

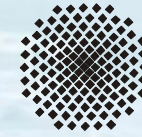
Molekulare Simulation von Strömungen und mehrphasigen realen Fluiden

Martin Horsch

3. Mai 2007



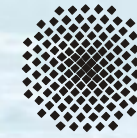
Institut für Technische Thermodynamik
und Thermische Verfahrenstechnik
Universität Stuttgart



Gliederung

Molekulardynamische Simulation von:

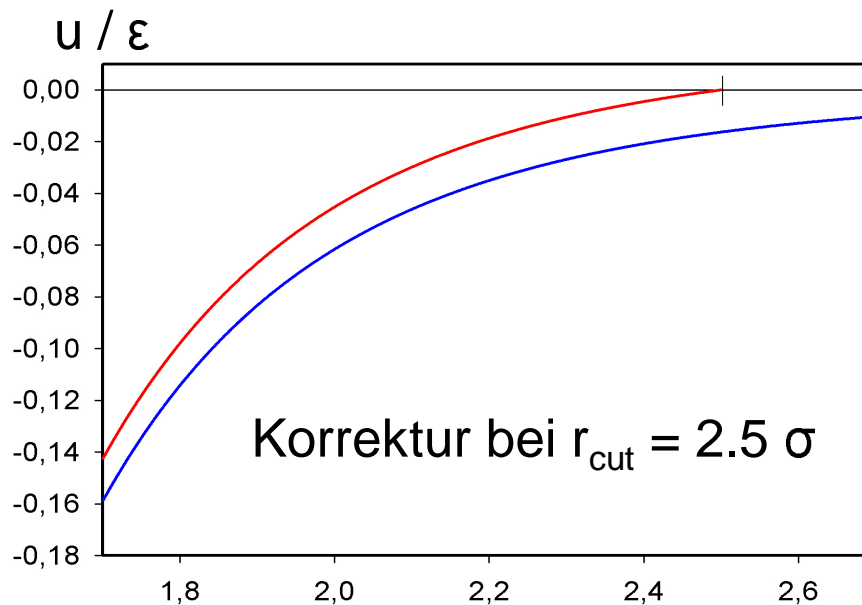
- Strömungen durch ebene Kanäle mit zylindrischen Kavitäten
- Sphärischen Dampf-Flüssigkeits-Phasengrenzen im Gleichgewicht
- Homogener Nukleation übersättigter Gase



MD-Simulation einfacher Fluidmodelle

Aufbau der molekularen Modelle:

- Lennard-Jones-Potential $u_{LJ}(r) = 4\epsilon \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$
- aufgesetzte Punktpolaritäten
- hier auch abgeschnittene Potentiale $\tilde{u}(r) = u_{LJ}(r) - u_{LJ}(r_{cut})$



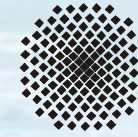
Anwendung auf reale Fluide

Methan: sphärisch, unpolar

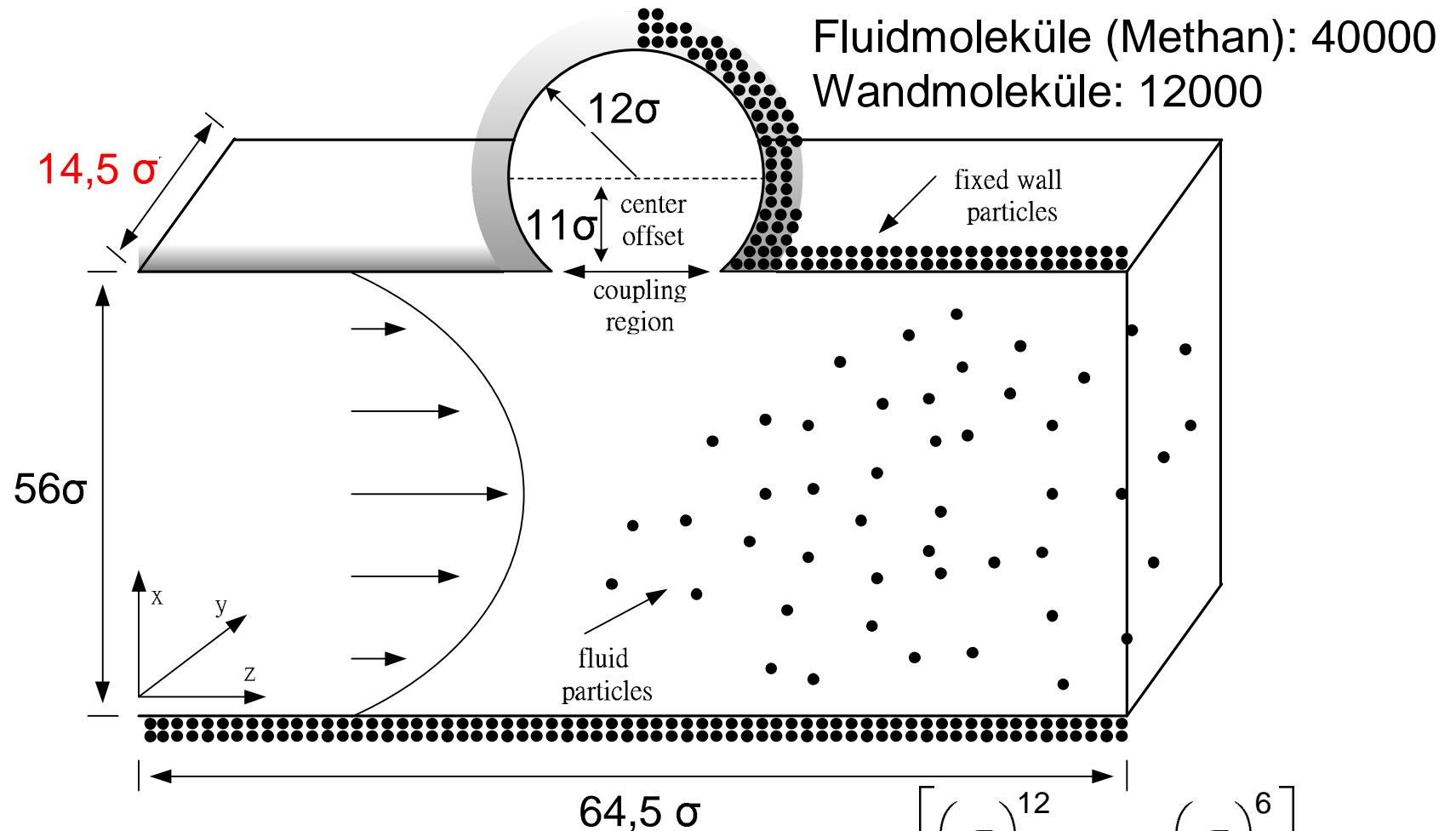
Ethan: elongiert, leicht quadrupolar

CO₂: elongiert, quadrupolar

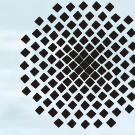
r / σ



Strömung durch eine spezielle Geometrie



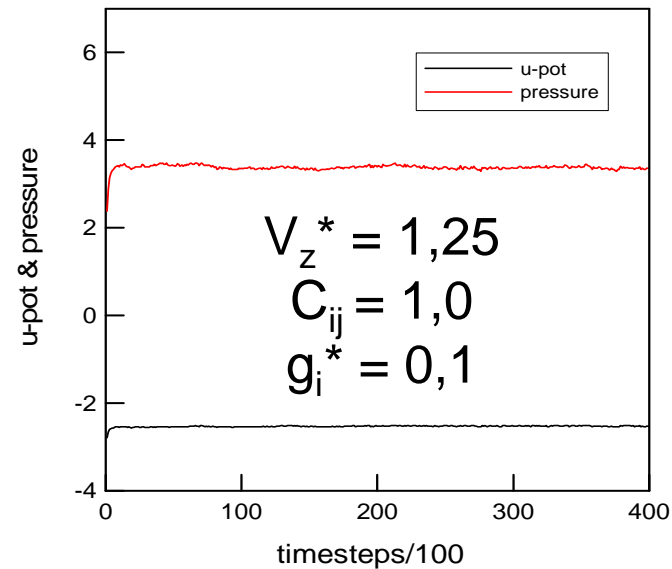
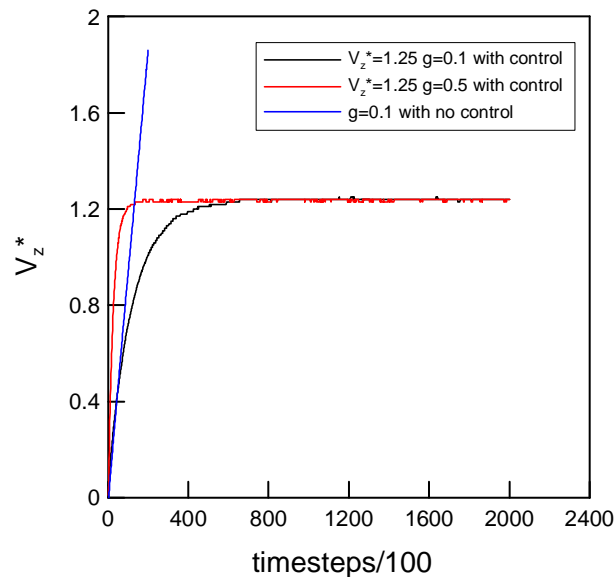
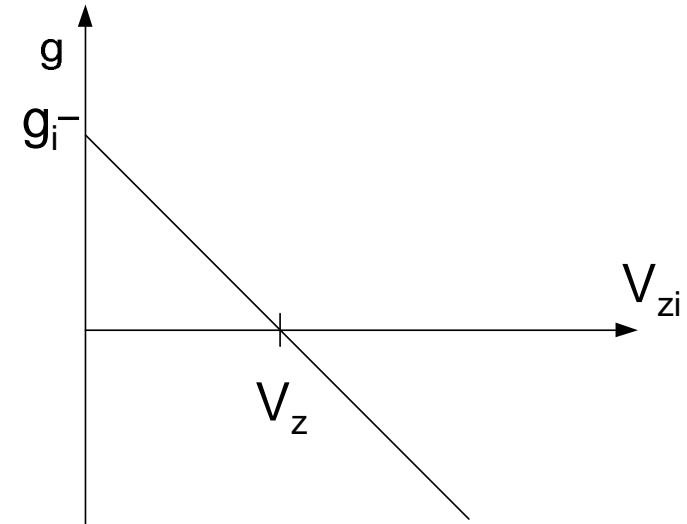
Fluid-Wand-Wechselwirkung:
$$u(r_{ij}) = 4\epsilon \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - C_{ij} \cdot \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

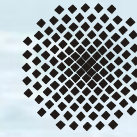


Regelung der Strömungssimulation

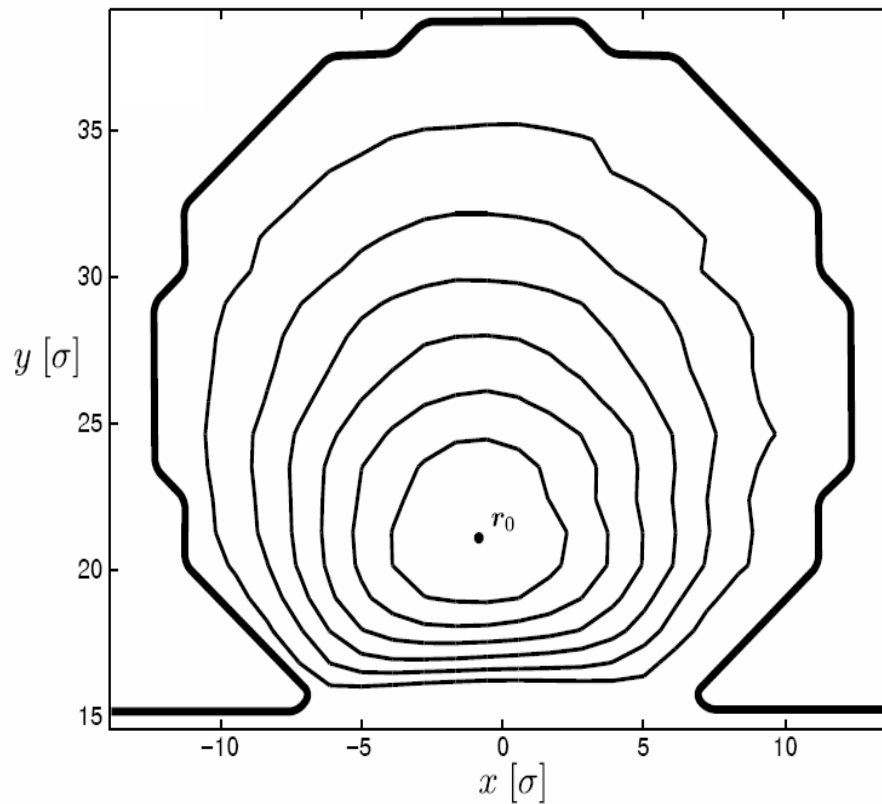
Beschleunigung in z-Richtung:

- aktuelle Geschwindigkeit v_{zi}
- Zielgeschwindigkeit v_z
- Beschleunigung $g \sim (v_z - v_{zi})$



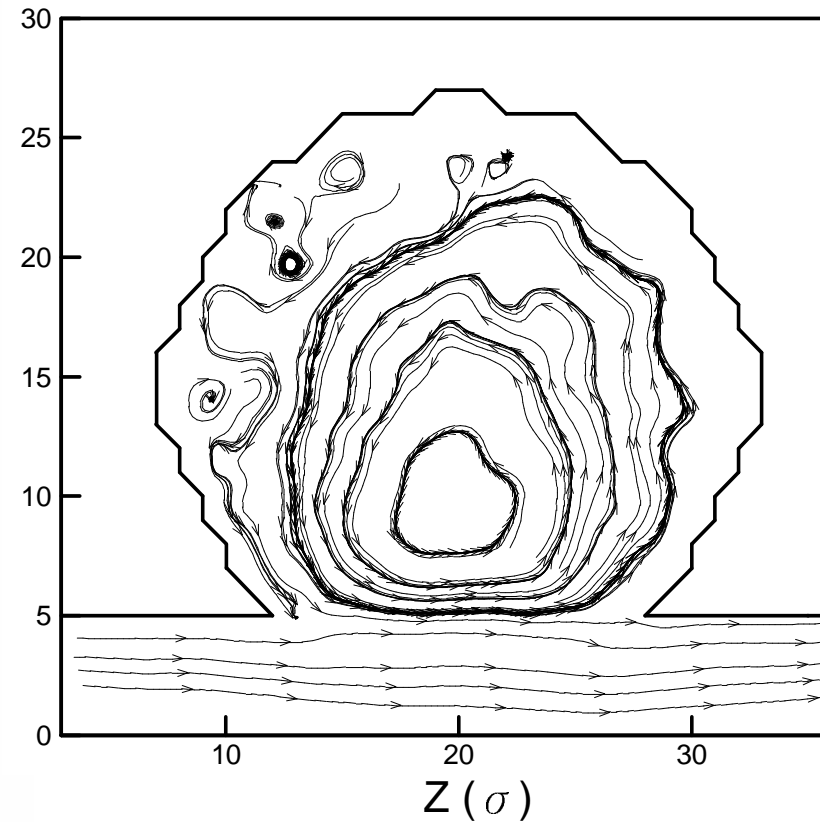


Vergleich 2D vs. 3D



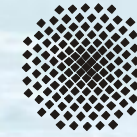
$$v_z^* = 0,82; C = 0,5; g^* = 0,025$$

in zwei Dimensionen nach
Oliver et al. (2006)

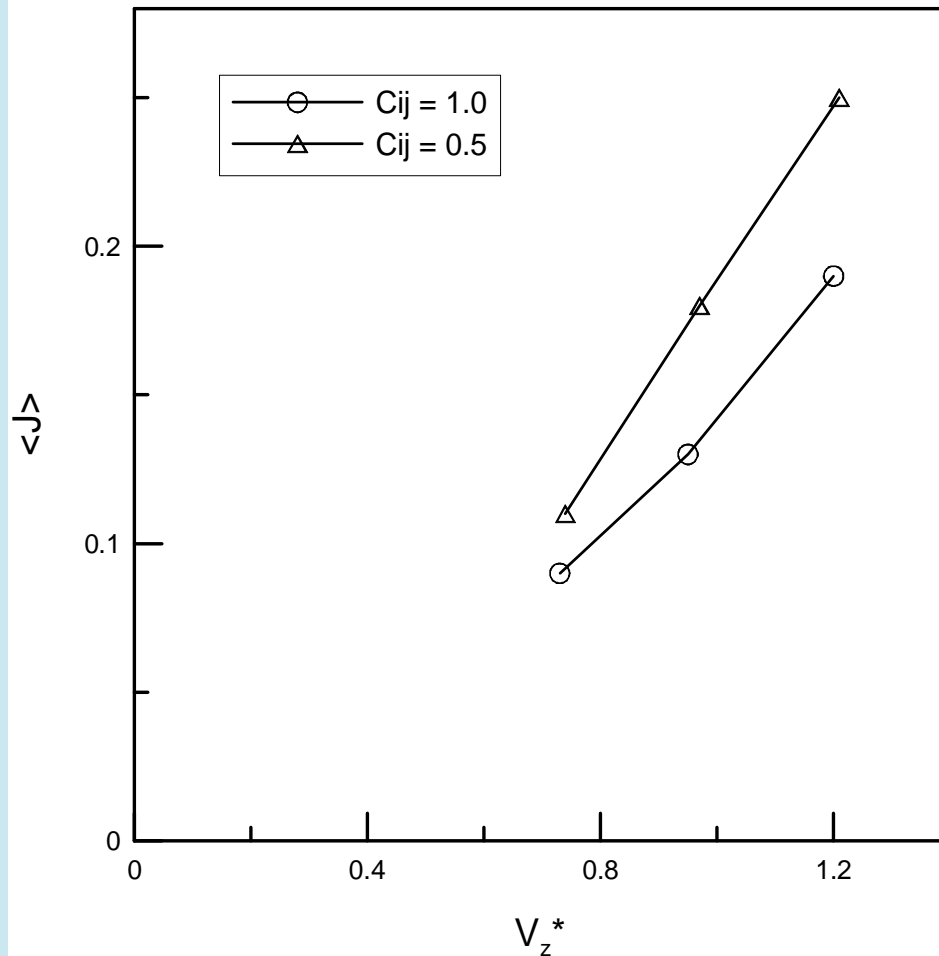


$$v_z^* = 0,8; C = 0,5; g_i^* = 0,1$$

in drei Dimensionen



Rotation in der Kavität



Mittlerer Drehimpuls:

$$\langle J \rangle = \frac{1}{N} \left| \sum_{i=1}^N (\vec{r}_i - \vec{r}_{\text{zentrum}}) \times \vec{p}_i \right|$$

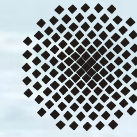
Für Argon:

$$v = v^* \cdot 169 \text{ m/s}$$

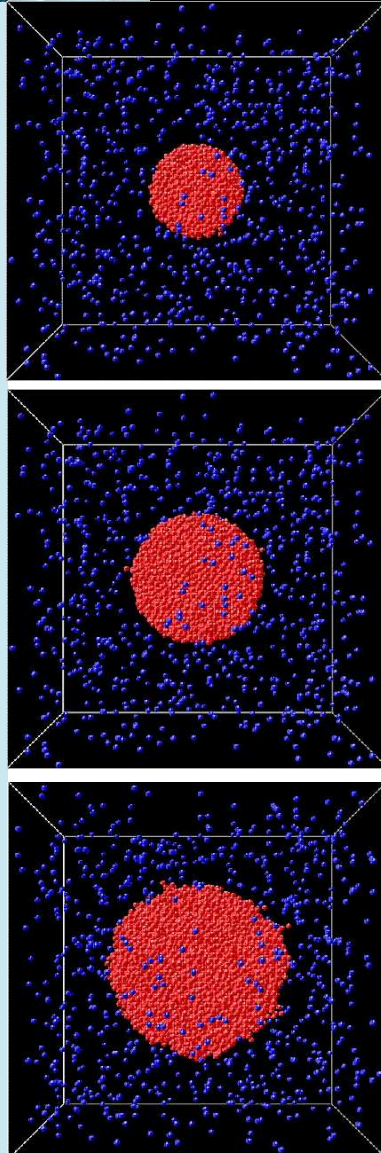
Für Methan:

$$v = v^* \cdot 301 \text{ m/s}$$

Sehr hohe Geschwindigkeiten
in z-Richtung sind erforderlich.

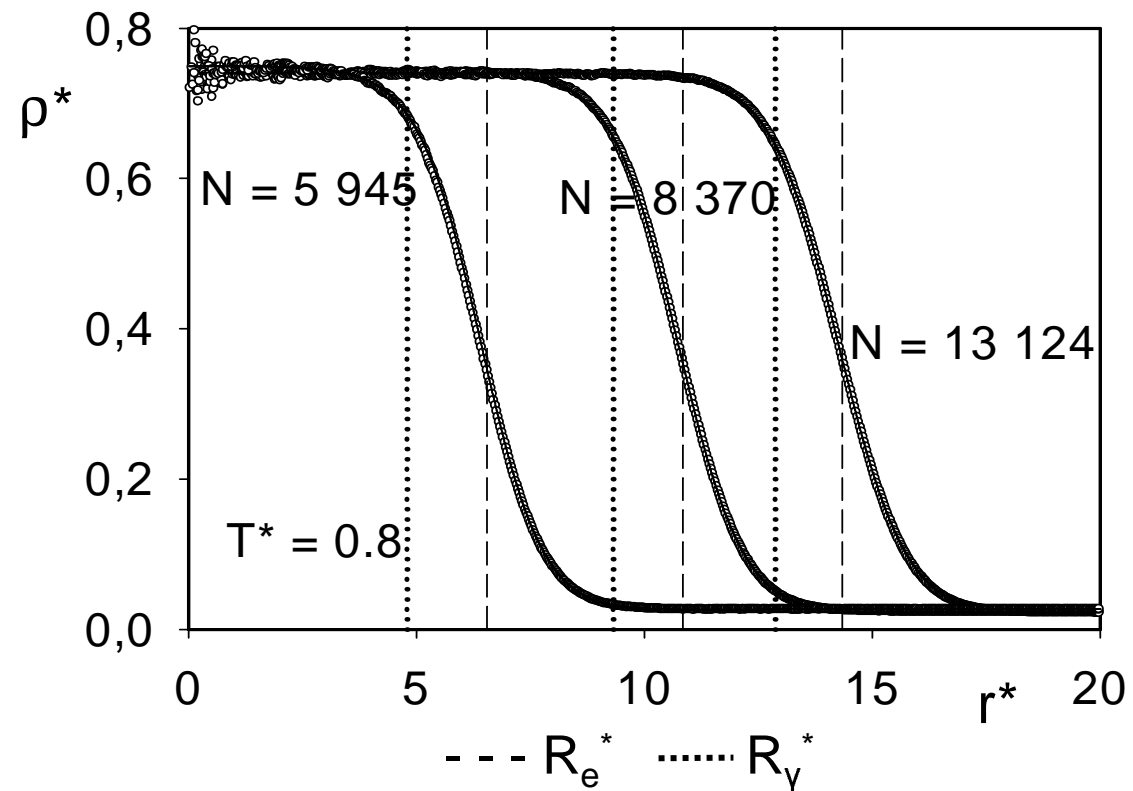


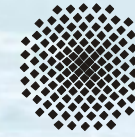
Sphärische Phasengrenzflächen im Gleichgewicht



Laplacescher Radius $R_\gamma = 2\gamma / \Delta p$

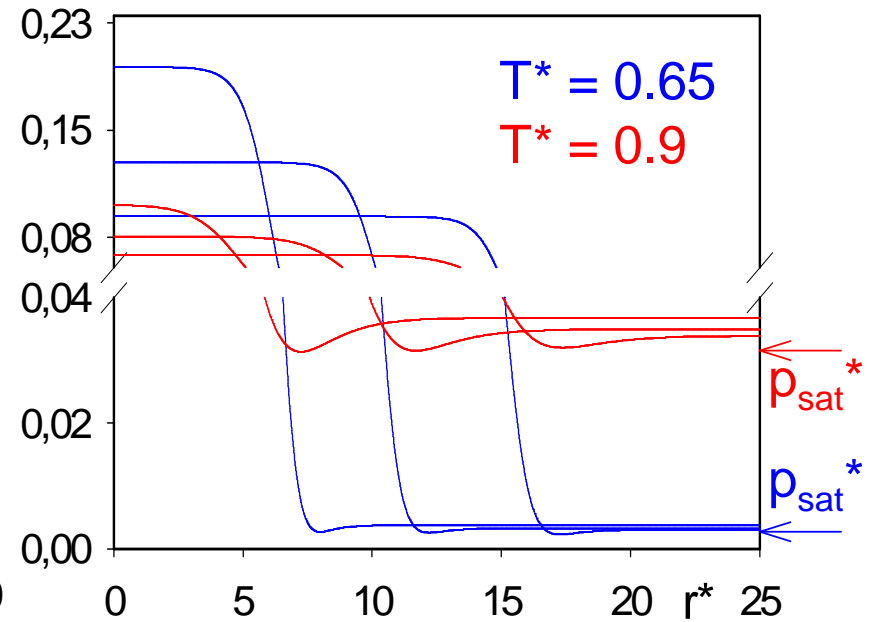
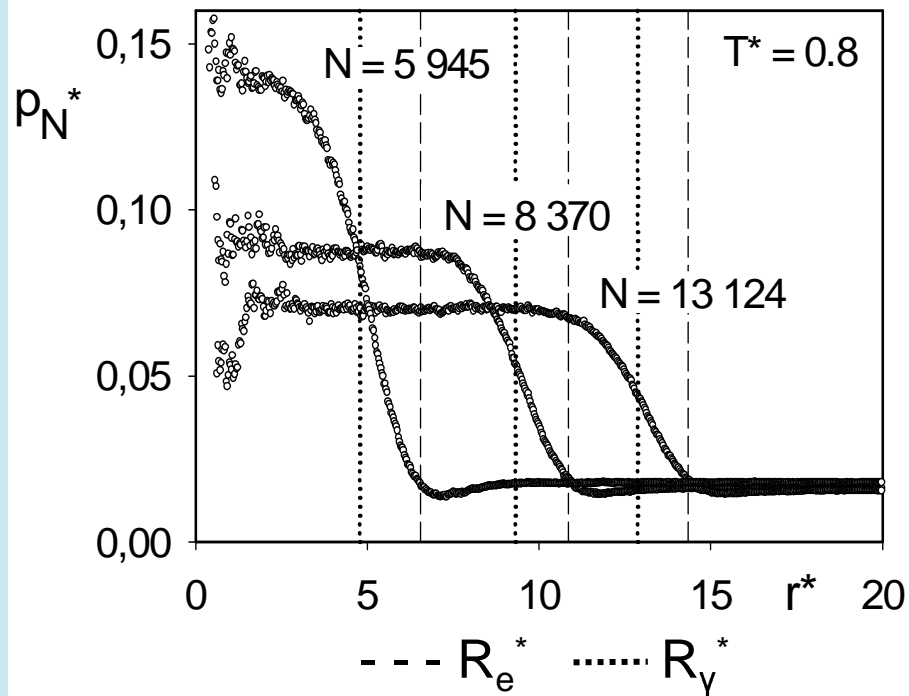
Gibbsscher Absorptionsradius $R_e = \sqrt[3]{\frac{\int r^3 \rho dr}{\int \rho dr}}$

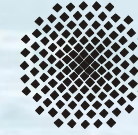




Normaldruckprofil

$$p_N^*(r^*) = \frac{1}{2} \cdot (p_l^* + p_v^*) - \frac{1}{2} \cdot (p_l^* + p_0^*) \tanh\left(\frac{2}{D_l^*} (r^* - r_l^*)\right) + \frac{1}{2} \cdot (p_v^* - p_0^*) \tanh\left(\frac{2}{D_v^*} (r^* - r_v^*)\right)$$

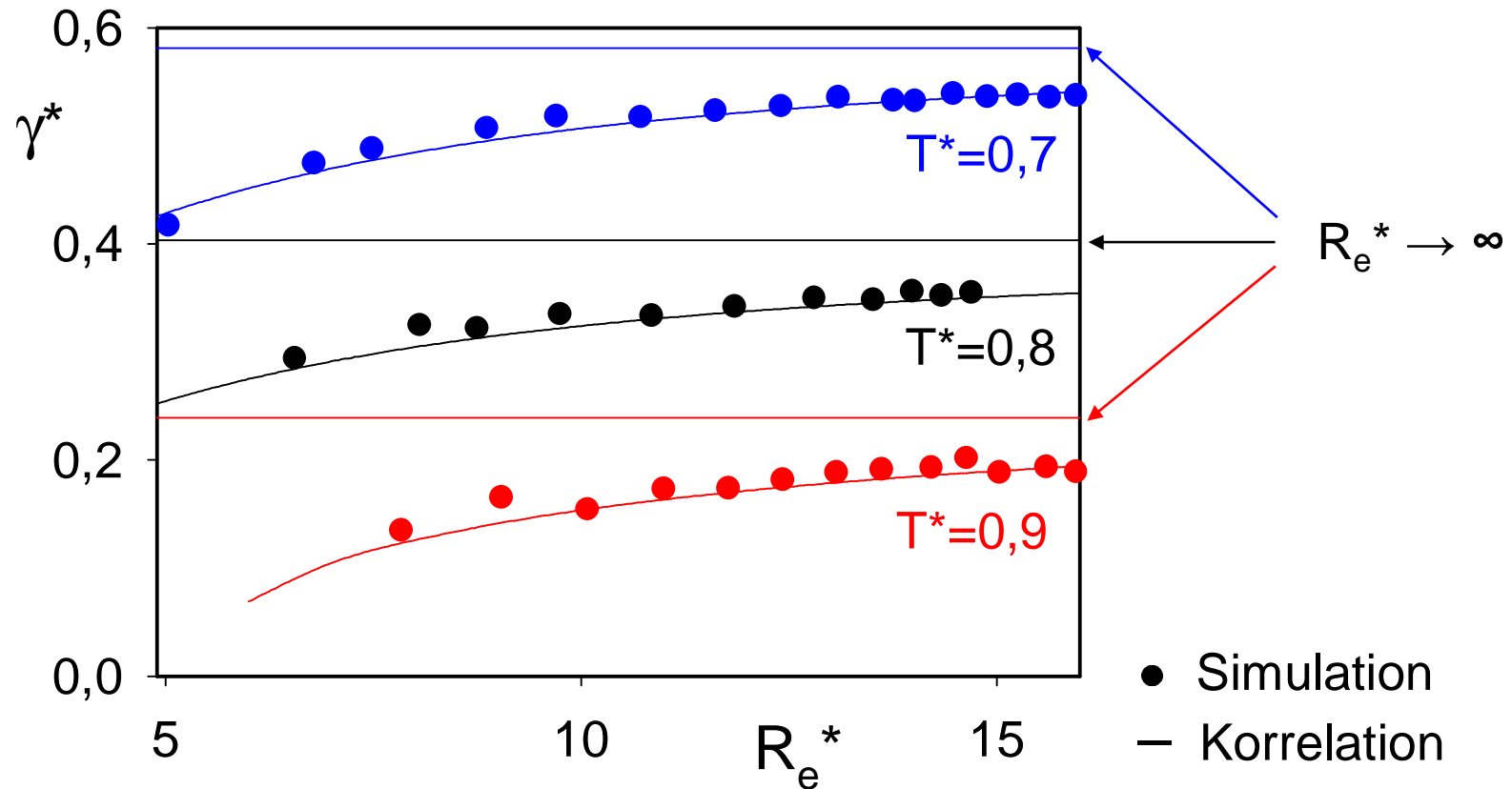


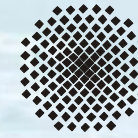


Oberflächenspannung

Berechnung der Oberflächenspannung aus dem Normaldruckprofil:

$$\gamma^{*3} = -\frac{1}{8} (p_i^* - p_v^*)^2 \int_0^\infty r^{*3} \frac{dp_N^*(r^*)}{dr^*} dr^*$$





Oberflächenenergie

Theorie – Tropfen der Größe i

$$\Delta G_i^{\text{liq}} = i \left(\mu_{\text{liq}}^{\text{bulk}} - \mu_{\text{vap}} \right) + \gamma_{\text{planar}} \kappa(i) \cdot \sqrt[3]{\pi} \left(\frac{6i}{\rho_{\text{liq}}} \right)^{\frac{2}{3}}$$

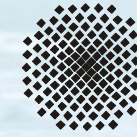
«klassisch» $\kappa(i) = 1$

Laaksonen et al. $\kappa(i) = 1 + \alpha_1 i^{-1/3} + \alpha_2 i^{-2/3}$ für $\alpha_{1,2}(T)$

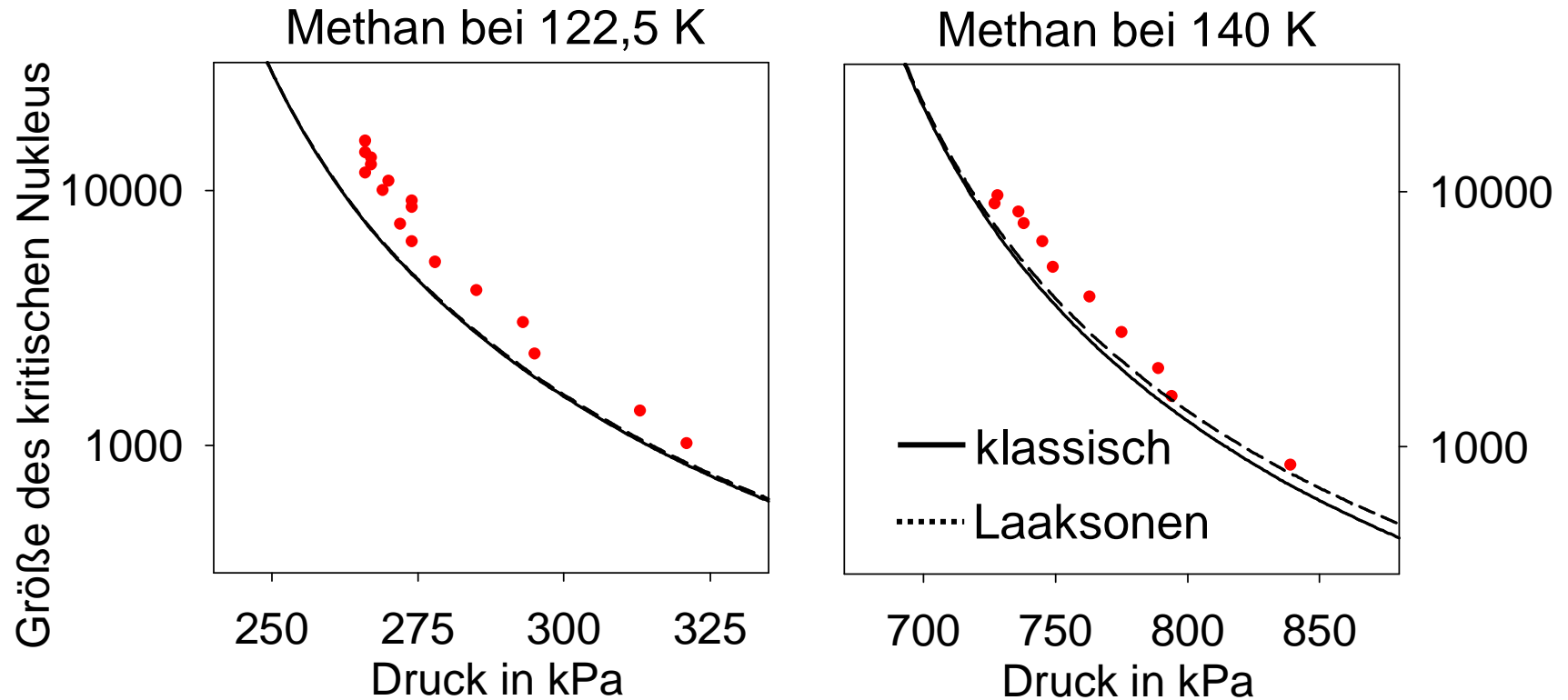
Auswertung der Gleichgewichtssimulationen

Kritischer Nukleus: Verdampfung und Kondensation im Gleichgewicht

$$\mu_{\text{liq}} - \mu_{\text{vap}} = \frac{dG_N^{\text{liq}}}{dN} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \Delta G_i^{\text{liq}} \text{ ist maximal}$$



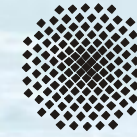
Größe des kritischen Nukleus



Nukleationsrate: Zahl entstehender stabiler Tropfen / (Volumen · Zeit)

$$J = \sqrt{8kT(i^* + 1)/(\pi i^* m)} \cdot \pi(3/4\pi\rho_{\text{liq}})^{2/3} (\sqrt[3]{i^*} + 1)^2 \cdot Z\Theta \cdot \rho_{\text{vap}}^2 e^{-\Delta G^*/kT}$$

mit kritischem Nukleus der Größe i^* und der freien Bildungsenthalpie ΔG^*



MD-Nukleationssimulation im NVT-Ensemble

Nukleationsrate

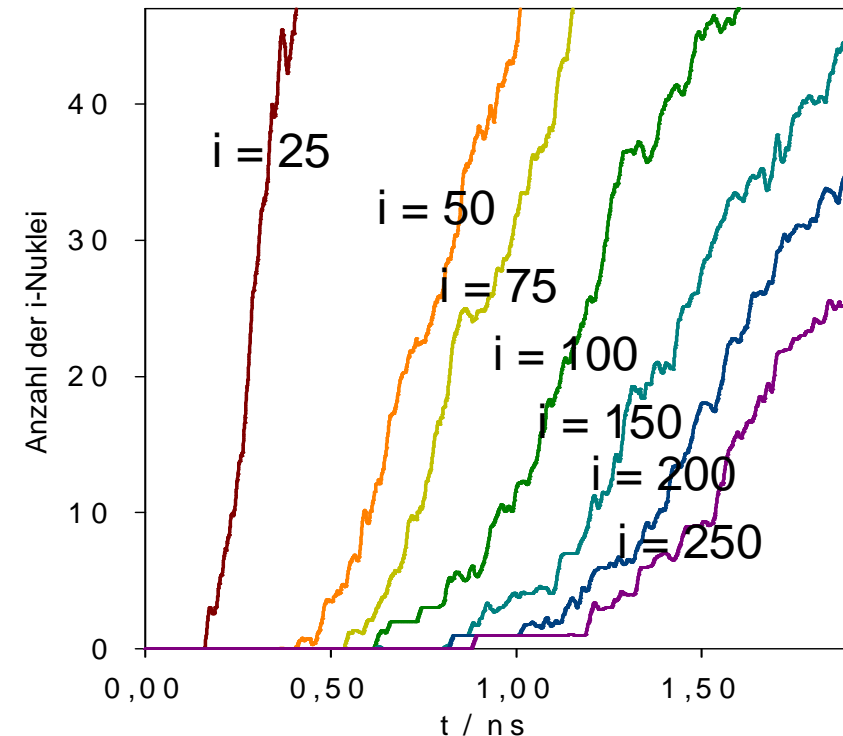
$$J = \lim_{i,t,V \rightarrow \infty} \sum_{j \geq i} \frac{d\rho_j}{dt}$$

bei konstantem Druck

Näherung

$$J \approx J(i) = \lim_{V \rightarrow \infty} \max_{t > t_0} \sum_{j \geq i} \frac{d\rho_j}{dt}$$

für Nuklei mindestens der
kritischen Größe



#Nuklei / (Volumen V x Zeit Δt) = Nukleationsrate J

(> 1) / ($10^{-21} \text{ m}^3 \times 10^{-9} \text{ s}$) > $10^{30} / \text{m}^3\text{s}$

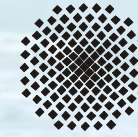
molekulare Simulation

J über $10^{30} / \text{m}^3\text{s}$



Experiment

J bis zu $10^{17} / \text{m}^3\text{s}$



Clusterkriterium

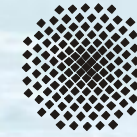
Energetisches Paarkriterium nach Hill (1955):

$$\tilde{u}(r_{ij}) + \frac{mv_{\text{rel}}^2}{2} < 0$$

Geometrisches Paarkriterium nach Stillinger (1963): $r_{ij} < \frac{3\sigma}{2}$

Hybrides Clusterkriterium (Bernreuther und Kible):

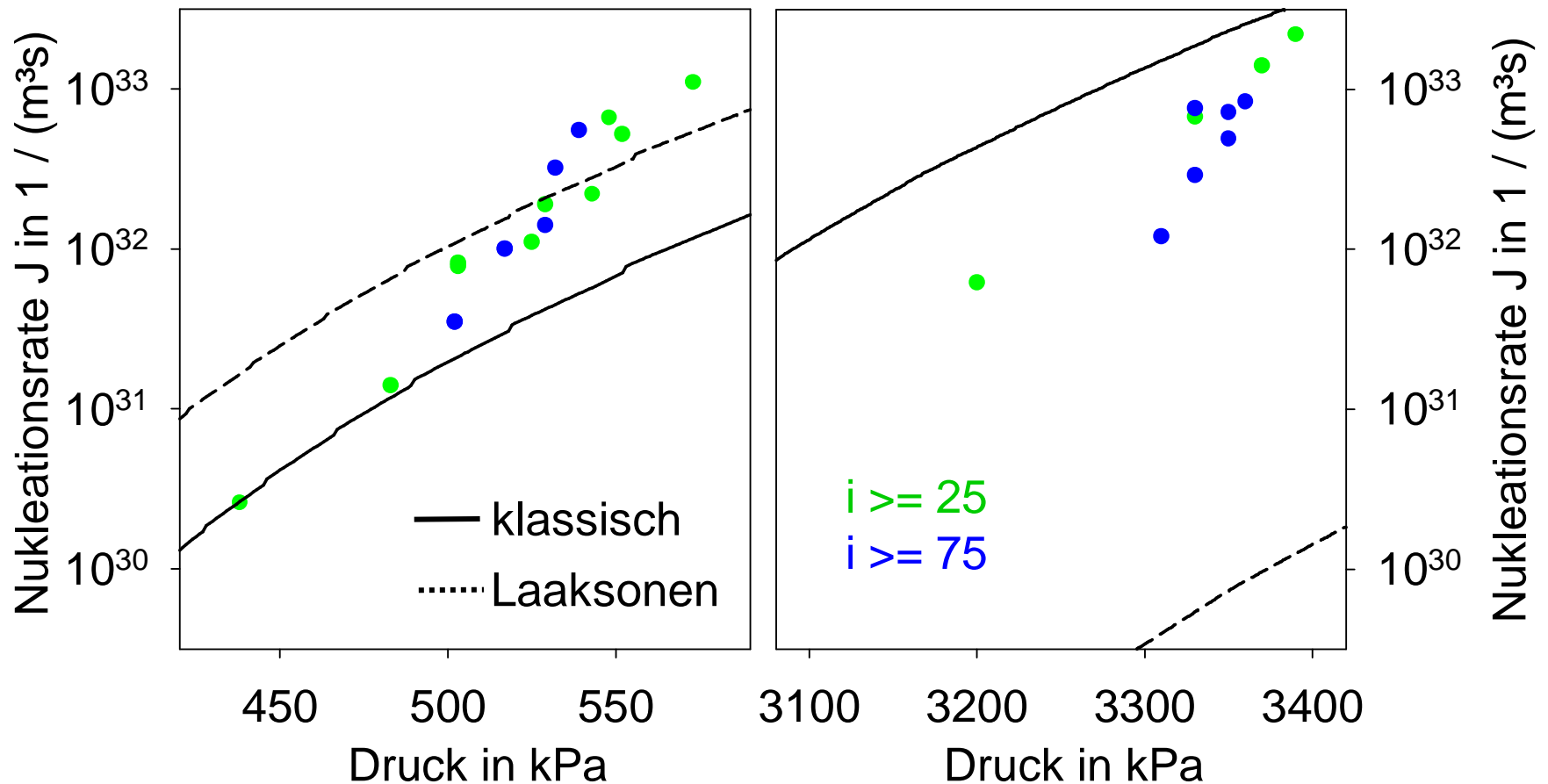
- Teilchen i ist flüssig gdw. $\sum_j \tilde{u}(r_{ij}) + mv_i^2 < 0$
- flüssige Teilchen i, j sind verbunden gdw. $r_{ij} < \frac{3\sigma}{2}$
- bestimme die maximalen zweifach zusammenhängenden Komponenten im Graphen der Verbindungen
- Nuklei ergeben sich durch Eliminierung von Überlappungen

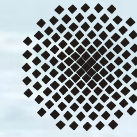


Nukleationsraten für reale Fluide

Ethan bei 176 K

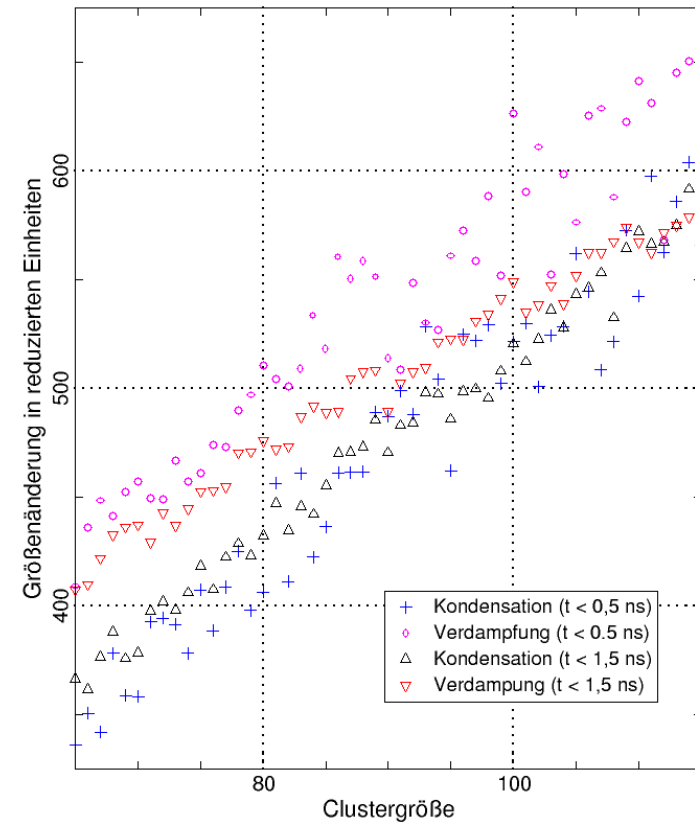
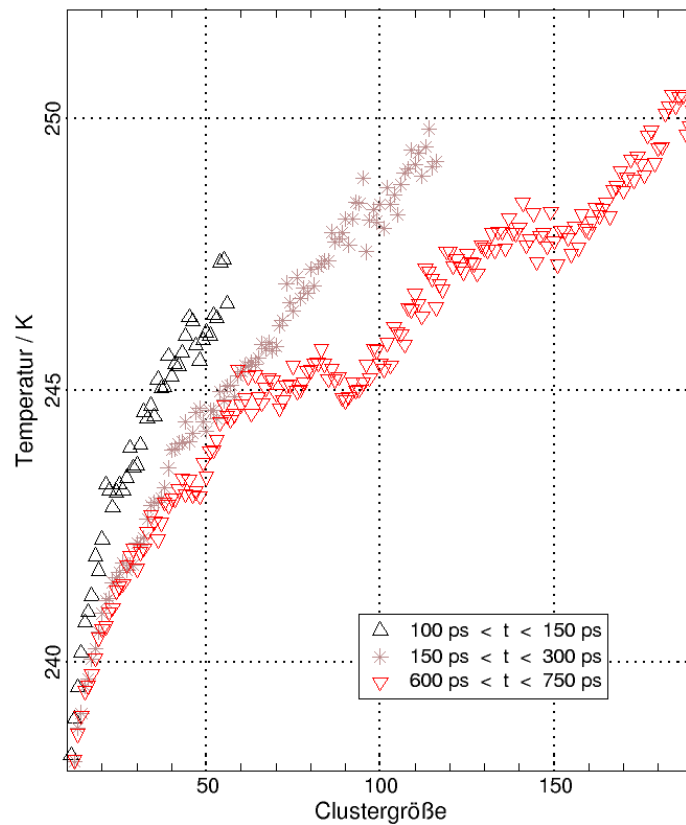
CO₂ bei 253 K



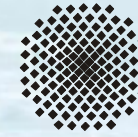


Temperatur und Stabilität der entstehenden Cluster

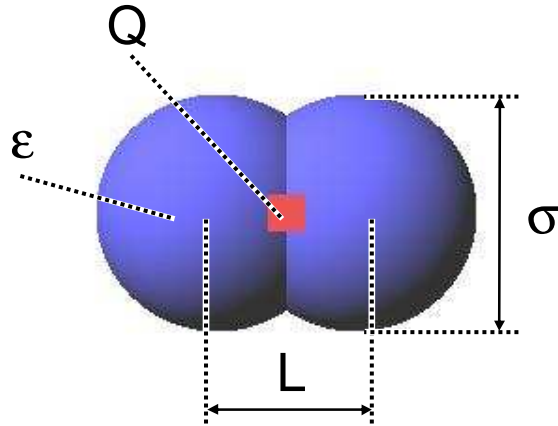
Kondensation von CO₂ bei 253 K und 3,05 mol/l:



Die zunächst gebildeten Nuklei sind deutlich wärmer und instabiler!

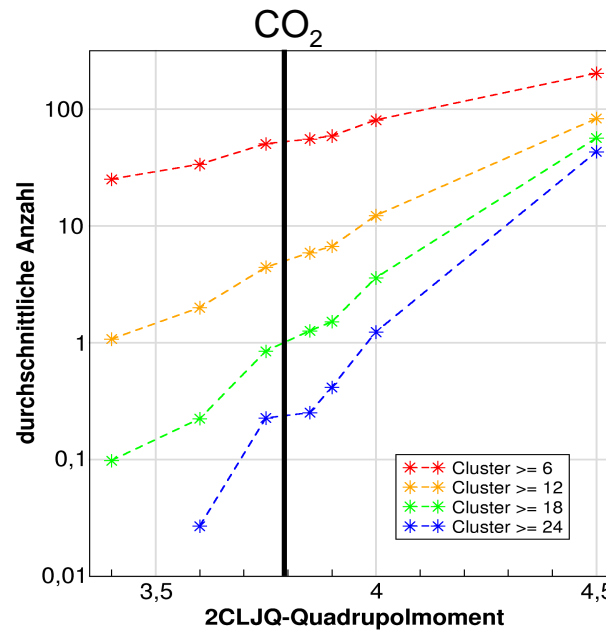


Nukleation des 2CLJQ-Fluids



2CLJQ-Modell für CO₂:

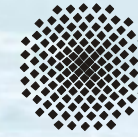
$$\sigma = 2,98 \text{ \AA}; \quad \epsilon = 1,83 \cdot 10^{-21} \text{ J};$$
$$L = 2,42 \text{ \AA}; \quad Q = 3,79 \text{ B}$$



$\rho_i(Q)$ etwa exponentiell

$\Delta G_i^{liq}(Q)$ etwa linear

Variation des Quadrupolmoments ($N = 33.000$) bei 253 K und 2,45 mol/l



Zusammenfassung

- Rotation in nanoskaligen Geometrien erfordert sehr hohe Strömungsgeschwindigkeiten.
- Die MD-Simulation kleiner Systeme im NVT-Ensemble erlaubt die Untersuchung einzelner Tropfen im Gleichgewicht.
- Die Oberflächenspannung eines Tropfens hängt von seiner Größe ab und kann auf 40% der planaren Oberflächenspannung sinken.
- Die Simulation von Kondensationsvorgängen zur Ermittlung der Nukleationsrate erfordert ein geeignetes Clusterkriterium und möglichst große Teilchenzahlen.
- Die Simulationsergebnisse lassen sich mit den Vorhersagen der klassischen Nukleationstheorie vergleichen.