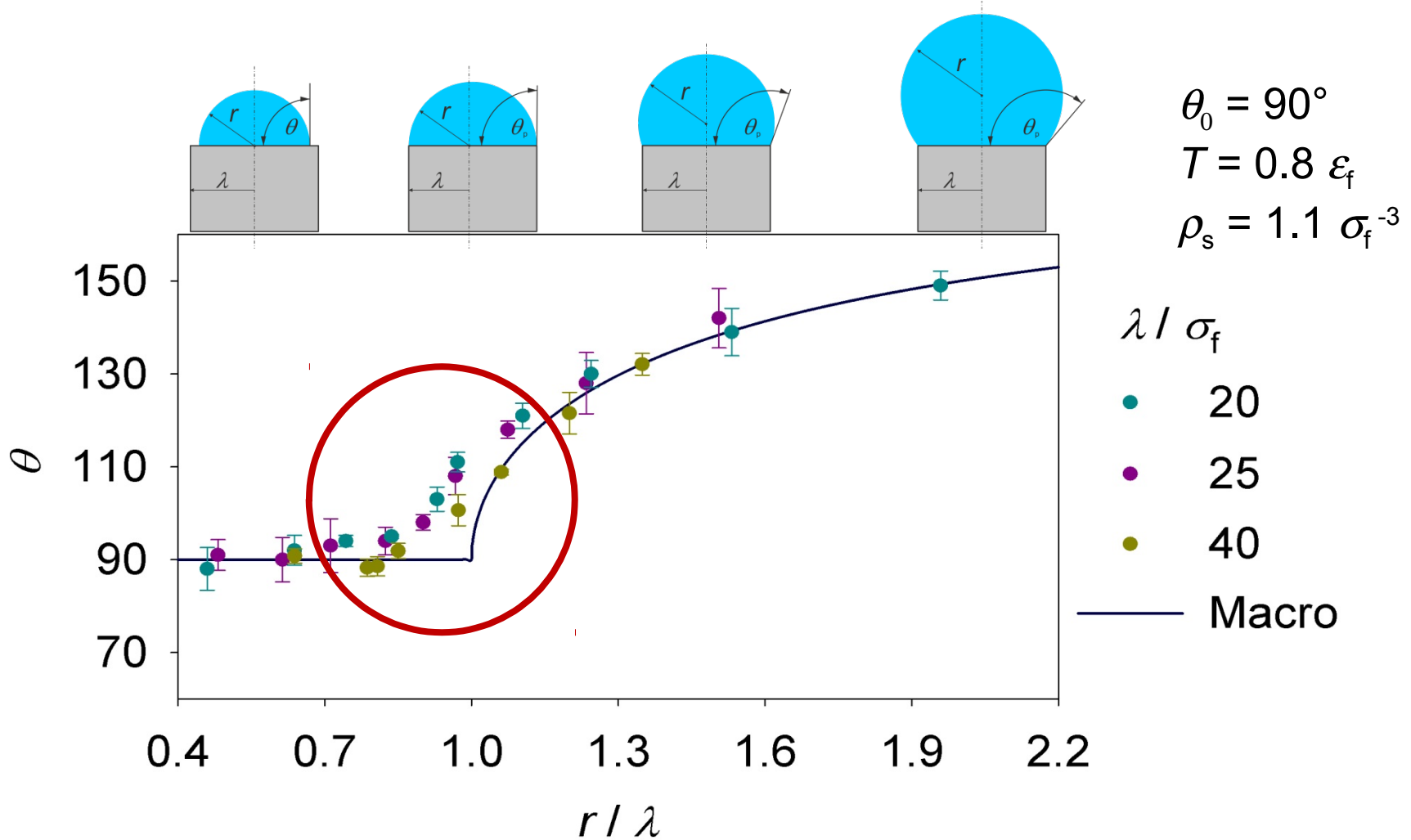
Gibbs'sche Ungleichung:

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





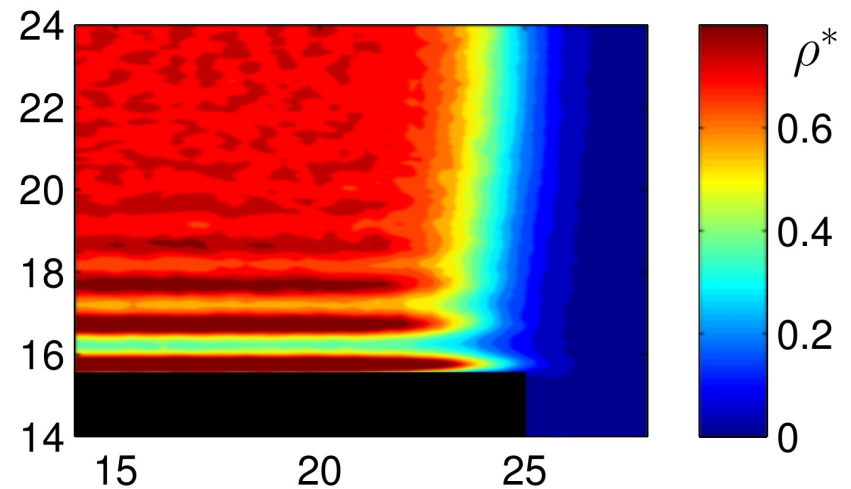
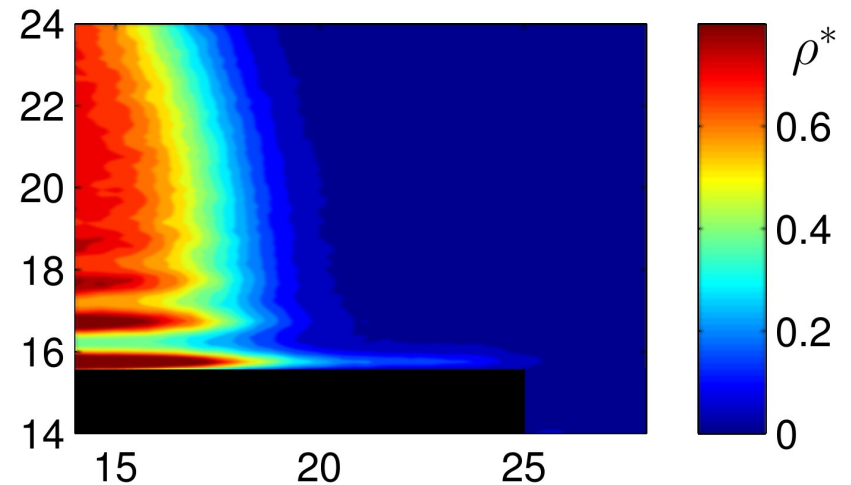
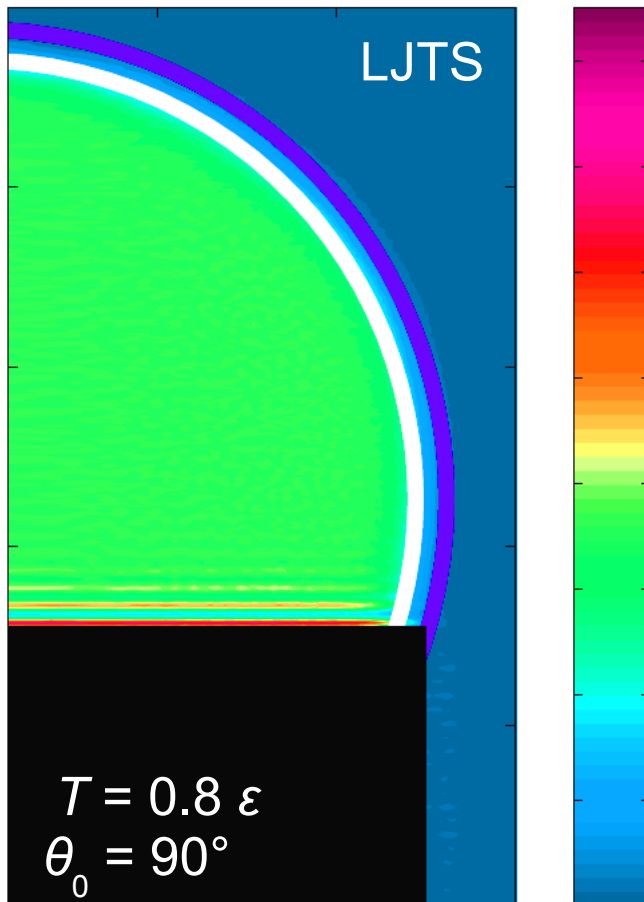
Der epitaxiale Cassie-Zustand





Position der haftenden Kontaktlinie

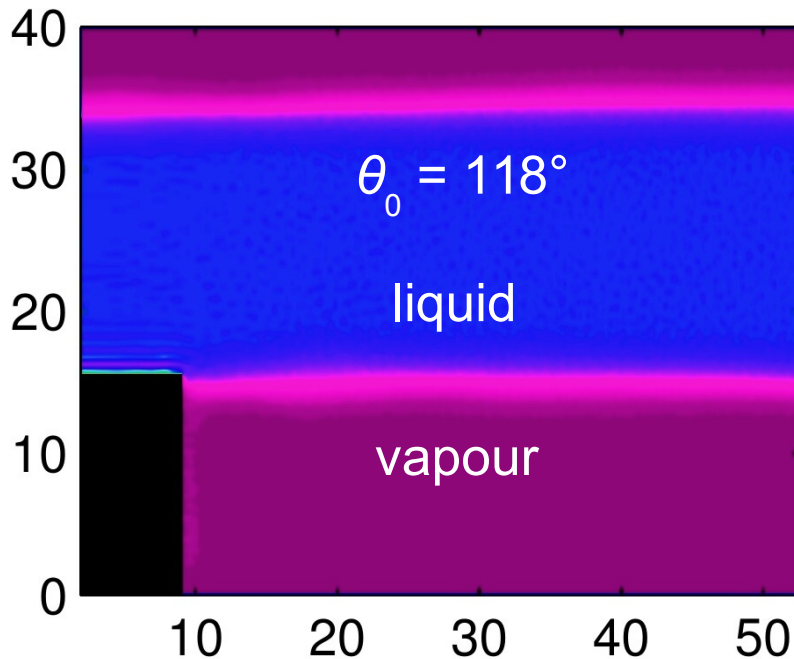
epitaxialer Cassie-Zustand



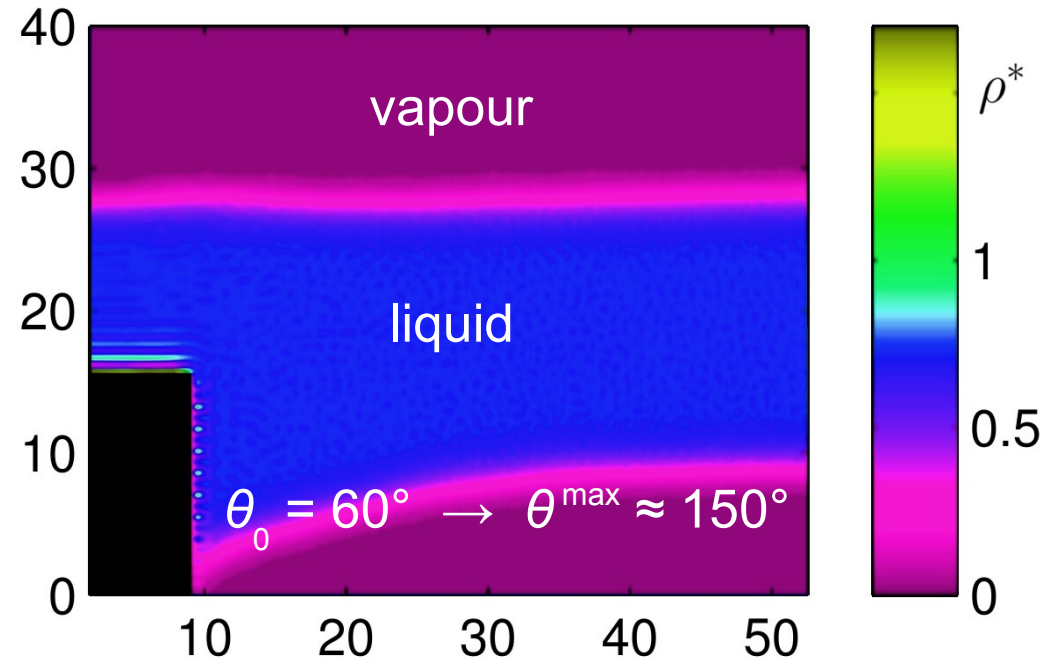


Sprung der Kontaktlinie

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



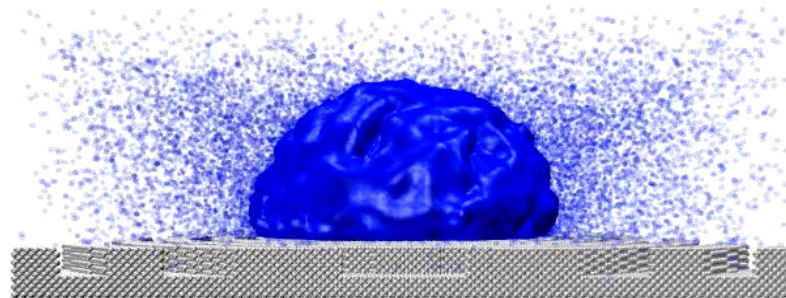
$$\theta^{\max} < 180^\circ$$



Simulationsergebnisse stimmen mit der gibbs'schen Ungleichung überein.



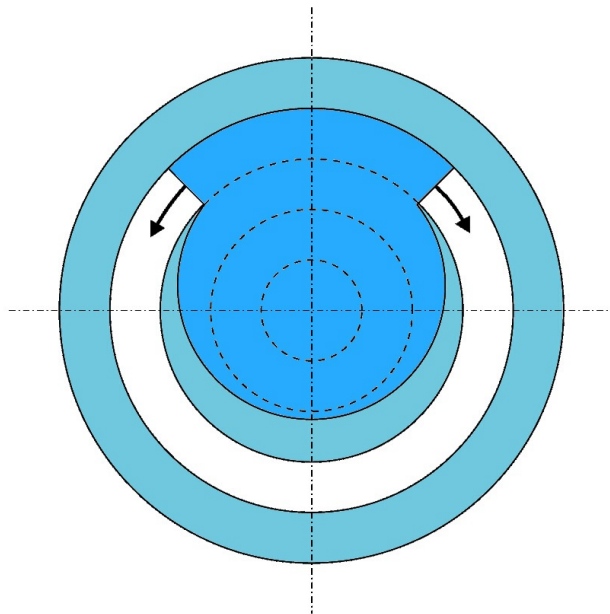
Kontaktlinienbewegung durch Nukleation





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.

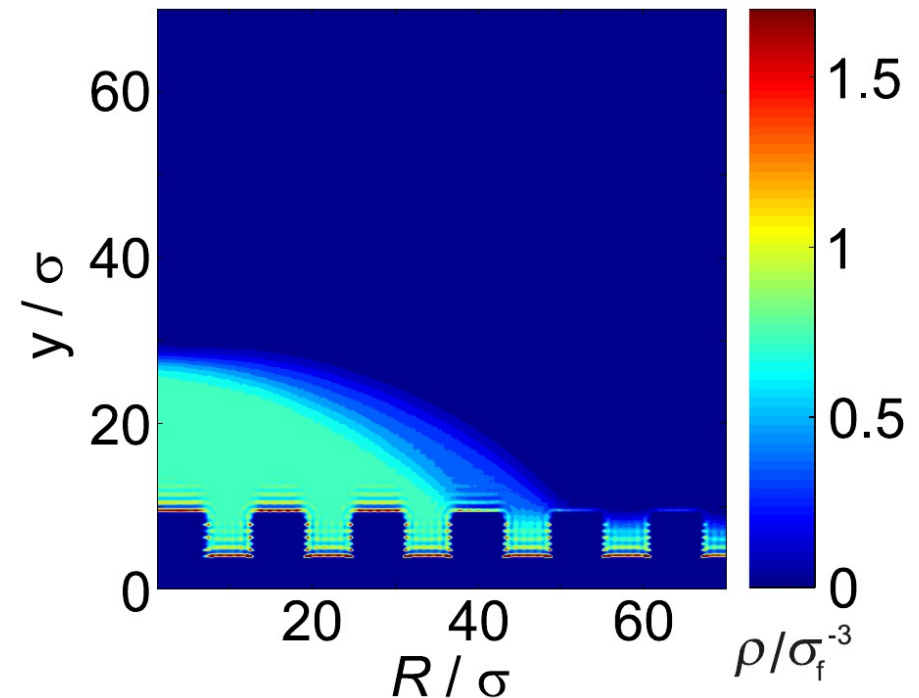
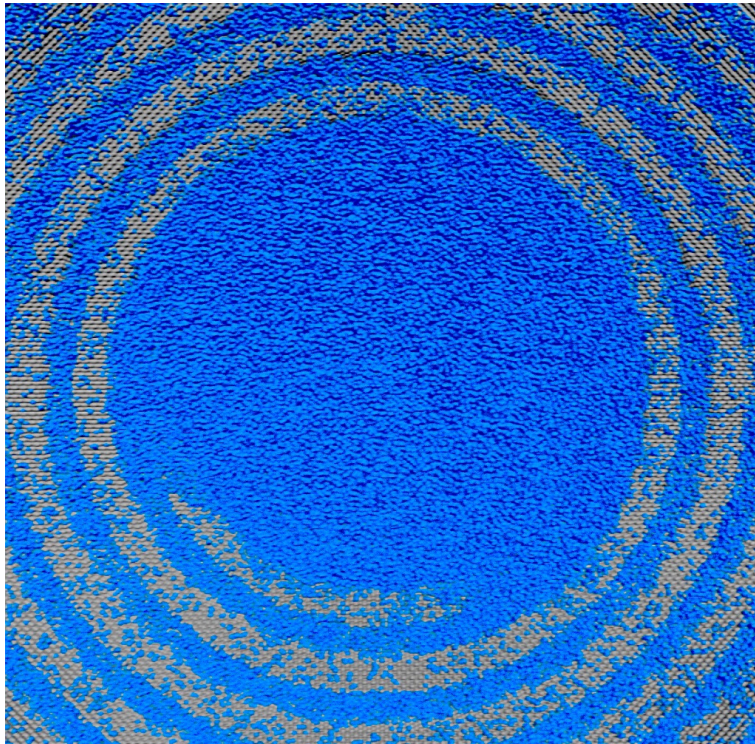
Für eine radialsymmetrische Ausbreitung des Tropfens durch einen Sprung der Kontaktlinie wäre eine höhere freie Energiebarriere zu überwinden.¹

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



Asymmetrische Tropfenkontur

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

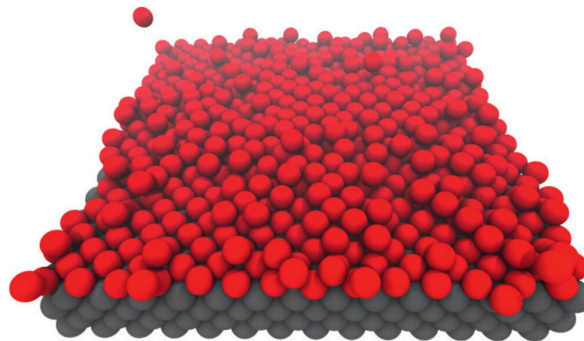
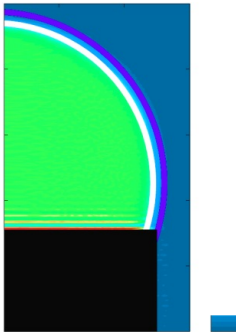




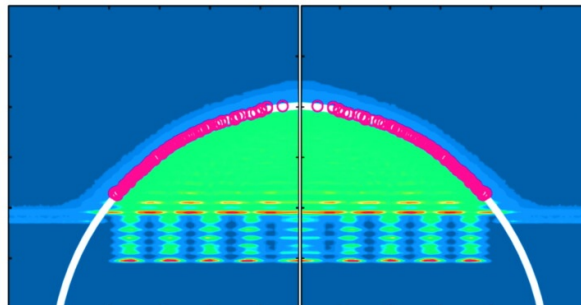
Einordnung und Ausblick



SFB 926
Bauteiloberflächen

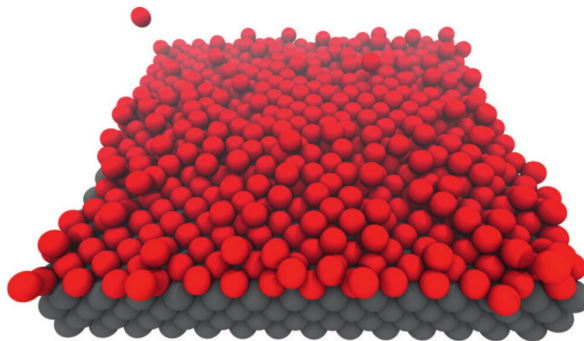
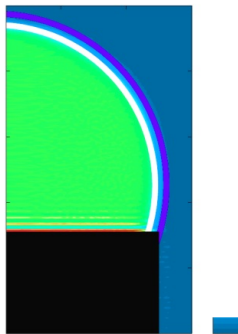


lokale Dichte des Fluids

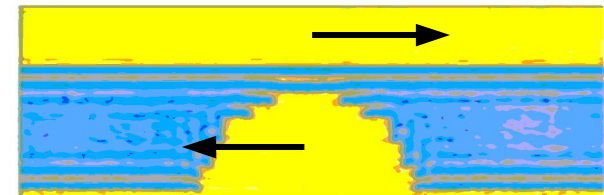
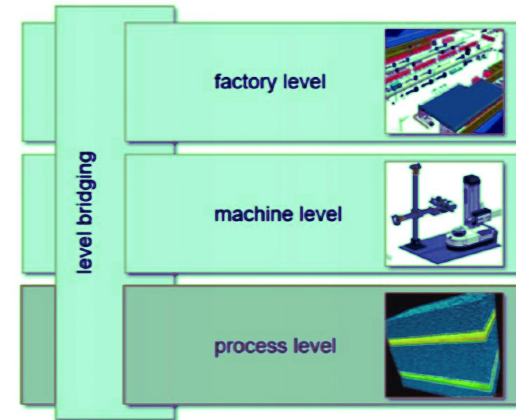
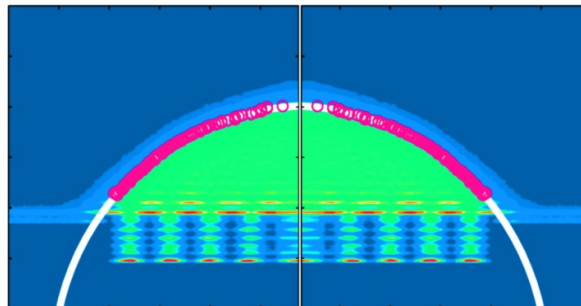




Einordnung und Ausblick

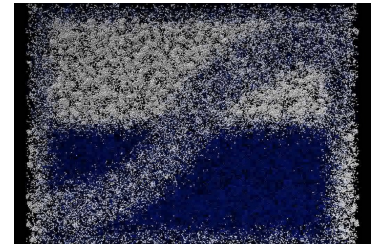


lokale Dichte des Fluids



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).