

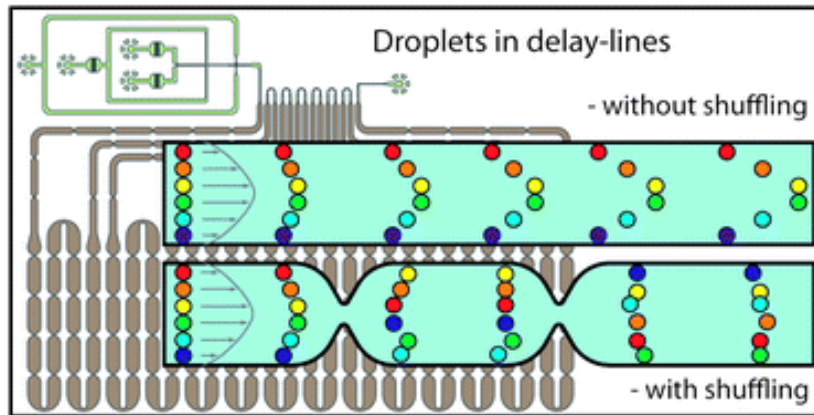
Inauguraldisputation

Molekulare Thermodynamik gekrümmter Grenzflächen von Fluiden

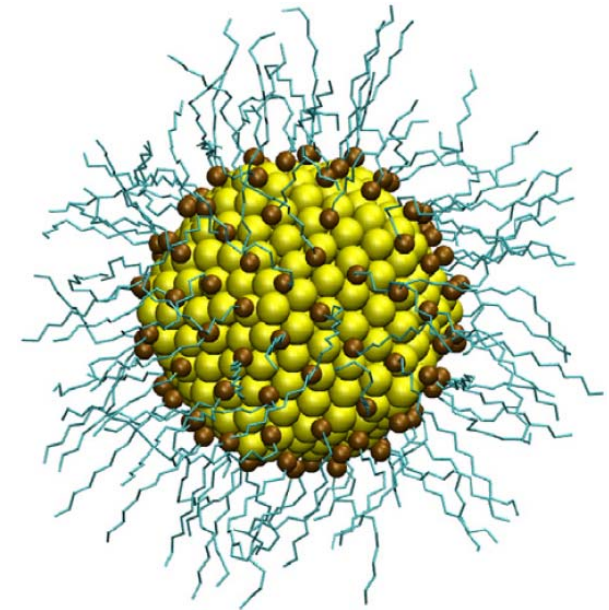
Universität Paderborn, Fakultät für Maschinenbau, 10. September 2010

Martin HORSCH

Nanoskalige Oberflächeneffekte

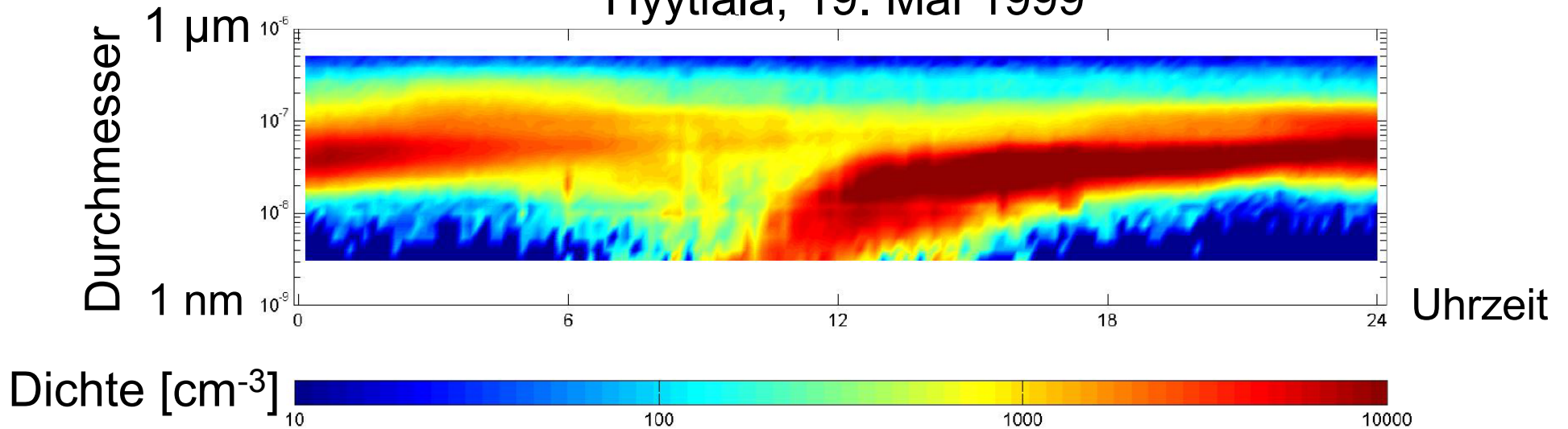


FRENZ *et al.*



SCHAPOTSCHNIKOW *et al.*

Hyytiälä, 19. Mai 1999

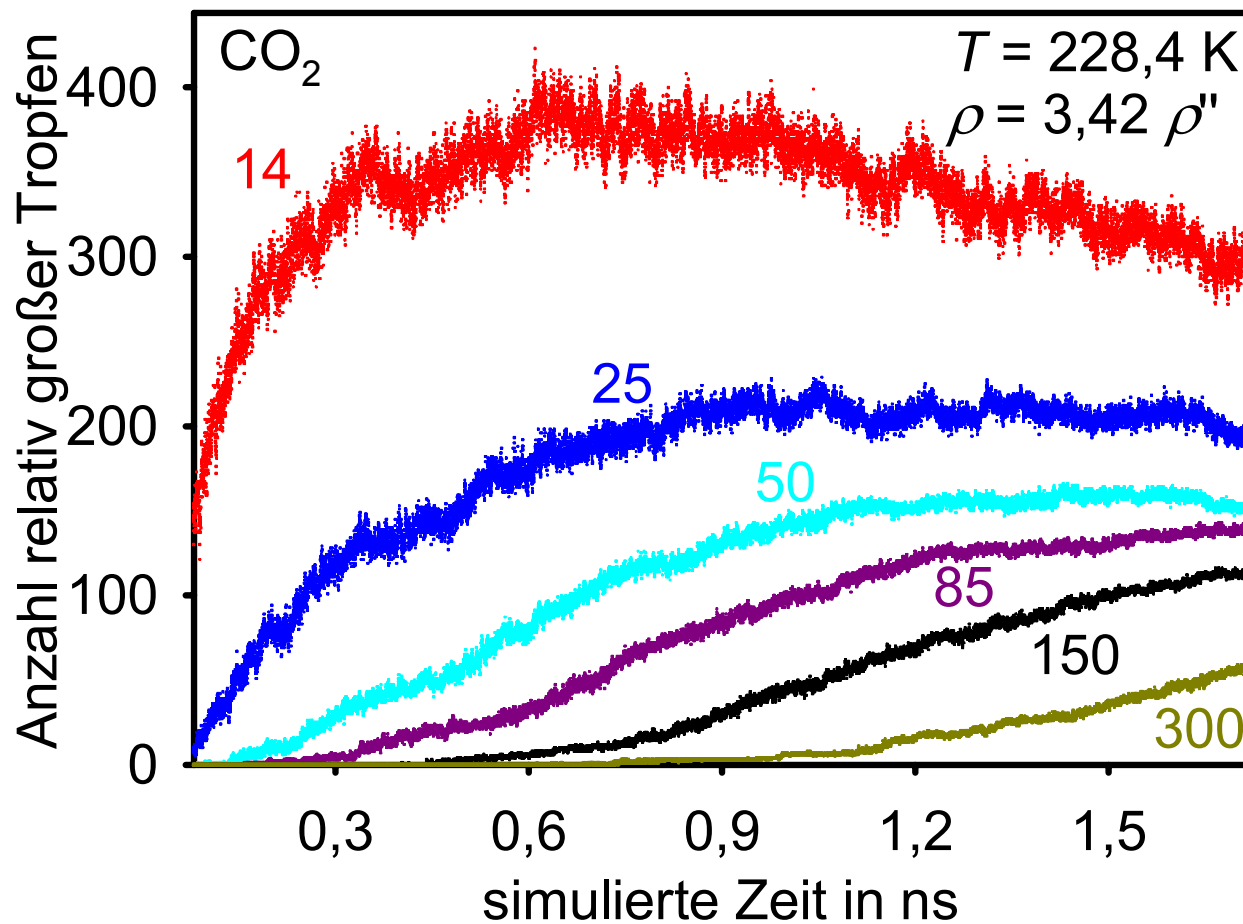


BOY und KULMALA

MD-Simulation eines Nukleationsprozesses

YASUOKA und MATSUMOTO (1998):

Anzahl der entstehenden Tropfen mit $> \ell$ Molekülen pro Volumen und Zeit



Ansatz:

Bestimme eine Rate J_ℓ für verschiedene Werte von ℓ .

$$(\ell \gg i^*) \Rightarrow (J_\ell \approx J)$$

Schwäche des Ansatzes:

Im Laufe der Simulation sinkt die Übersättigung S .

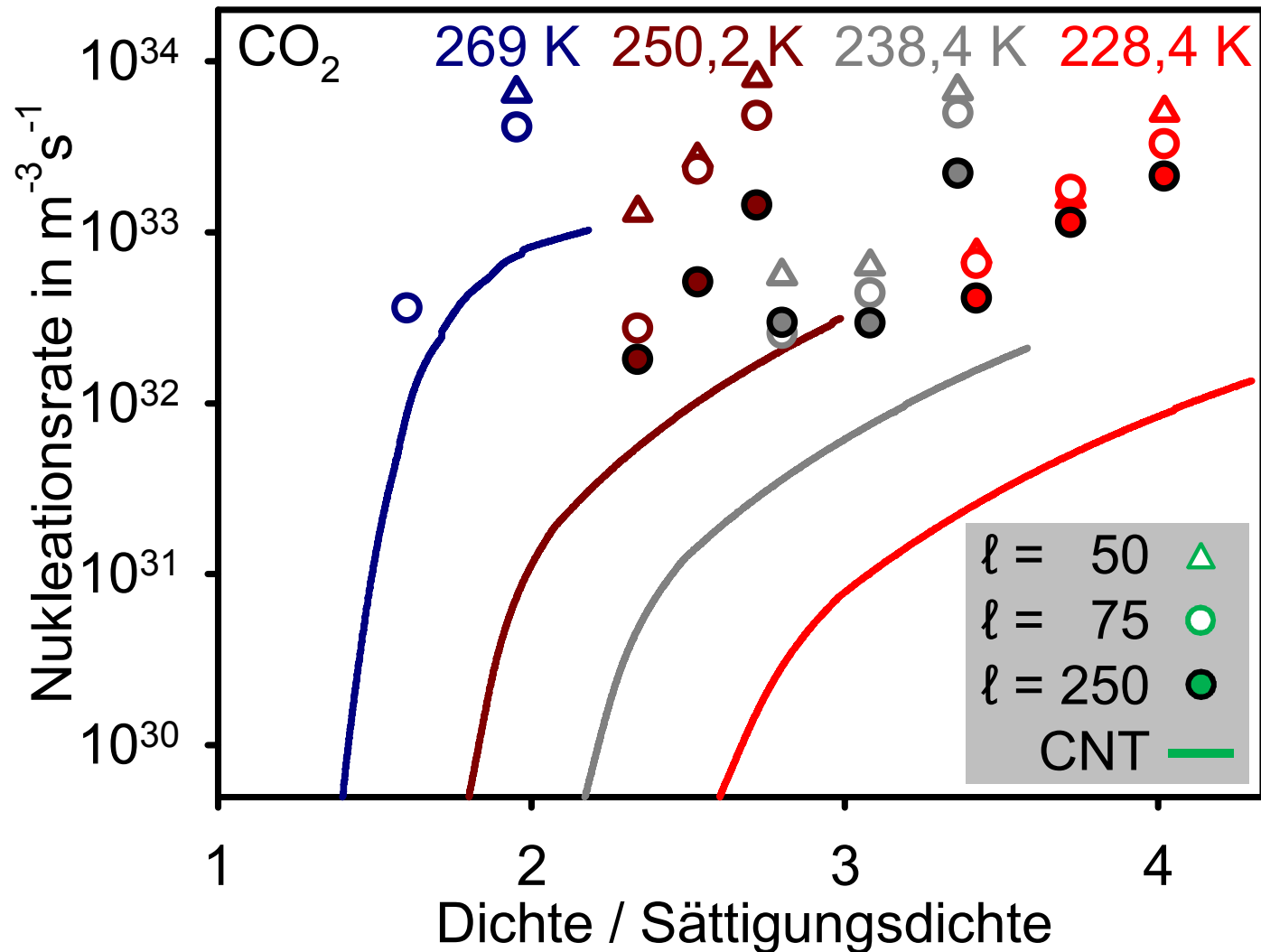
Nukleationsrate nach YASUOKA und MATSUMOTO

Klassische Theorie:

- Kinetische Gastheorie
- Tropfen sphärisch ...
- ... und inkompressibel
- Kapillarität ($\gamma = \gamma_0$)

CH₄, C₂H₆, CO₂:

YM bestätigt CNT
im Großen und Ganzen.



HORSCH, VRABEC, BERNREUTHER, GROTTTEL, REINA, WIX, SCHABER, HASSE, *J. Chem. Phys.* **128**: 164510.

Einfluss eines inerten Trägergases

Typisches Szenario:

- Dampf enthält k Komponenten
- Flüssigkeit mit $x_i \approx 1$ für ein i
- Trägergas: $k - 1$ Komponenten

Trägergaseffekt (WEDEKIND *et al.*):

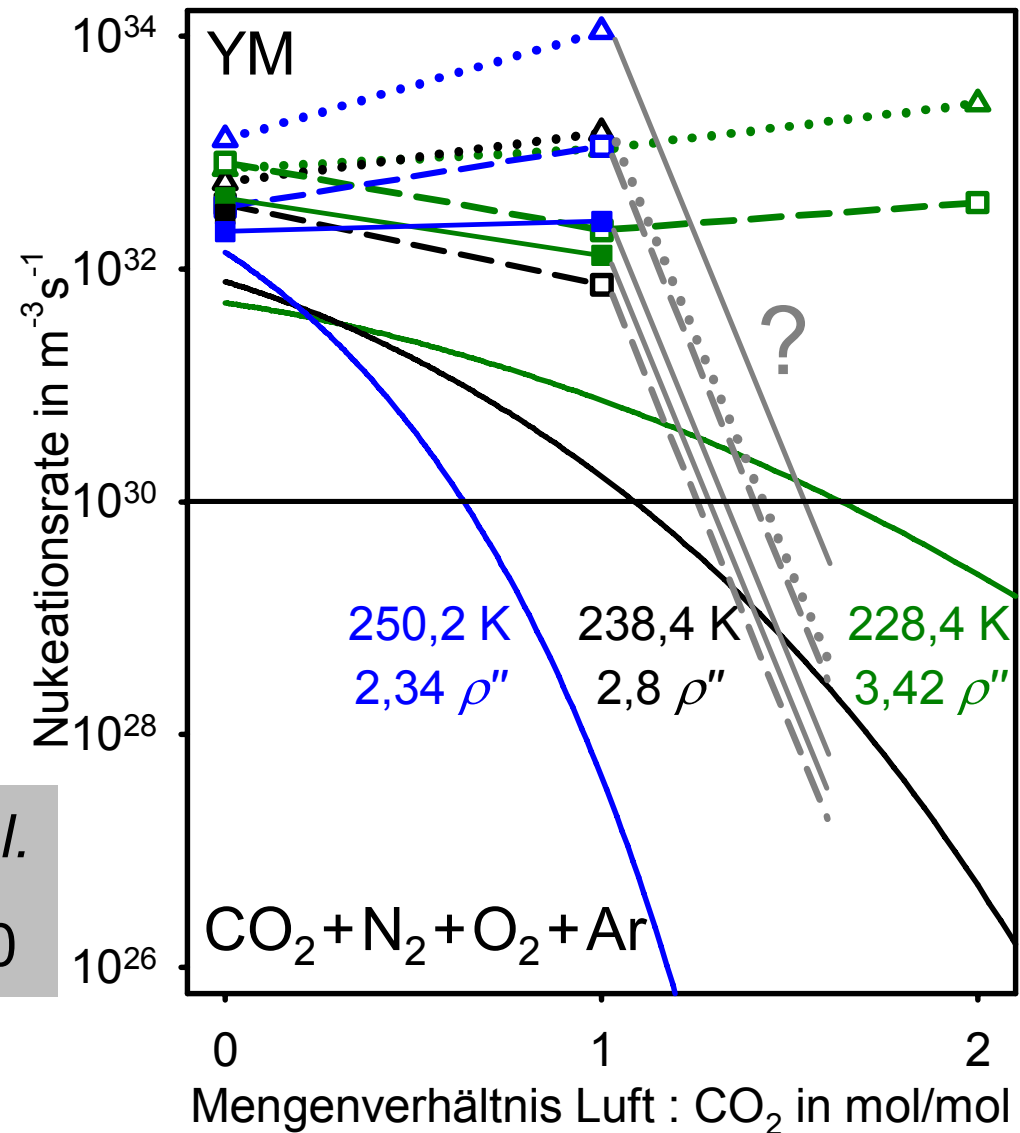
- Thermalisierung $\rightarrow J$ steigt
- „Arbeit des Tropfens“ $\rightarrow J$ sinkt

— Klassische Theorie / WEDEKIND *et al.*

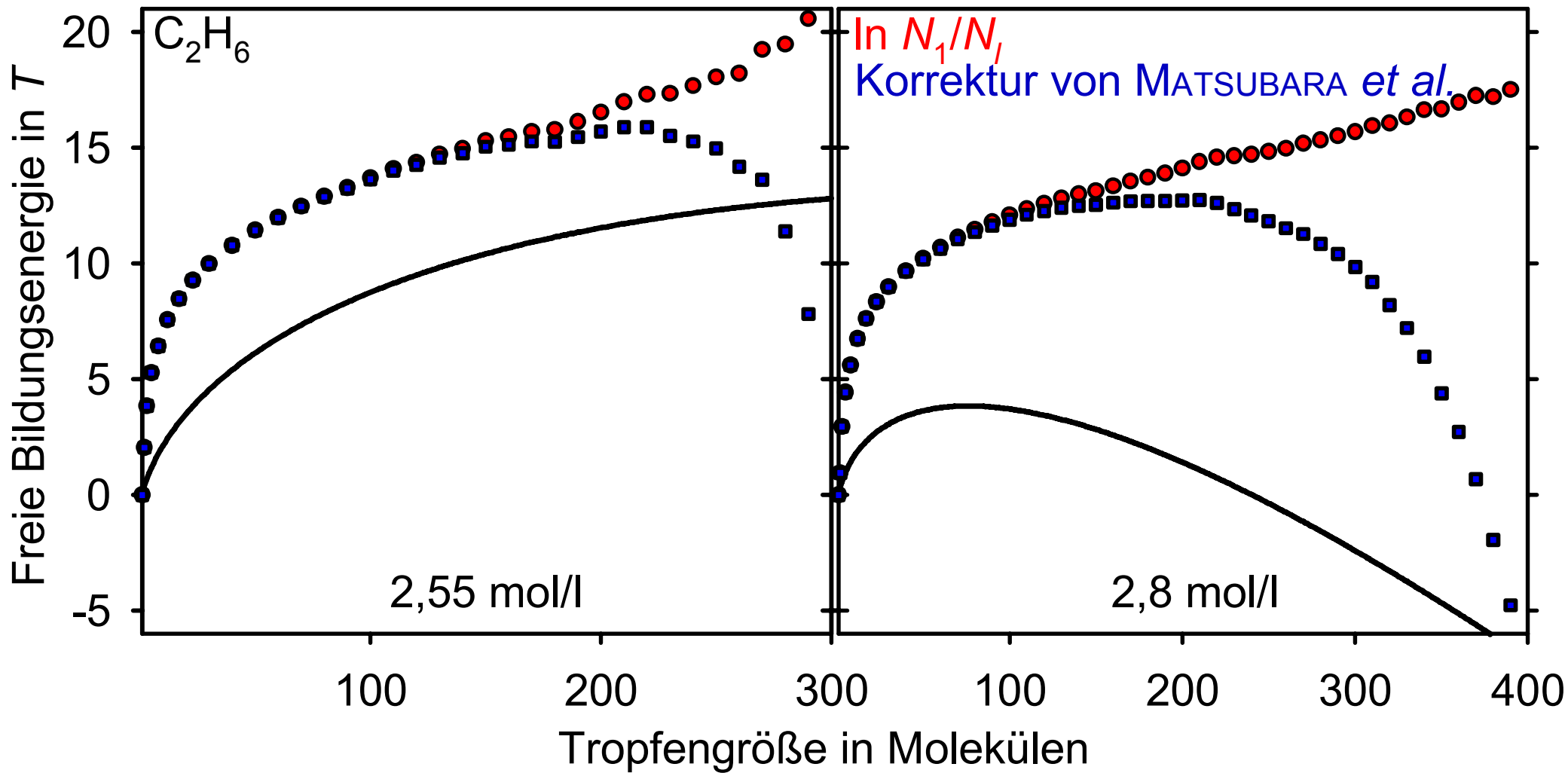
\triangle $\ell = 50$

\square $\ell = 100$

\blacksquare $\ell = 150$



Freie Bildungsenergie nanoskaliger Tropfen



VRABEC, HORSCH, HASSE, *J. Heat Transfer* 131: 043202.

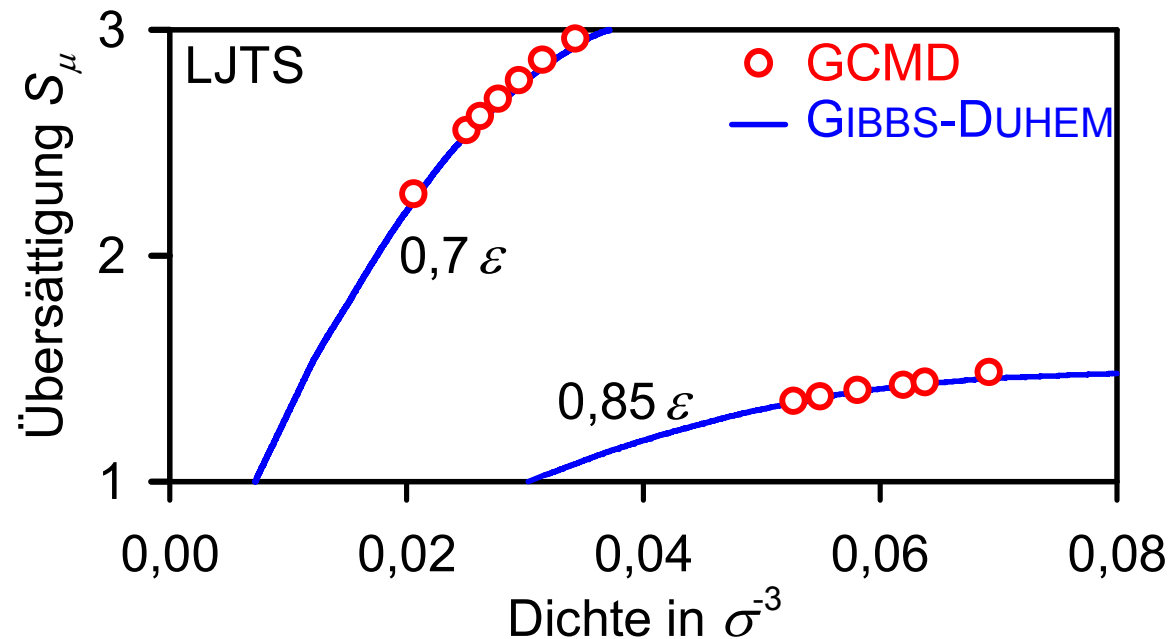
Großkanonische Simulation übersättigter Dämpfe

Grand canonical molecular dynamics (GCMD) nach CIELINSKI:

- Vorgabe von μ , V und T
- Einsetzung und Herausnahme von Teilchen abwechselnd mit kanonischen MD-Schritten:

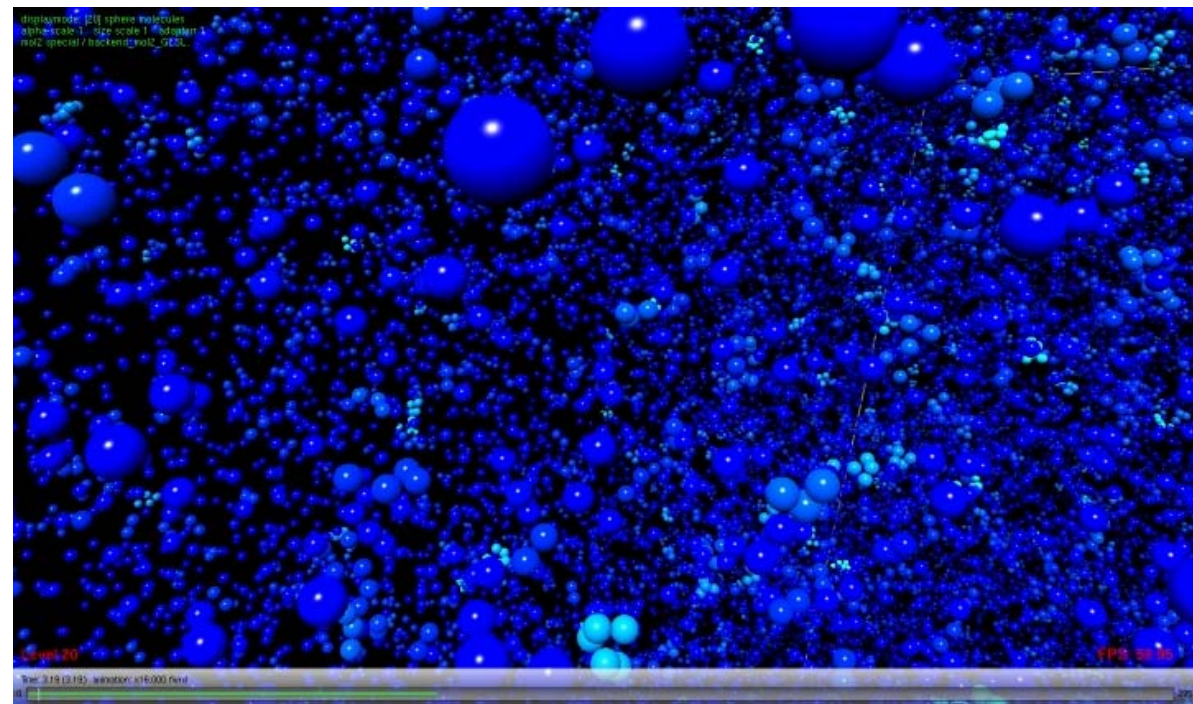
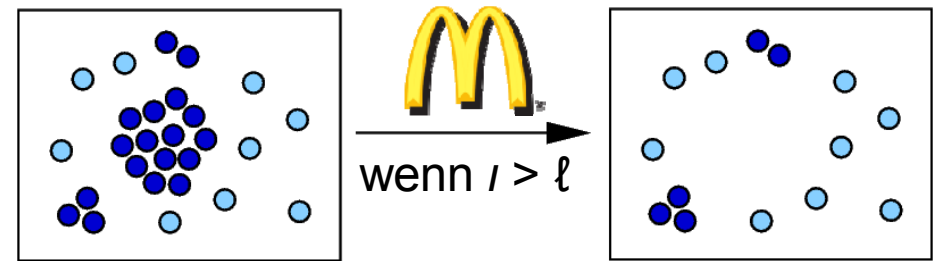
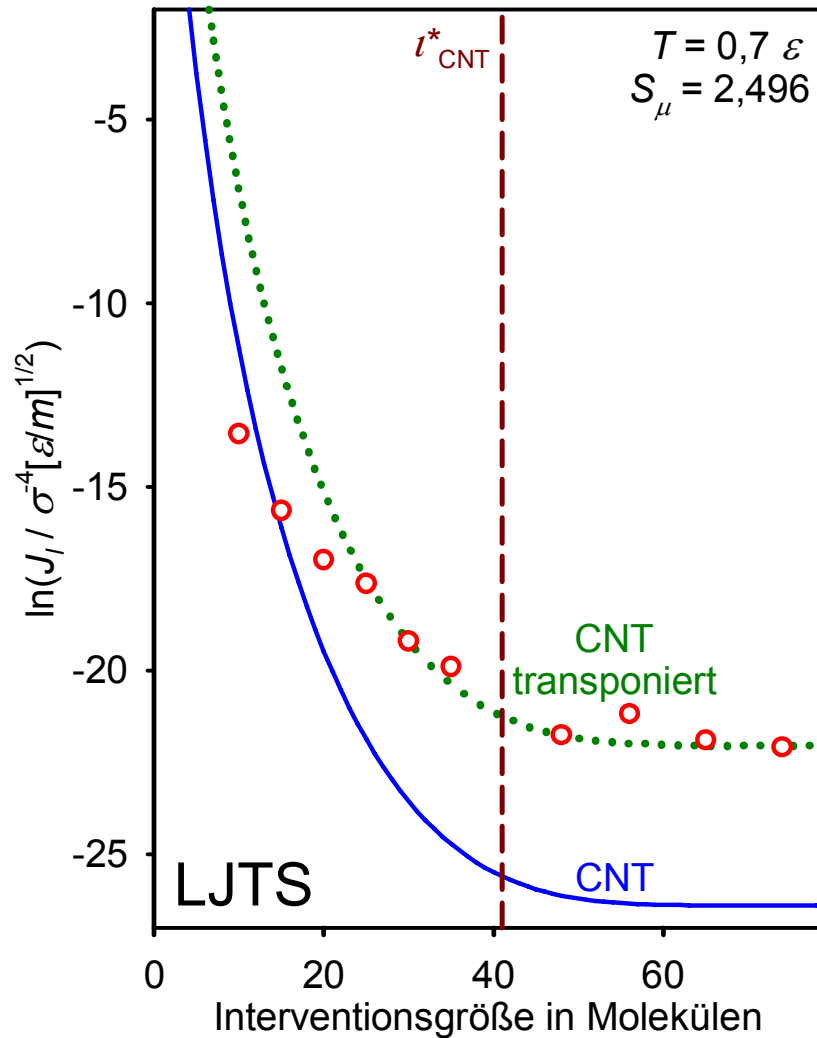
$$P_{\text{ins}} = \min \left[1, \exp \left(\frac{\mu - \Delta U_{\text{pot}}}{kT} \right) \frac{V}{\Lambda^3 (N+1)} \right]$$

$$P_{\text{del}} = \min \left[1, \exp \left(\frac{-\mu - \Delta U_{\text{pot}}}{kT} \right) \frac{V}{\Lambda^3 N} \right]$$



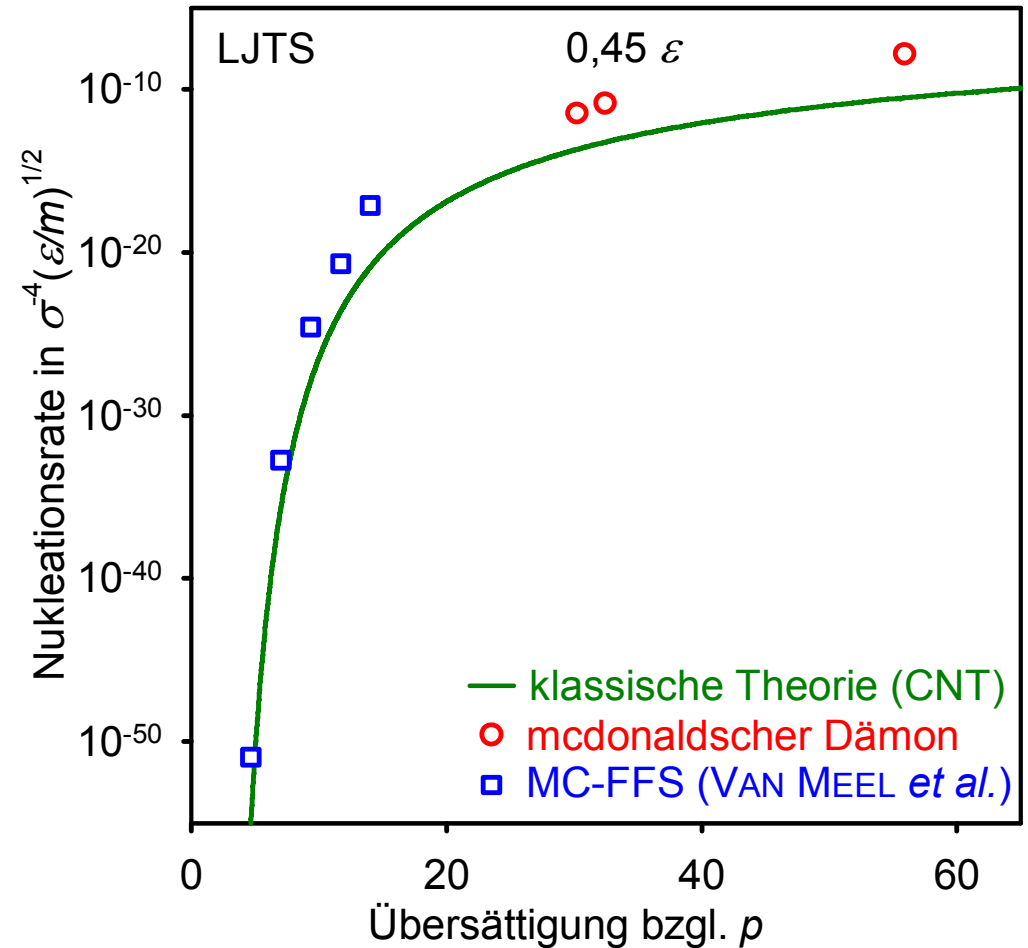
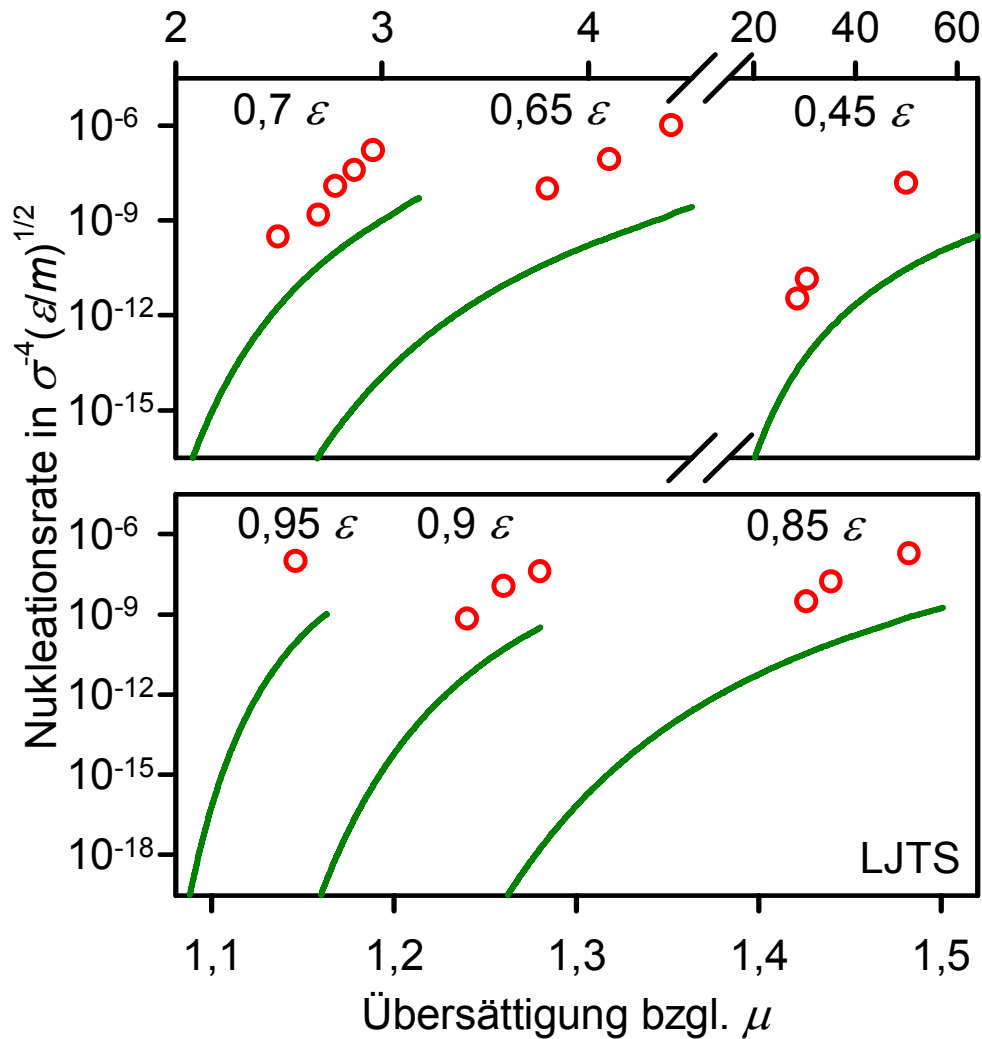
➔ Für $\mu > \mu_s(T)$ stellt sich dauerhaft ein übersättigter Zustand ein.

Stationäre Simulation von Nukleationsvorgängen



HORSCH, MIROSHNICHENKO, VRABEC, *Журнал Фізичних Досліджень* 13: 4004.

Simulationsergebnisse mit mcdonaldschem Dämon

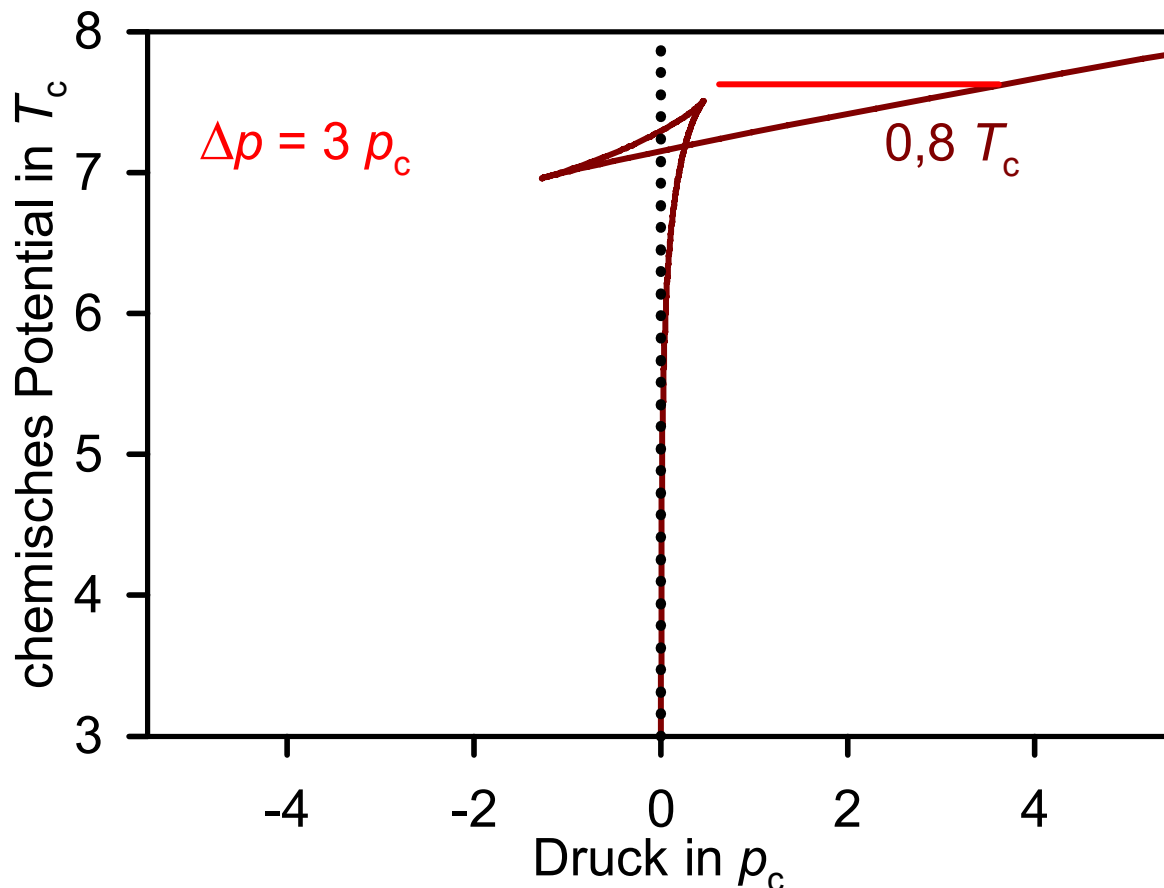


HORSCH, VRABEC, *J. Chem. Phys.* **131**: 184104.

Gekrümmte Phasengrenzen im Gleichgewicht

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R_L}$$

formale Interpretation: Definition des LAPLACE-Radius R_L



Tropfen / Nukleation:

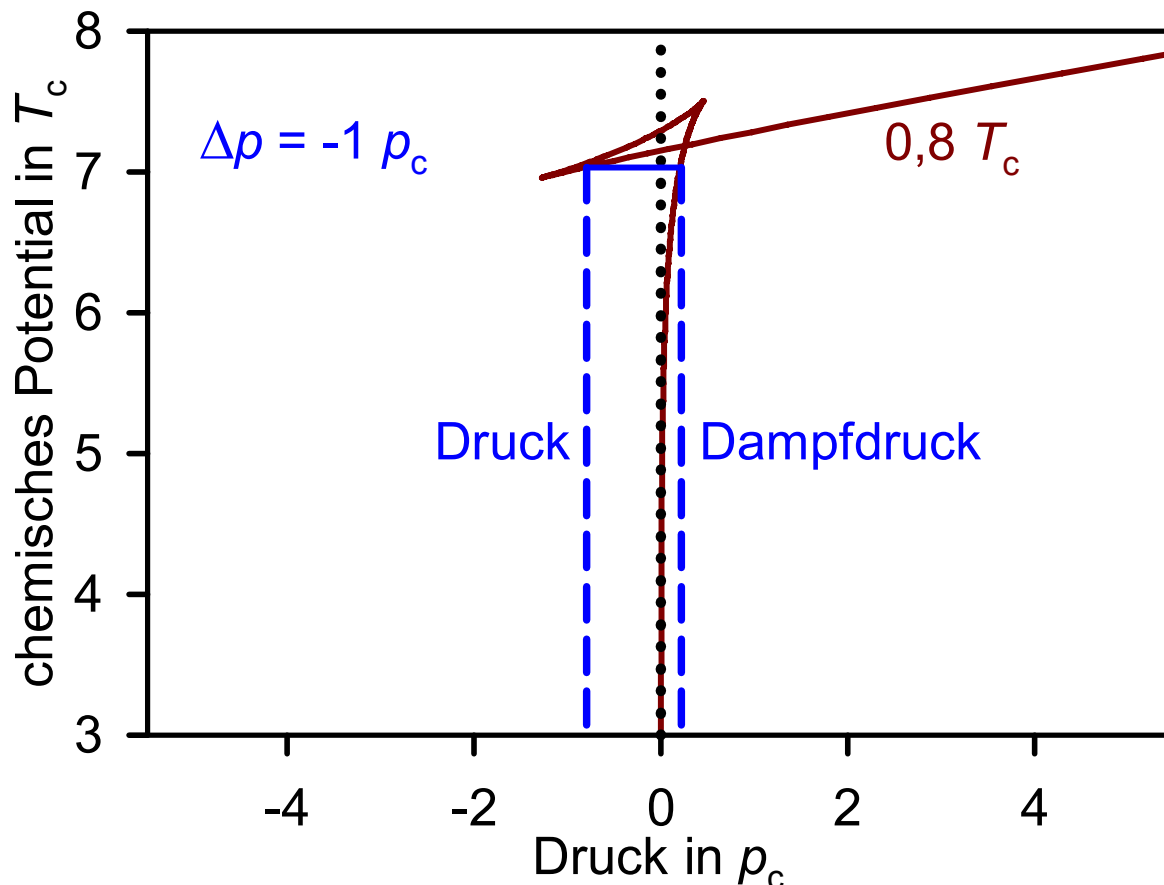
Übersättigung beider Phasen
 Spinodaldruck ergibt $\max(\Delta p)$

**Größere Druckdifferenzen
 sind nicht zu stabilisieren**

Gekrümmte Phasengrenzen im Gleichgewicht

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R_L}$$

formale Interpretation: Definition des LAPLACE-Radius R_L



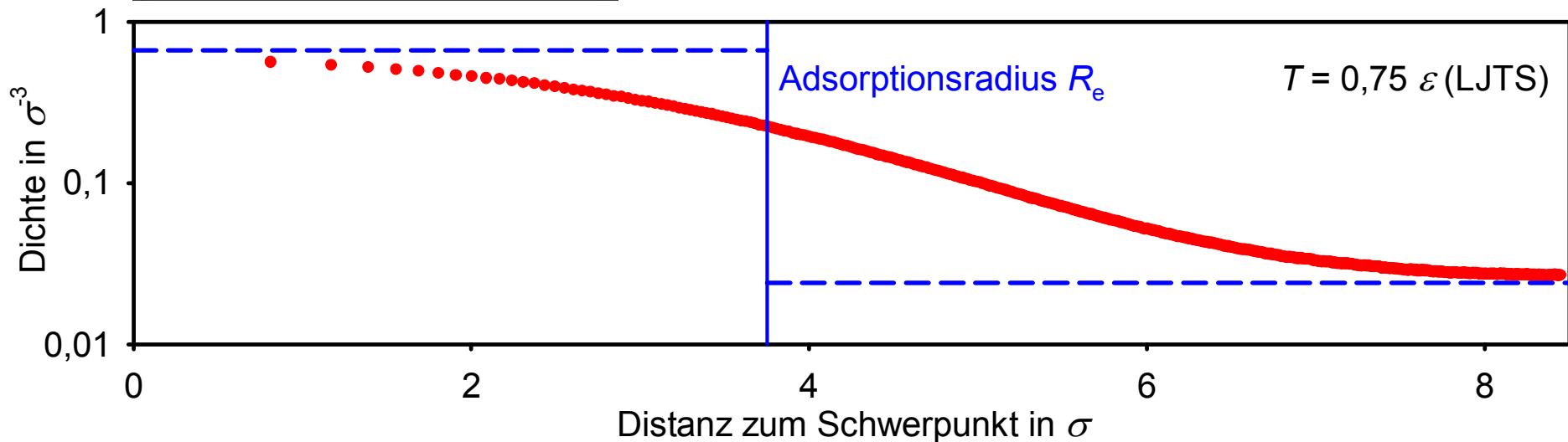
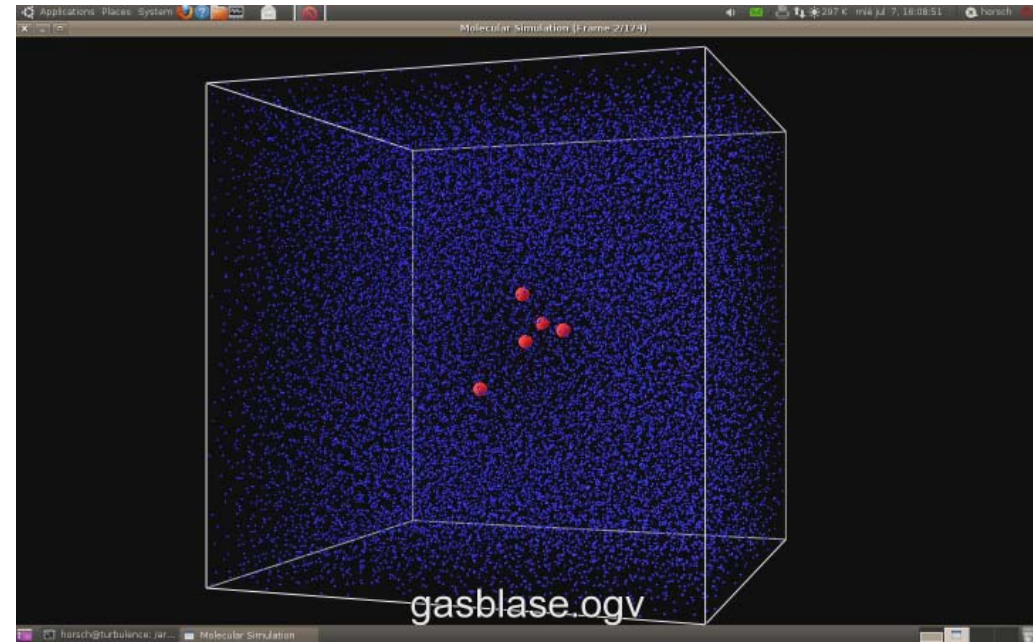
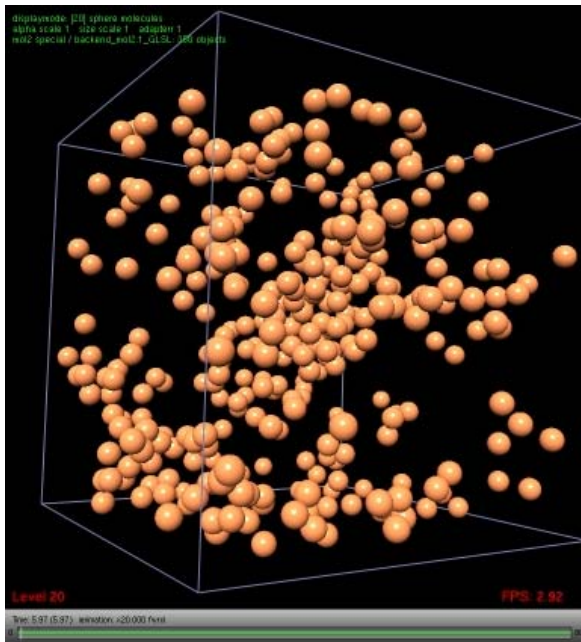
Tropfen / Nukleation:

Übersättigung beider Phasen
 Spinodaldruck ergibt $\max(\Delta p)$
 Größere Druckdifferenzen
 sind nicht zu stabilisieren

Gasblasen / Kavitation:

Untersättigung der Phasen

Kanonische Simulation gekrümmter Grenzflächen



Oberflächenspannung: Analyse des Drucktensors

IRVING-KIRKWOOD-Tensor:

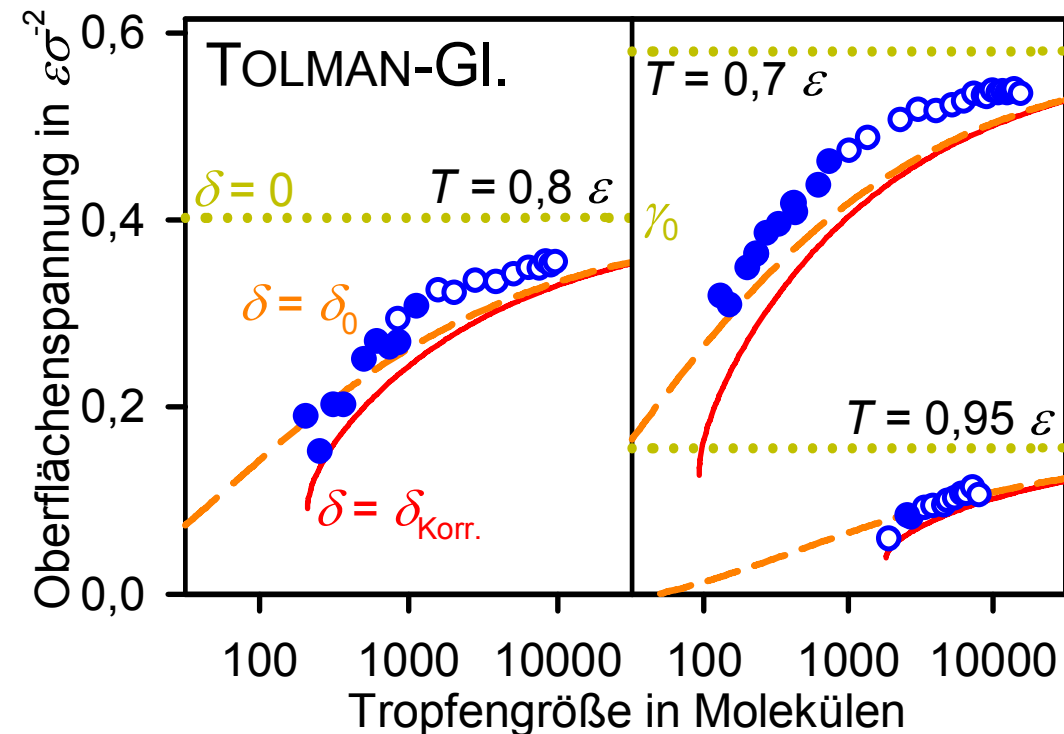
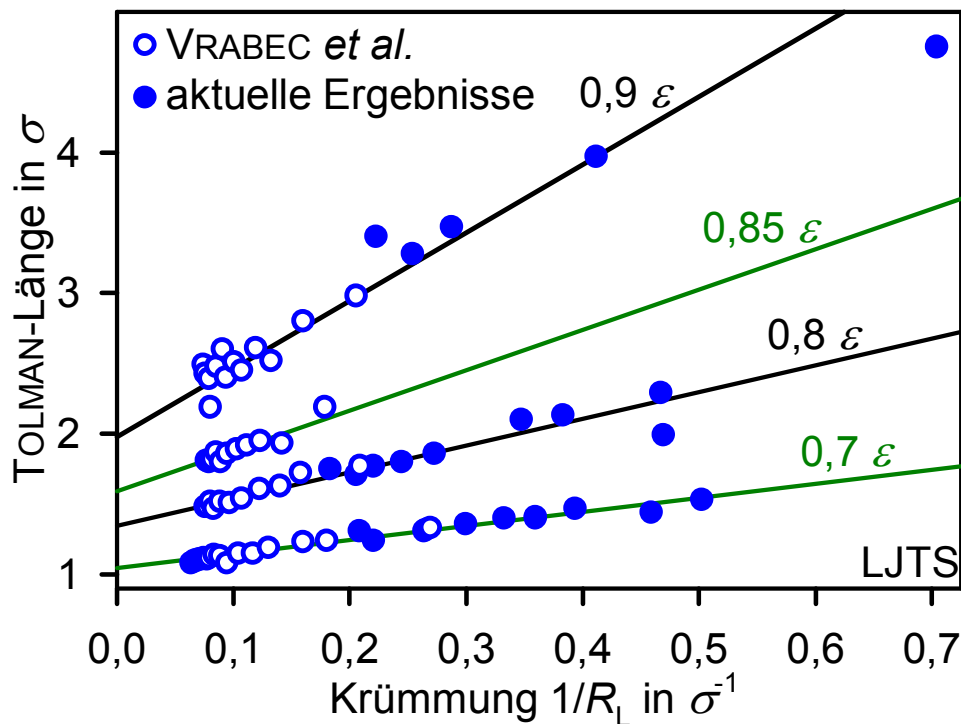
- Normaldruckprofil $p_N(R)$
- Tangentialdruckprofil $p_T(R)$

Oberflächenspannung

$$(2\gamma)^3 = -\Delta p^2 \int_{\text{innen}}^{\text{außen}} R^3 dp_N$$

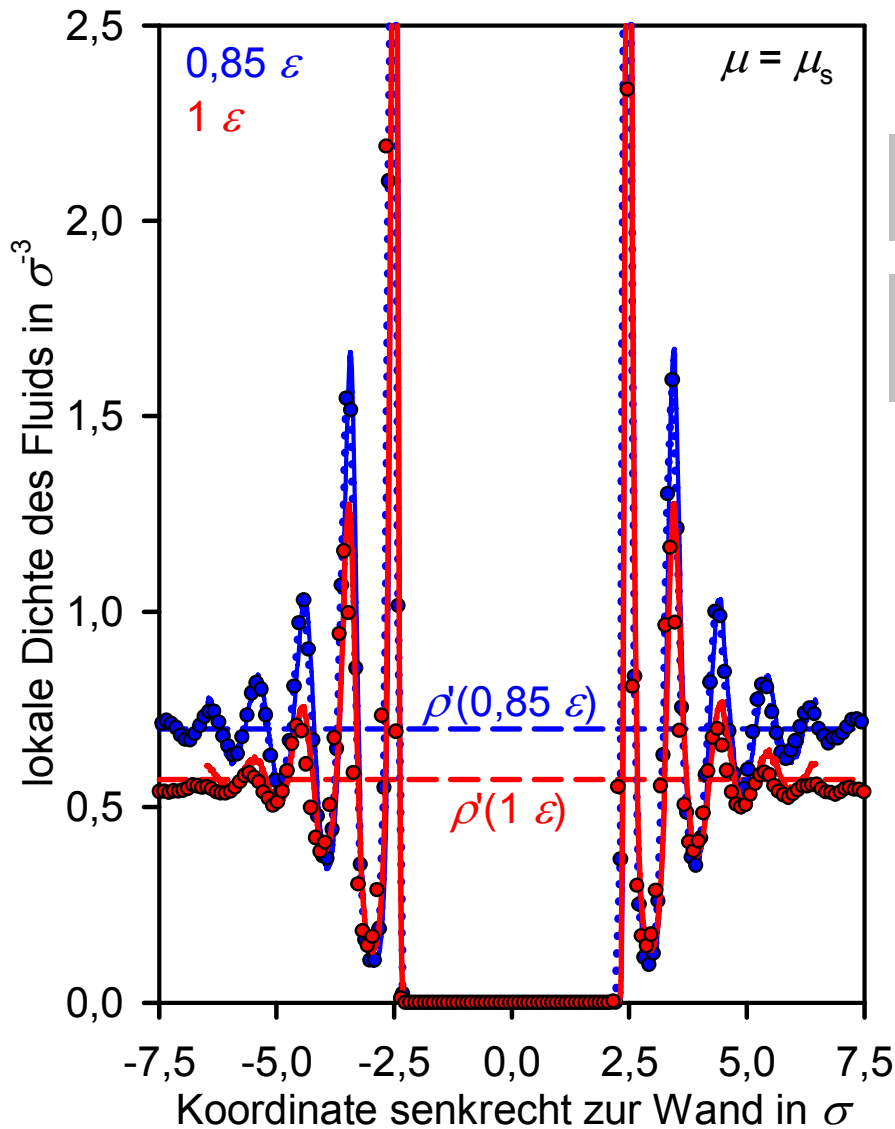
LAPLACE-Radius

$$R_L = \frac{2\gamma}{\Delta p} = R_e - \delta$$



HORSCH, VRABEC, HASSE, *Phys. Rev. E* 78: 011603.

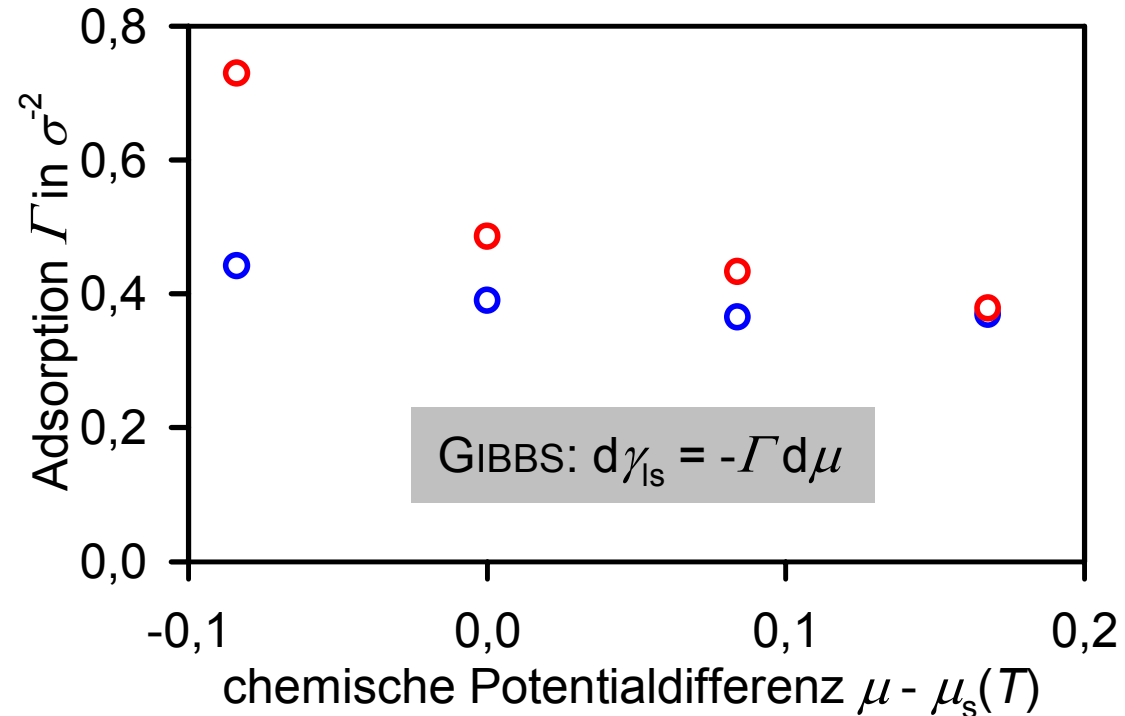
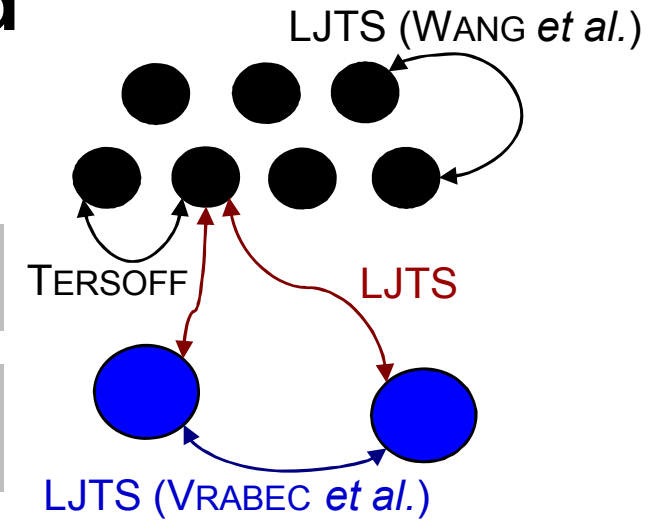
Flüssigkeit in Kontakt mit einer Wand



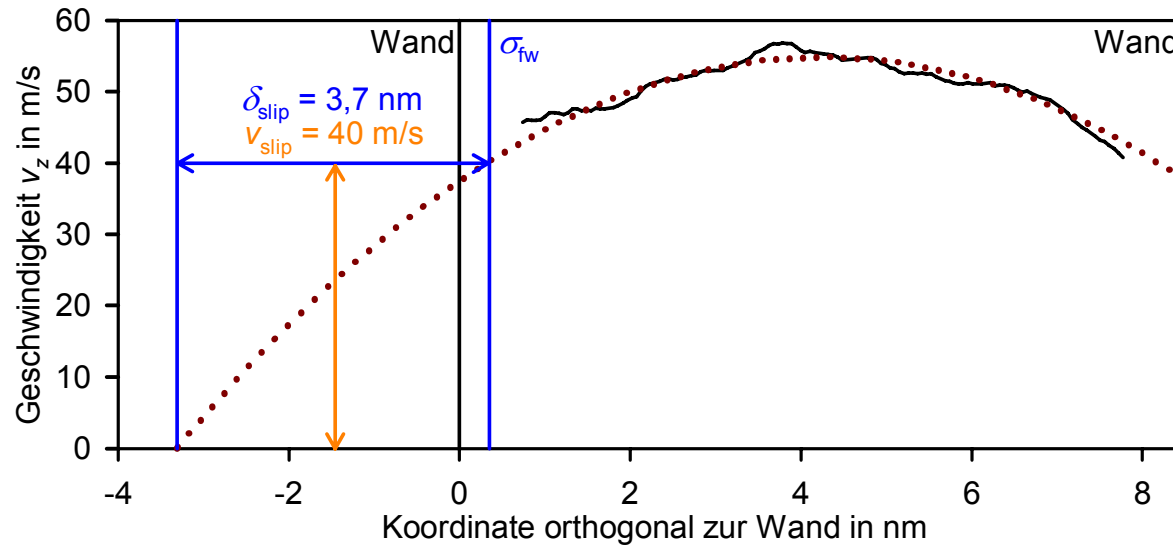
Argon + Graphit

$$\sigma_{\text{Lorentz}} = \frac{1}{2} (\sigma_{\text{Ar}} + \sigma_{\text{C}})$$

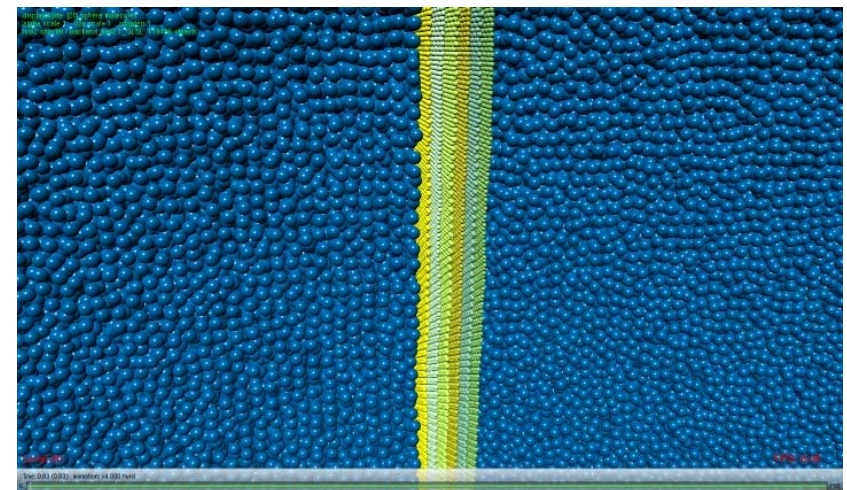
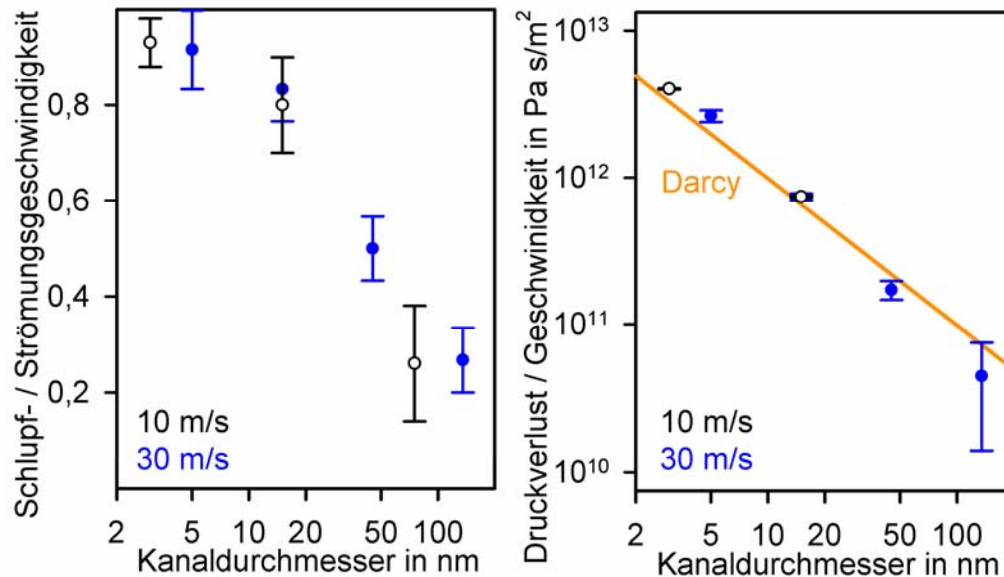
$$\epsilon_{\text{Berthelot}} = \sqrt{\epsilon_{\text{Ar}} \epsilon_{\text{C}}}$$



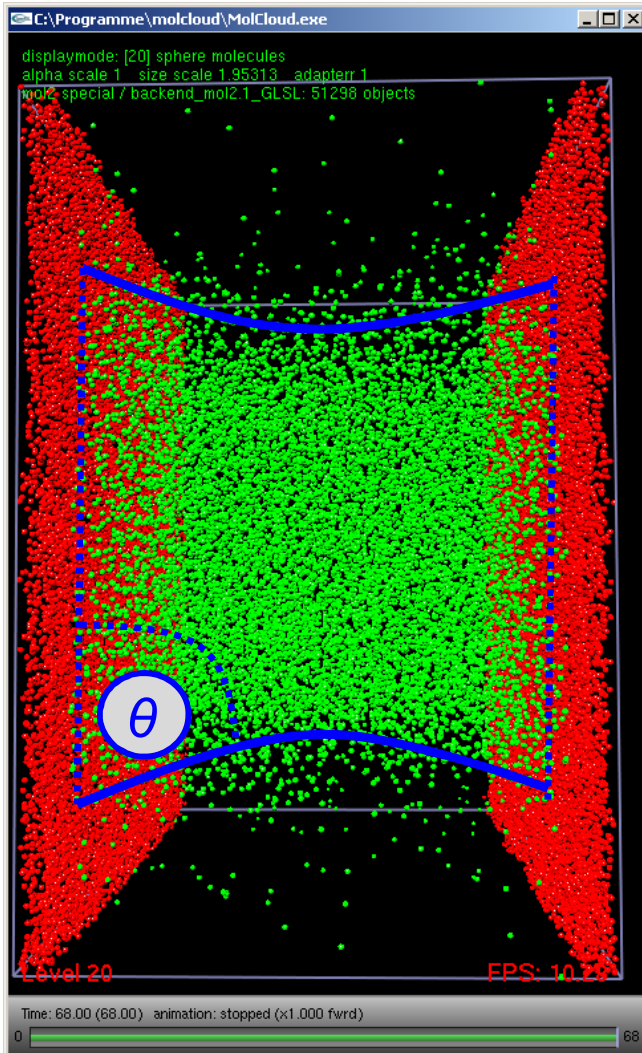
Fluiddynamik in Nanokanälen



Graphit und LJTS-Methan: $T = 0,95 \varepsilon$ mit d und W nach Wang et al.



Phasengrenzfläche in Kontakt mit einer Wand



YOUNG-Gleichung:

$$\cos \theta = \frac{\Delta \gamma_s}{\gamma}$$

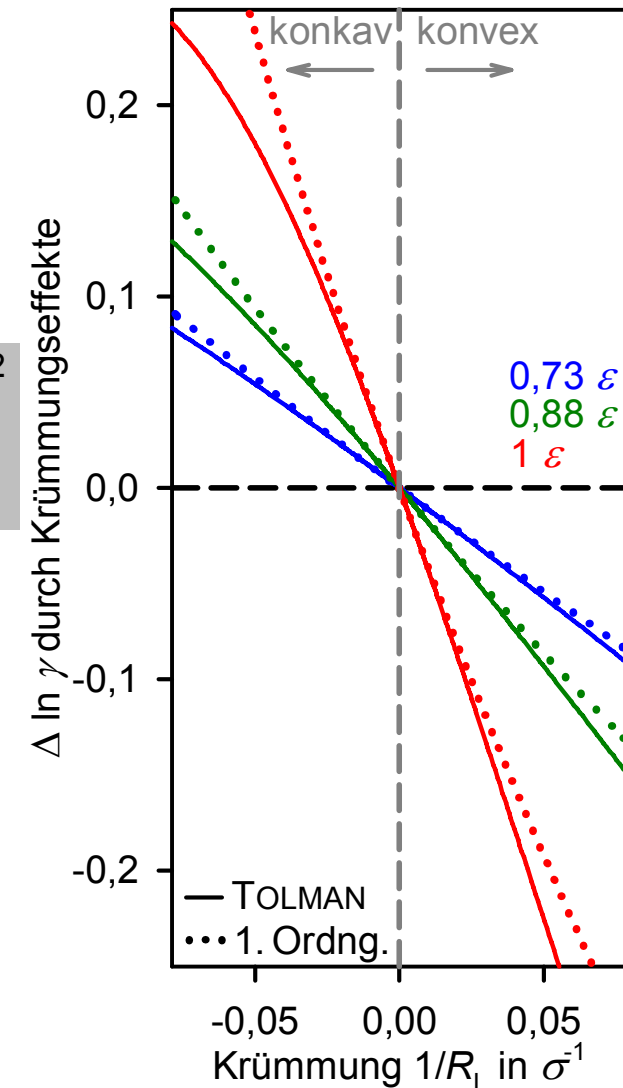
TOLMAN-Ansatz (Zylinder):

$$\left(\frac{d \ln R_L}{d \ln \gamma} - 1 \right)^{-1} = \frac{\delta}{R_L} + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta}{R_L} \right)^2$$

$$\frac{\gamma_0}{\gamma} = 1 + \frac{\delta_0}{R_L} + O(R_L^{-2})$$

YOUNG-TOLMAN-Gleichung:

$$\cos \theta \approx \left(\frac{\gamma_0}{\Delta \gamma_s} + \frac{2\delta_0}{D_{\text{Kanal}}} \right)^{-1}$$



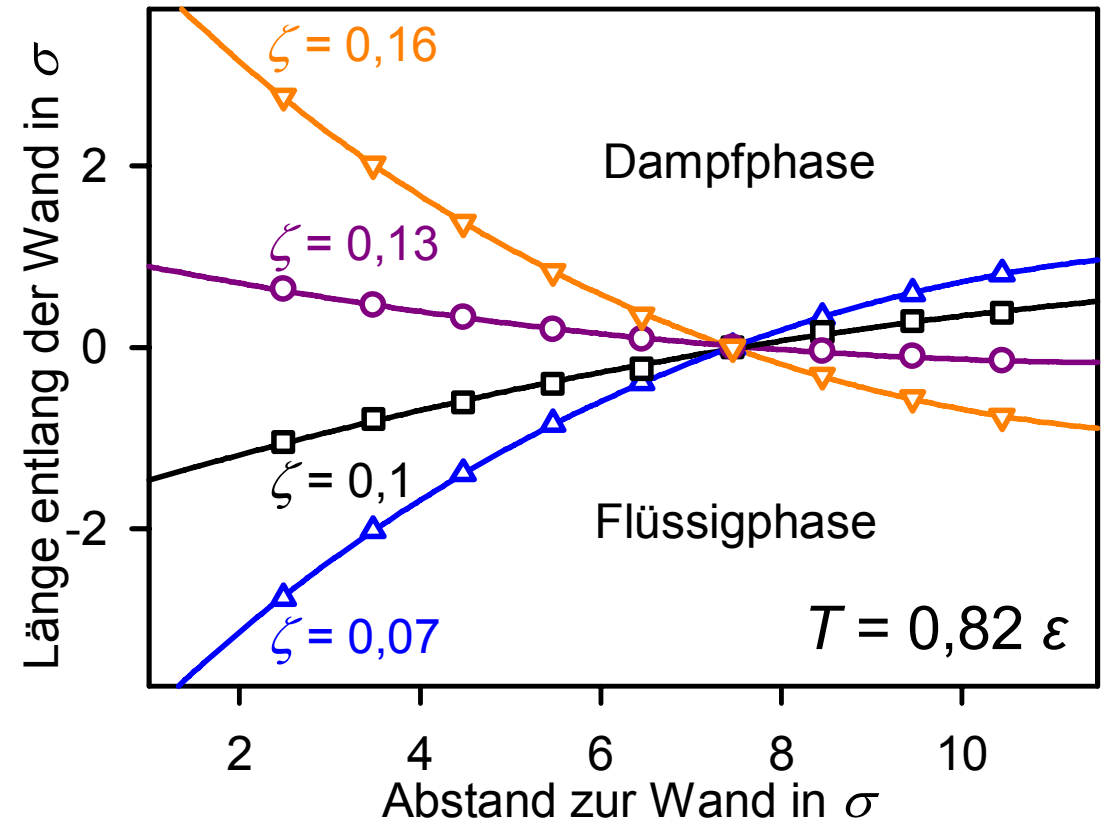
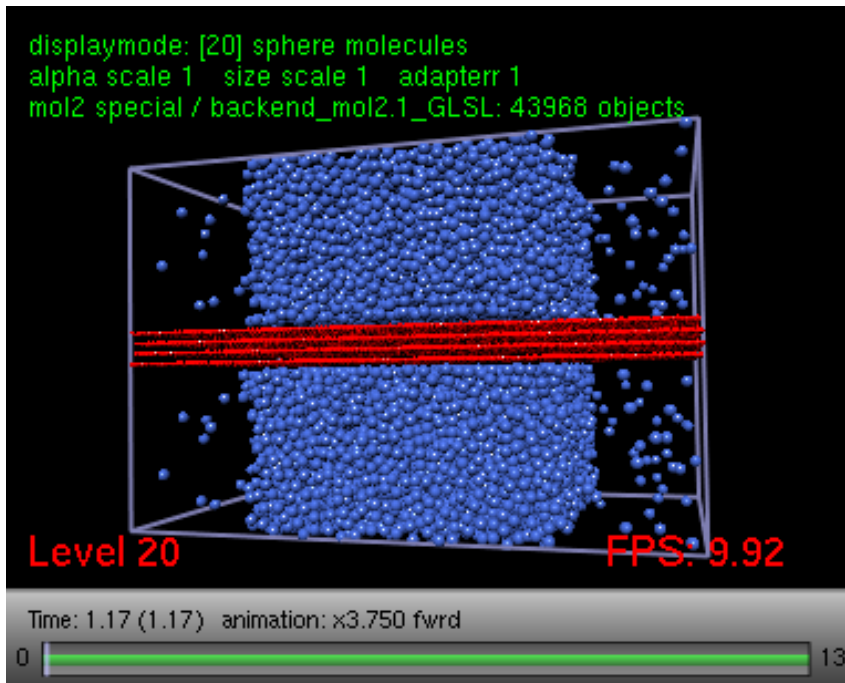
Kontaktwinkel: Molekulare Simulation

Ansatz:

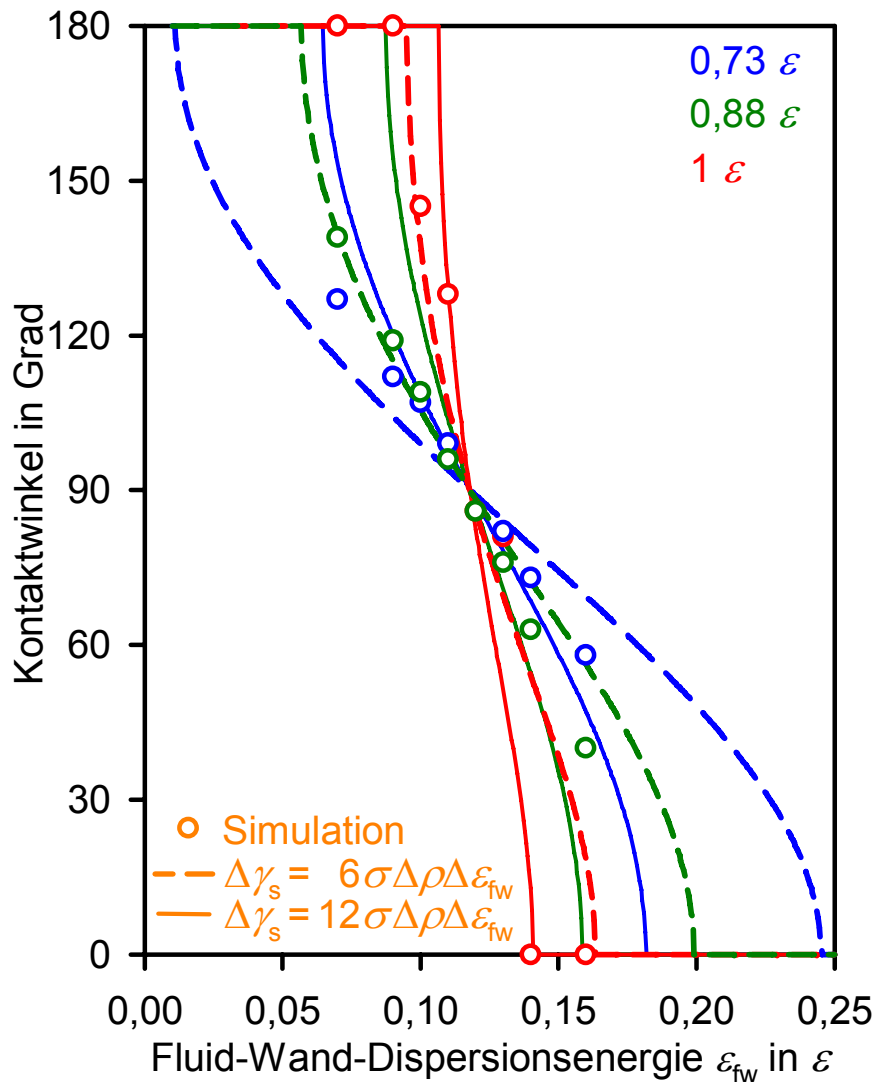
LJTS-Fluid, allgemeines Wandmodell
 Dispersionsenergie $\varepsilon_{fw} = \zeta\varepsilon$

Gleichgewichtszustand:

Meniskus ist ein Zylindersegment
 (Kriterium: mittlere Dichte)



Kontaktwinkel: Simulationsergebnisse



Qualitative Beobachtungen:

- Der Wertebereich, für den sich ein Kontaktwinkel ergibt, ist relativ eng.
- Der Wert von ϵ , für den $\Delta\gamma_s = 0$ und damit $\theta = 90^\circ$ ist, hängt kaum von T ab.
- Ein Übergang 1. Ordnung zur vollständigen Benetzung bzw. Trocknung erfolgt bei hohen Temperaturen.
- In erster Näherung ist $\Delta\gamma_s \sim (\rho' - \rho'')\Delta\epsilon$.

HORSCH, HEITZIG, DAN, HARTING, HASSE, VRABEC, *Langmuir* **26**: 10913.

Zusammenfassung

- Im kanonischen Ensemble sind **einzelne Tropfen** und Gasblasen stabil.
- Die Grenzflächendicke hängt signifikant von der Temperatur und der Krümmung ab. Die **TOLMAN-Länge** ist für Tropfen generell positiv.
- Durch GCMD mit dem **mcdonaldschen Dämon** kann die Nukleation in übersättigten Dämpfen stationär simuliert werden.
- Die **klassische Nukleationstheorie** führt zu akzeptablen Ergebnissen für die untersuchten Systeme. Aber: $\gamma(R)$ bleibt dabei unberücksichtigt.
- Für planare **POISEUILLE-Strömungen** gilt das Gesetz von DARCY bis hin zu Kanaldurchmessern auf der molekularen Längenskala.
- Der Einfluss der Dispersionsenergie auf den **Kontaktwinkel** wurde für Systeme ohne elektrostatische Wechselwirkungen charakterisiert.