

Übersättigte Dämpfe im kanonischen und großkanonischen Ensemble



Martin Horsch

18. Juni 2008

Untersuchung von Nukleationsprozessen

Nuklei der flüssigen Phase im übersättigten Dampf:

- eingesetzte Tropfen im Nichtgleichgewicht
- eingesetzte Tropfen im Gleichgewicht

Homogener übersättigter Dampf:

- metastabiler Zustandspunkt bei geringer Übersättigung
- Nukleation bei hoher, schnell sinkender Übersättigung
- metastabiler Zustandspunkt bei hoher Übersättigung
- Nukleation bei gleichbleibend hoher Übersättigung

Freie Bildungsenthalpie eines Tropfens

Freie Bildungsenthalpie eines Tropfens
in einem übersättigten ($\mu > \mu_{\text{sat}}$) Dampf:

$$G_n = n(\mu_n^{\text{liq}} - \mu) + \zeta_n$$

Für die kritische Größe n^* ist G_n maximal:

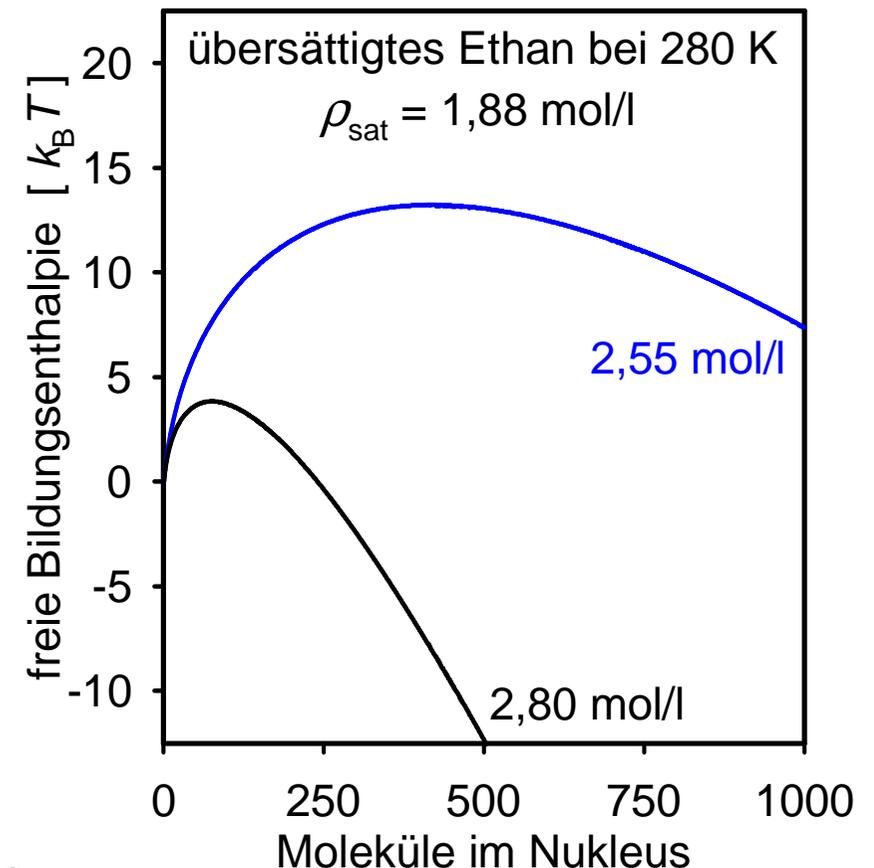
Geschwindigkeit von Kondensation
und Verdampfung ist gleich.

Oberflächenenergie $\zeta_n = \int_0^{A_n} \gamma dA$

Annahmen der klassischen Nukleationstheorie:

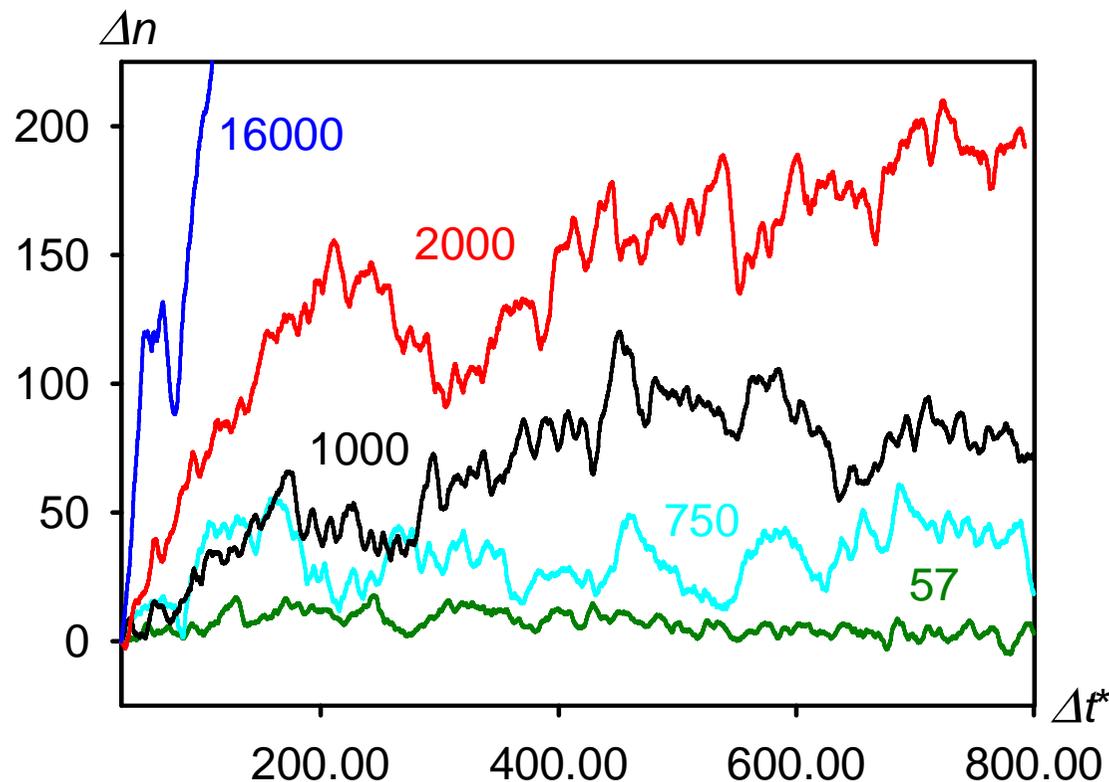
$$\mu_n^{\text{liq}} = \mu_{\text{sat}}$$

$$\zeta_n = A_n \gamma_{\infty}$$



Einsetzung eines Nukleus in ein großes System

Die Übersättigung des Dampfes ändert sich im Laufe der Simulation kaum.



LJ stetig abgeschnitten bei $2,5\sigma$

$$N = 130000$$

$$\rho = 0,0268 / \sigma^3$$

$$T = 0,80 \varepsilon / k_B$$

Der Intervall entspricht 1 ns.

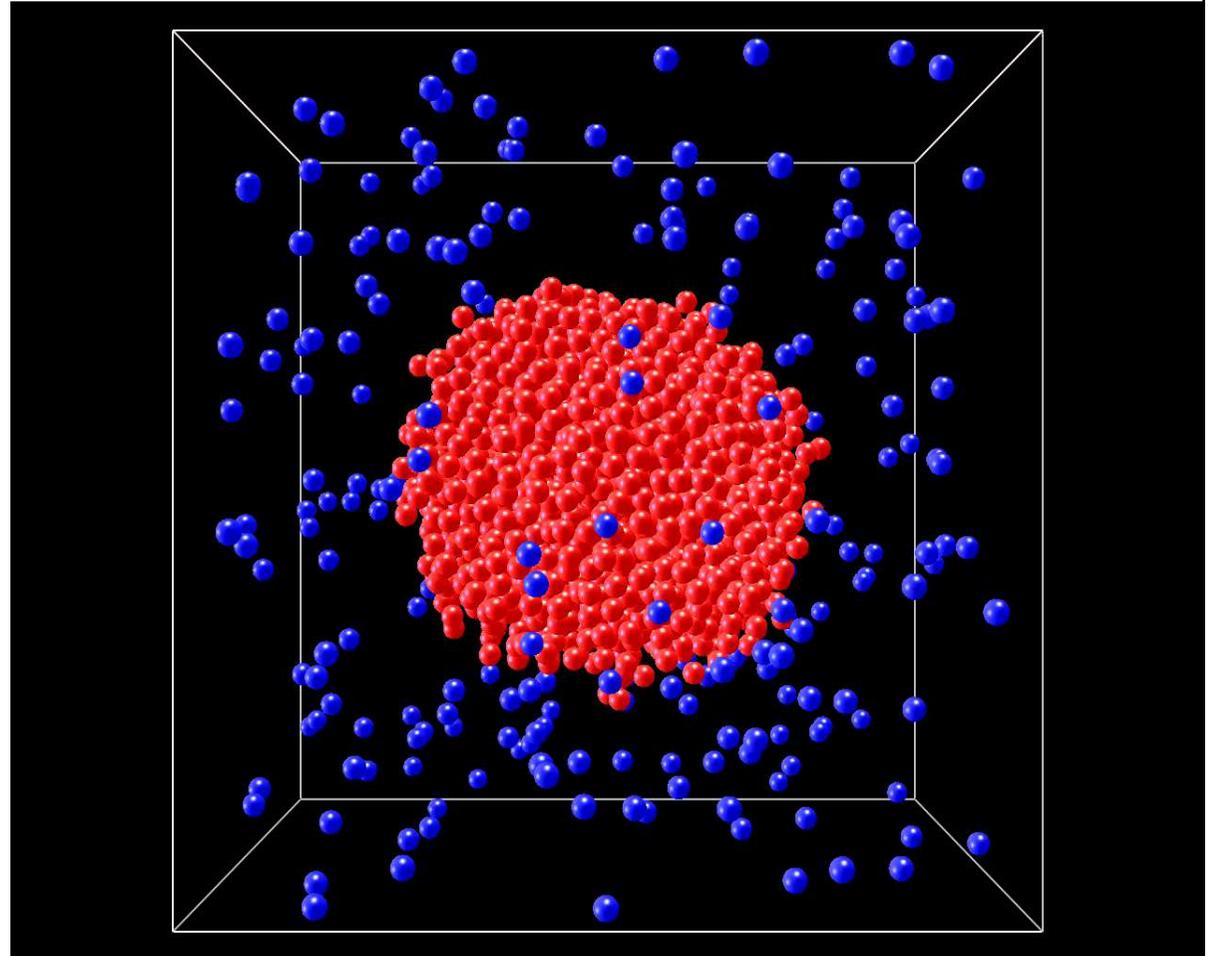
Klassische Nukleationstheorie:

$$n^* = 850$$

Verfolgung von Tropfen im Nichtgleichgewicht ist ein ineffektives Verfahren.

Indirekte Gleichgewichtssimulation

- Getrennte Äquilibration beider Phasen
- Einsetzung eines kleinen Tropfens ($100 < N < 10000$) in den Dampf
- Ein maßgeblicher Anteil der Stoffmenge befindet sich im Tropfen
- Vollständige Verdampfung des Tropfens ist unmöglich
- Gleichgewicht nach wenigen Nanosekunden



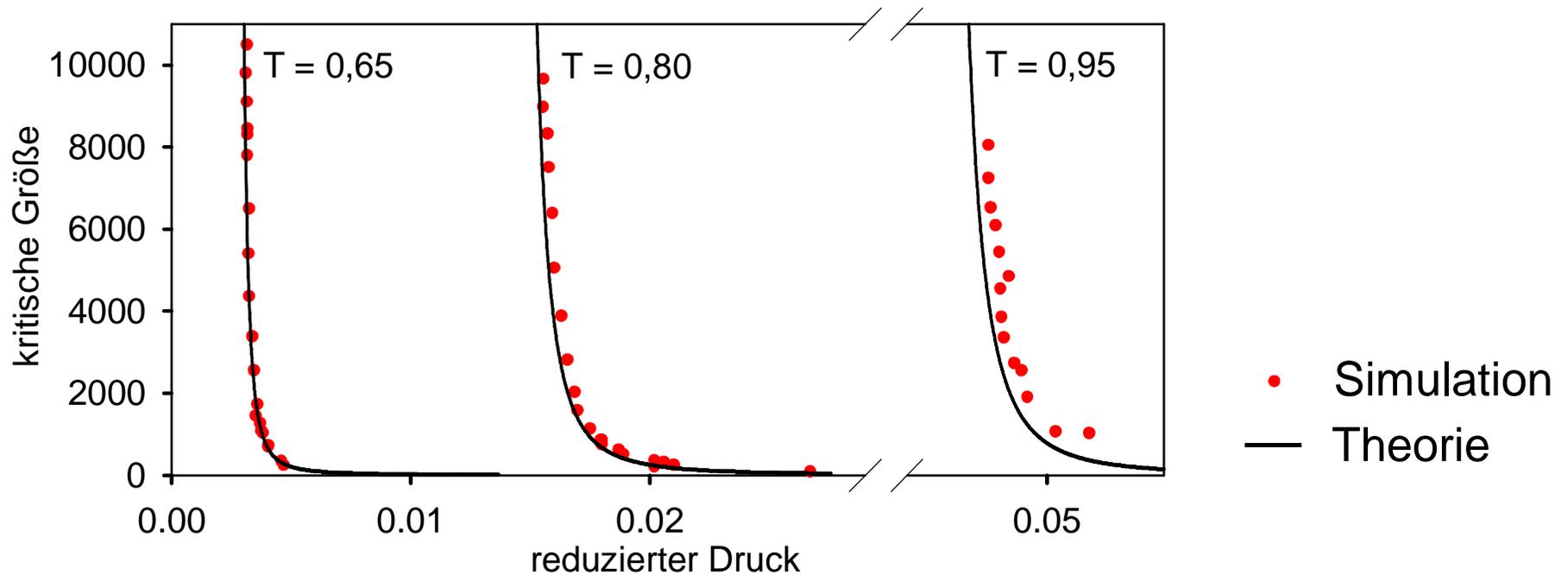
Lennard-Jones, stetig abgeschnitten bei $2,5 \sigma$

Kritischer Nukleus: Simulationsergebnisse

Aktivierung der Kondensation:

Bildung eines kritischen Nukleus aus ι^* Molekülen

Klassische Nukleationstheorie:
$$\iota^* = \left(\frac{2A_1 \gamma_{\text{planar}}}{3\Delta\mu} \right)^3$$



Lennard-Jones-Fluid, bei $r_c = 2,5 \sigma$ stetig abgeschnittenes Potential

Oberflächenspannung gekrümmter Phasengrenzen

Größenabhängigkeit (Tolman):

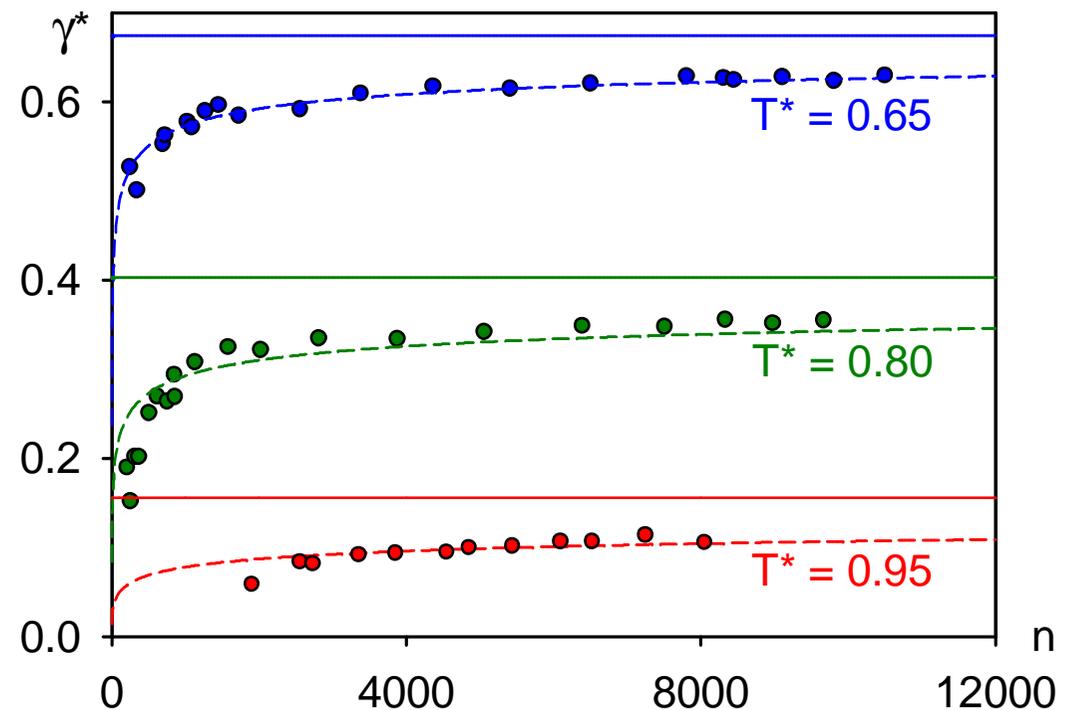
$$\gamma_n = \frac{\gamma_\infty}{1 + 2\delta_{T_0}/R}$$

Korrelation aus Simulationen
für $T = 0,65; 0,70; \dots 0,95 \varepsilon / k_B$:

$$\gamma_\infty = 2,08(1 - T/T_c)^{1,21} \varepsilon / \sigma^2$$

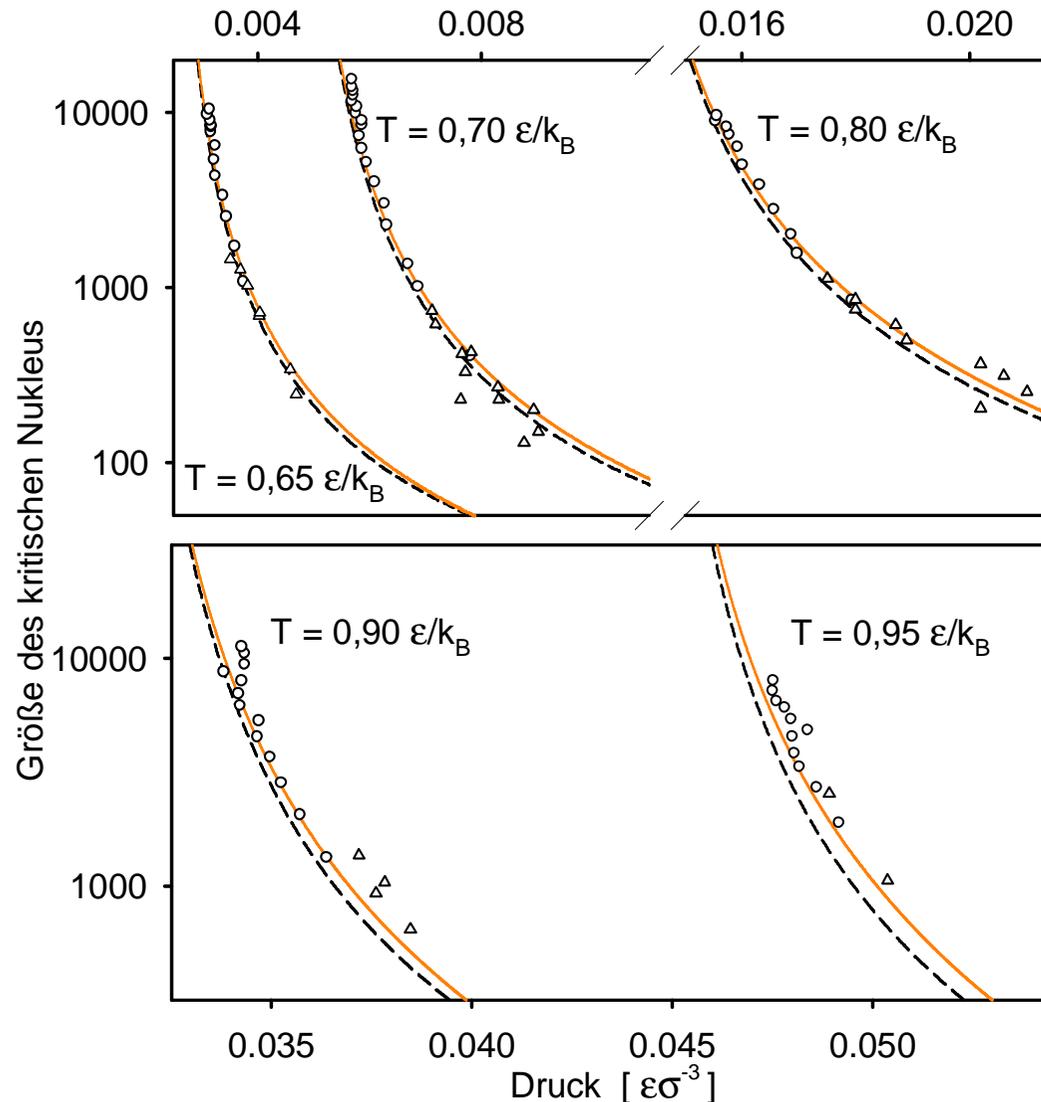
$$\delta_{T_0} = \left(\frac{0,7}{T_c^* - T^*} - 0,9 \right) Rn^{-1/3}$$

Oberflächenspannung aus Normaldruckprofilen



● Simulation — planar - - Korrelation

Modifikation der klassischen Theorie



Oberflächenkorrektur (SPC) der klassischen Theorie berücksichtigt

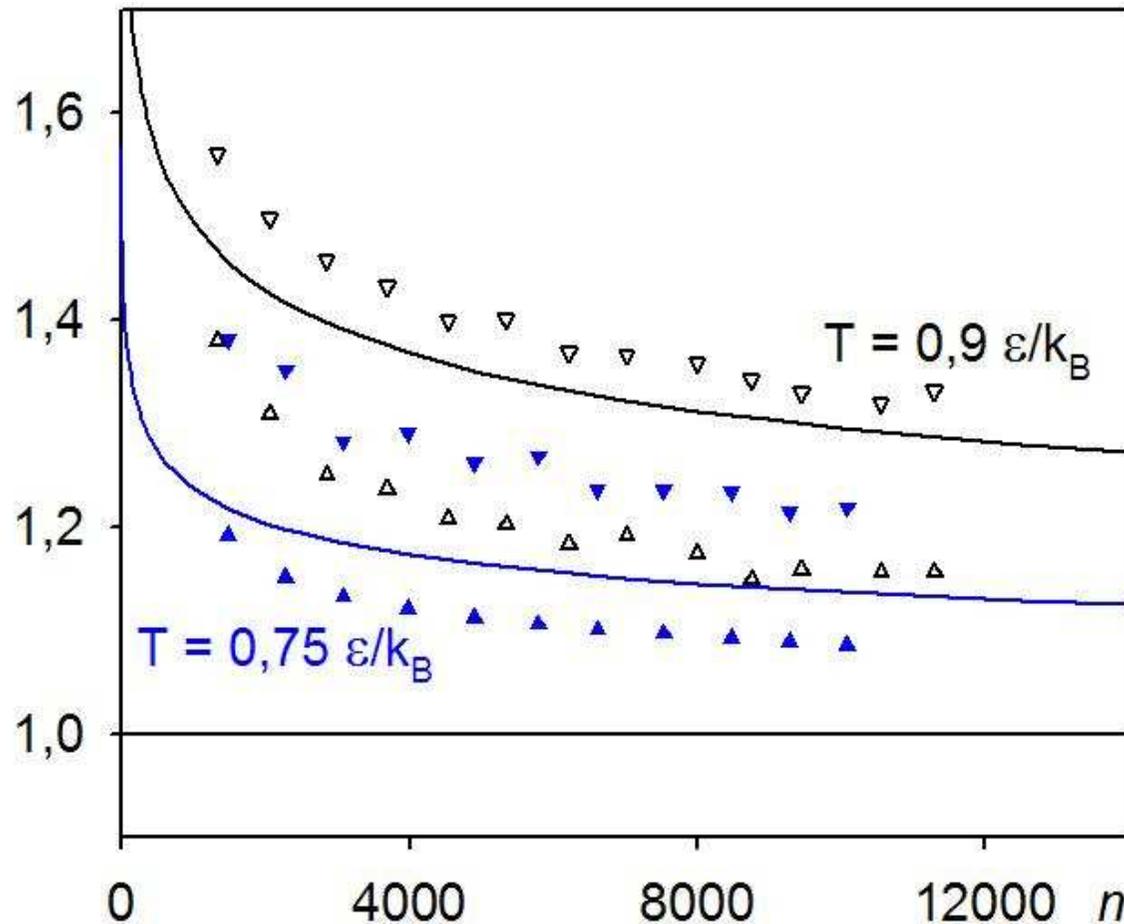
$$\zeta_n = \int_0^n \gamma_n \frac{dA_n}{dn} dn$$

und geht von einer nichtsphärischen Oberfläche aus:

$$\frac{A_n}{A_0} = \frac{0,85(1-T/T_c)^{-1} + 0,24n^{1/3}}{1 + 0,24n^{1/3}}$$

- △ Simulationsergebnisse
- - - Klassische Theorie
- Oberflächenkorrektur (SPC)

Effektiver Exzessradius



Der sterische Faktor A_n/A_0 , umgerechnet auf den Radius, führt auf einen **Exzessradius** in der Größenordnung der **Grenzschichtdicke**.

— $\sqrt{A_n/A_0}$

\triangle \blacktriangle $1 + \delta_{To}/R_{cap}$

∇ \blacktriangledown $1 + D_{\rho,vap}/R_{cap}$

Nukleationsrate

„Anzahl der Tropfen pro Volumen- und Zeiteinheit“

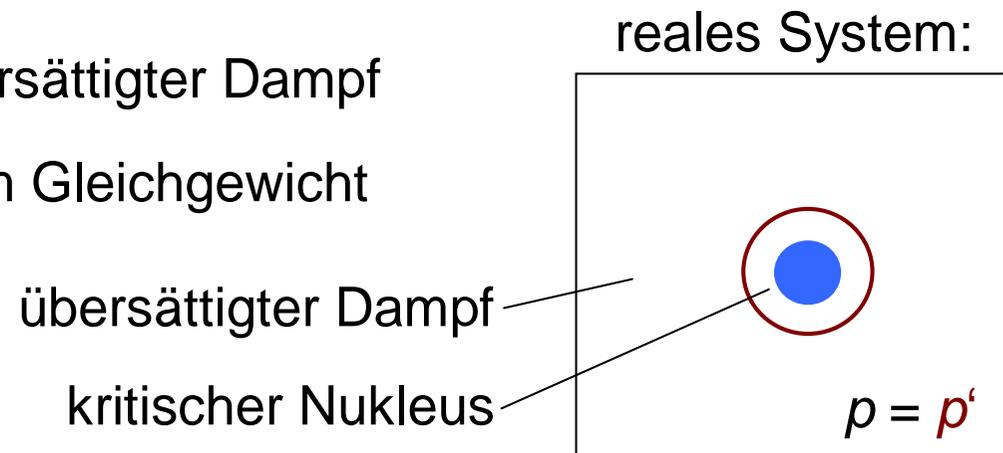
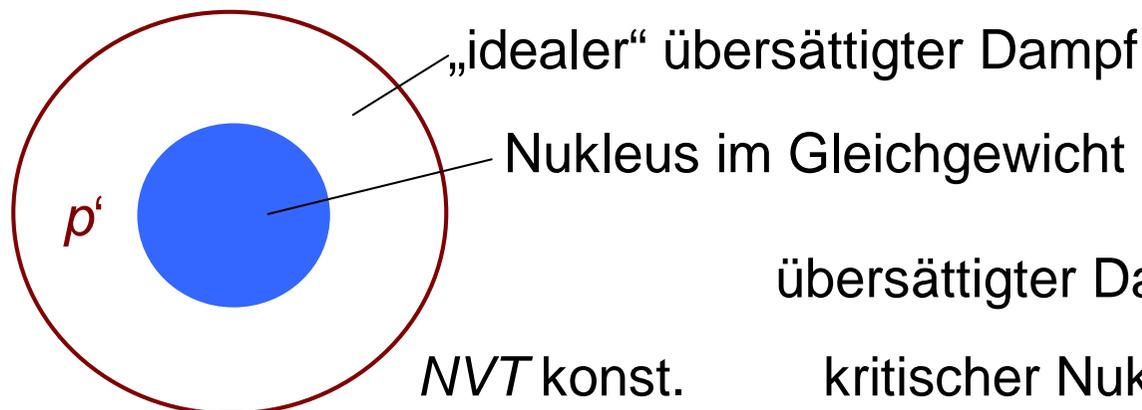
Klassische Theorie (1921-66):

$$J = \frac{pA^* \rho_{\text{mon}}^2}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{k_B T}\right) Z \vartheta$$

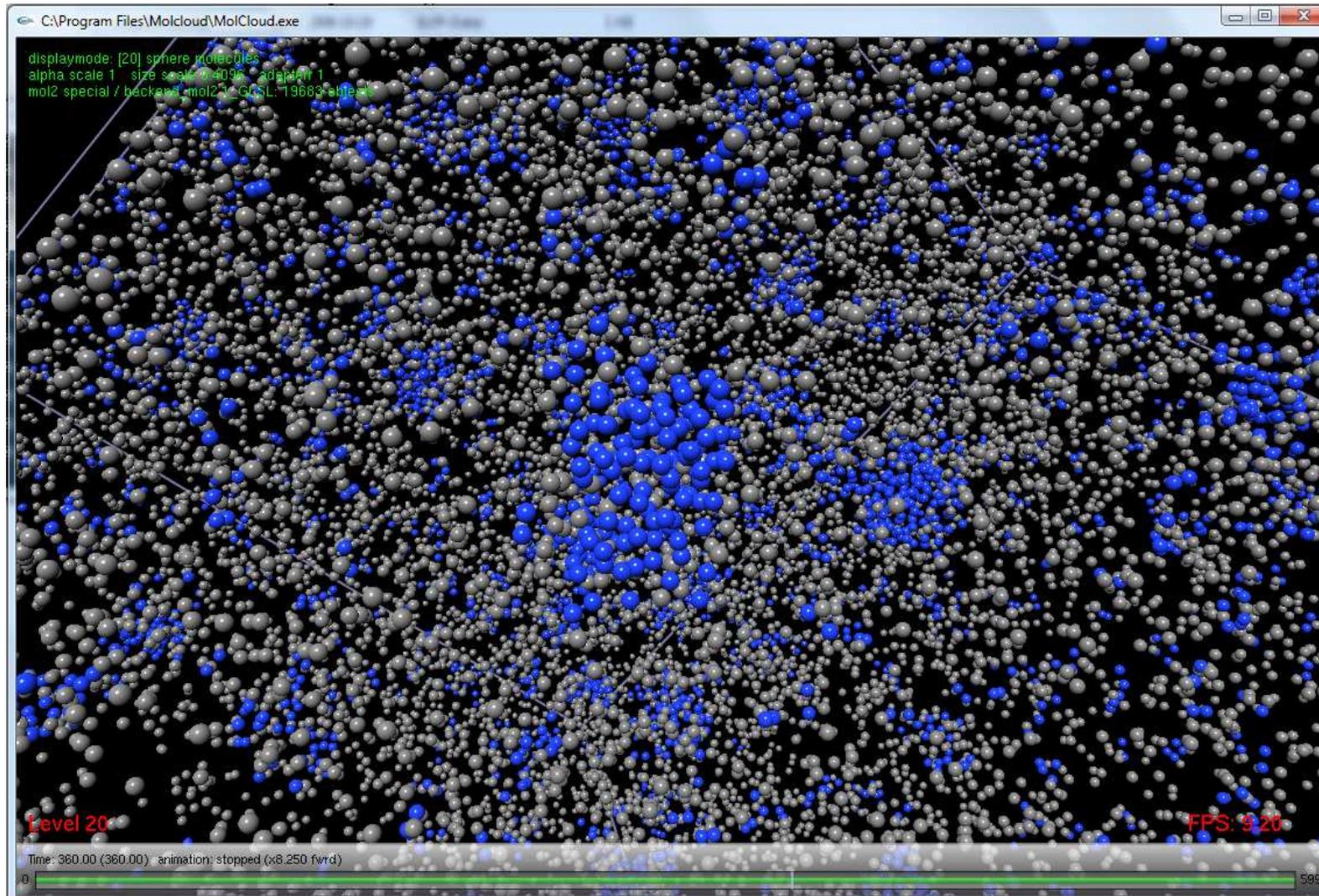
Modell von Hale (1984):

$$J = 0,75 J_c \rho_r^{-\frac{2}{3}} \left(\frac{T_r}{\eta}\right)^{-\frac{1}{2}} p_r^2 1,16^{-\left(\frac{kT}{\Delta\mu}\right)^2} \eta^3$$

Theorie von Reguera und Reiss (2004):



Nukleation: Video



Direkte Nukleationssimulation

- MD-Zeitschritt liegt in der Regel zwischen 2 und 5 fs
- Ein Intervall von 1 ns entspricht $2 - 5 \cdot 10^5$ Zeitschritten
- Ein gesättigter Dampf mit einem Volumen von $(0,1 \mu\text{m})^3$ enthält:
80.000 Moleküle (Methan bei 114 K = $0,6 T_{c, \text{CH}_4}$)
700.000 Moleküle (CO_2 bei 253 K = $0,83 T_{c, \text{CO}_2}$)
- Eine Nukleationsrate kann nur bestimmt werden, wenn einige Nuklei, mindestens ca. 10, aufgetreten sind

$$\# \text{Nuklei} / (\text{Volumen } V \times \text{Zeit } \Delta t) = \text{Nukleationsrate } J$$

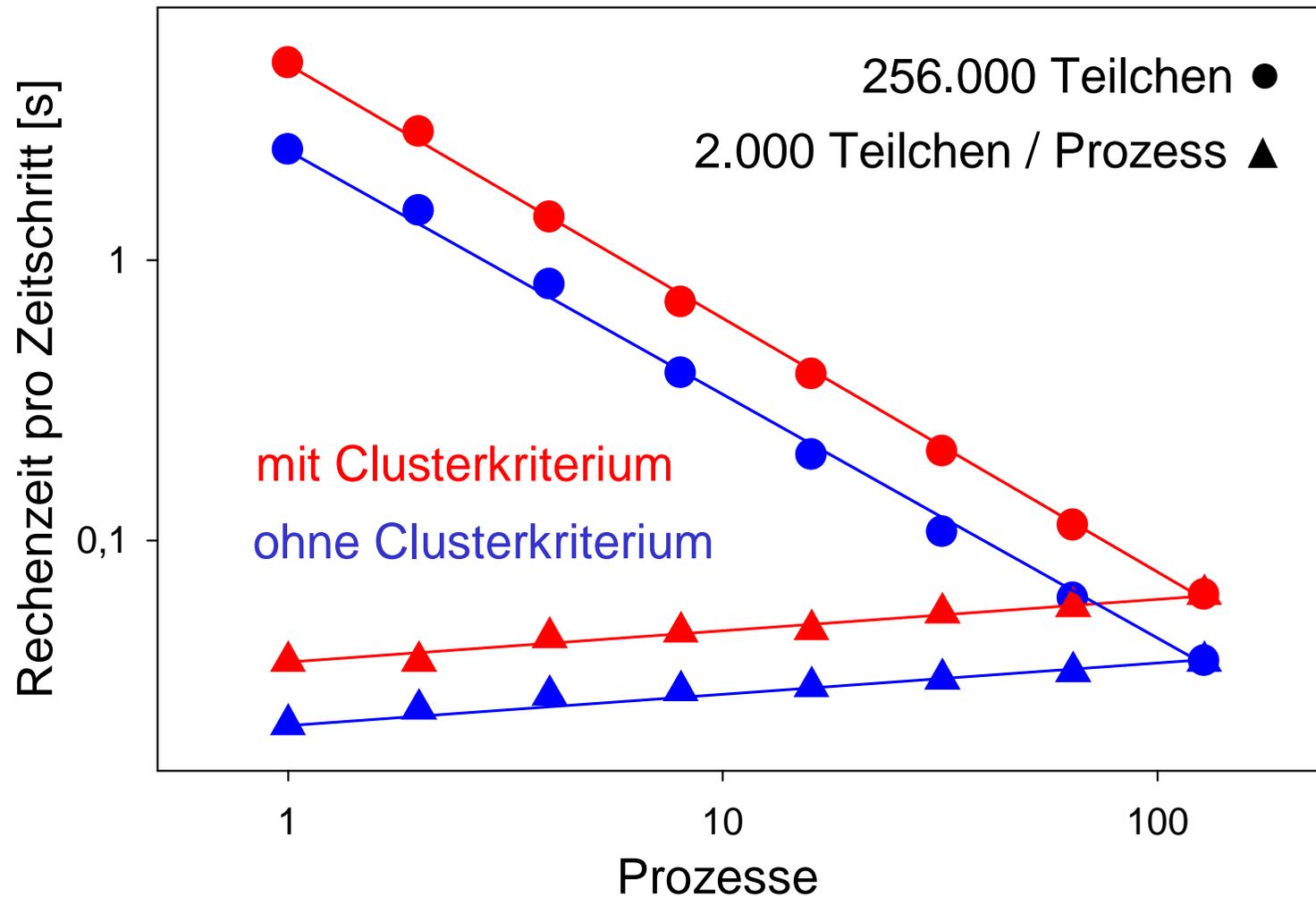
$$10 / (10^{-21} \text{ m}^3 \times 10^{-9} \text{ s}) = 10^{31} / \text{m}^3\text{s}$$

Molekulardynamik
ab $10^{31} / \text{m}^3\text{s}$



Experiment
bis zu $10^{23} / \text{m}^3\text{s}$

Massiv-parallele MD-Simulation



Auswertung der NVT-Simulationen

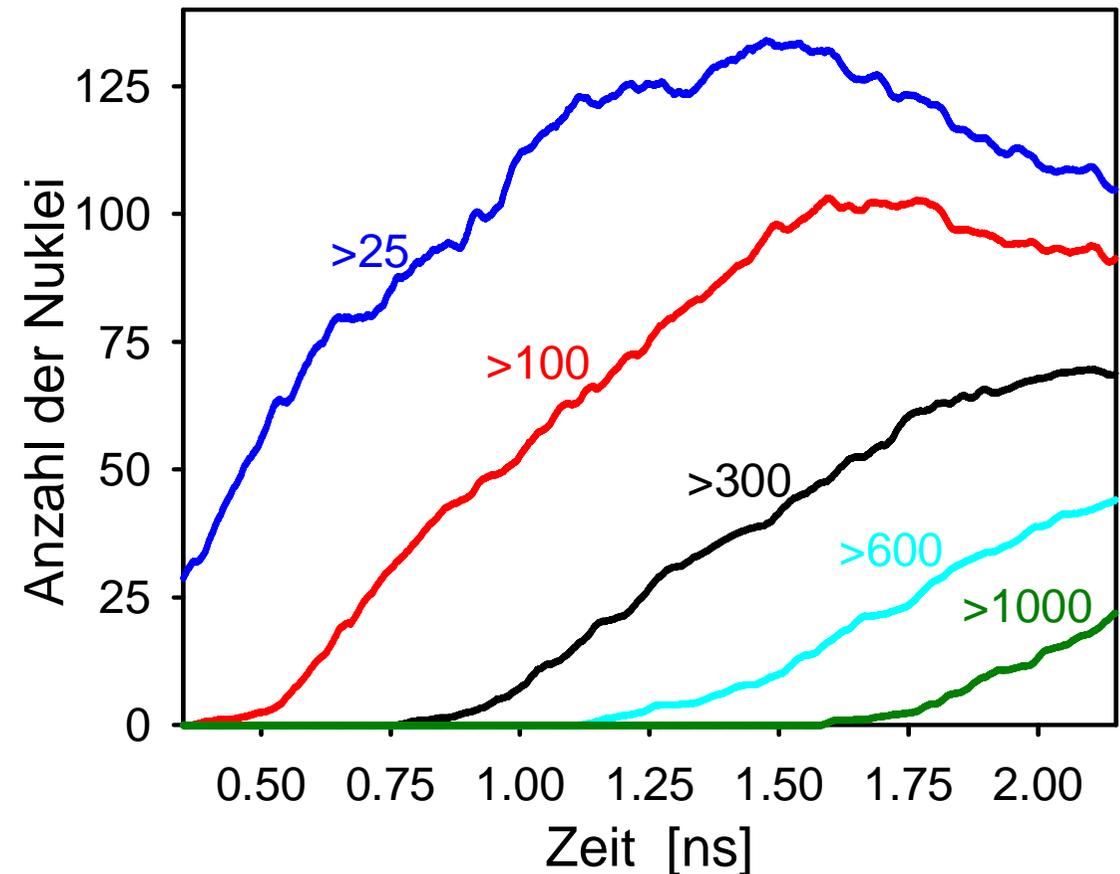
Nukleationsrate $J_{\geq i}$ nach Yasuoka und Matsumoto (1998):

Anzahl entstehender Nuklei mit $\geq i$ Molekülen pro Volumen und Zeit

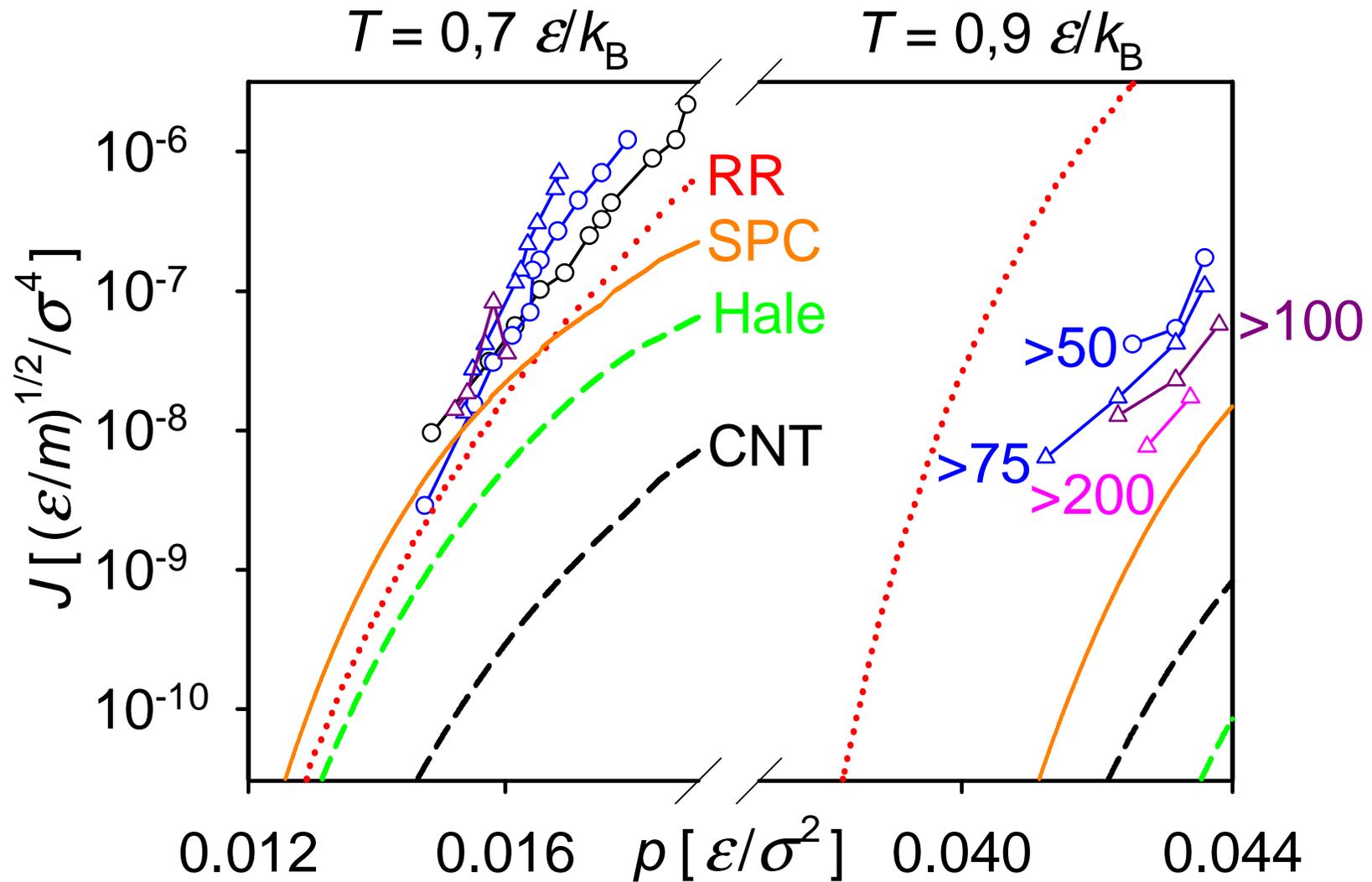
Ansatz:

bestimme $J_{\geq i}$
für verschiedene i

250.000 Methanmoleküle
bei 130 K und 1.606 mol/l
(Standard-LJ-Potential)



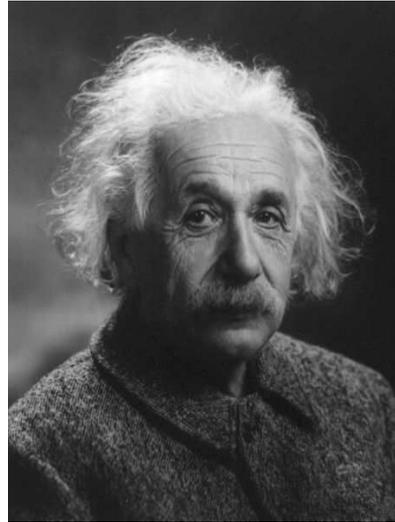
Nukleationsrate aus NVT-Simulationen



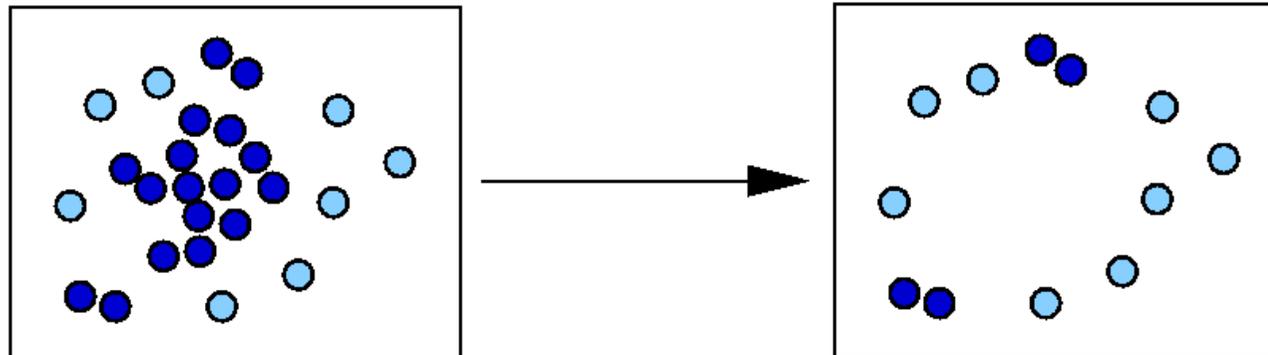
Der szilárdsche Dämon



SZILÁRD



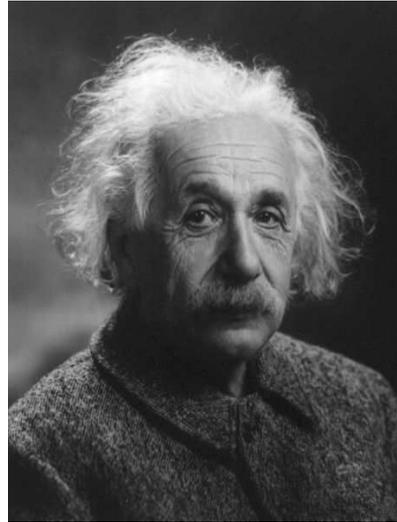
EINSTEIN



McDonald's Dämon



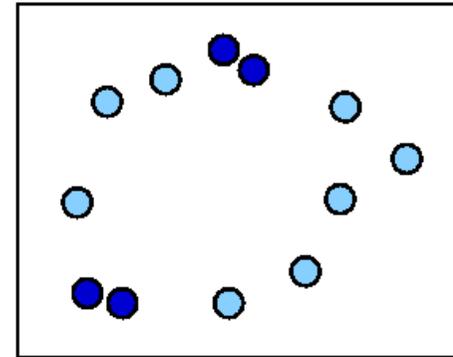
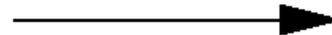
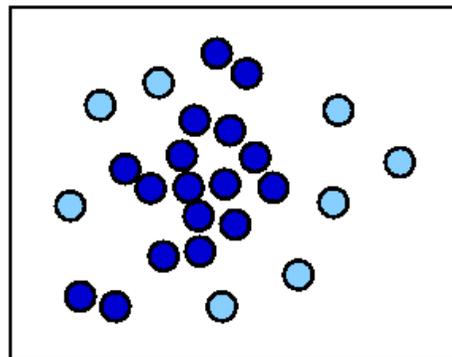
SZILÁRD



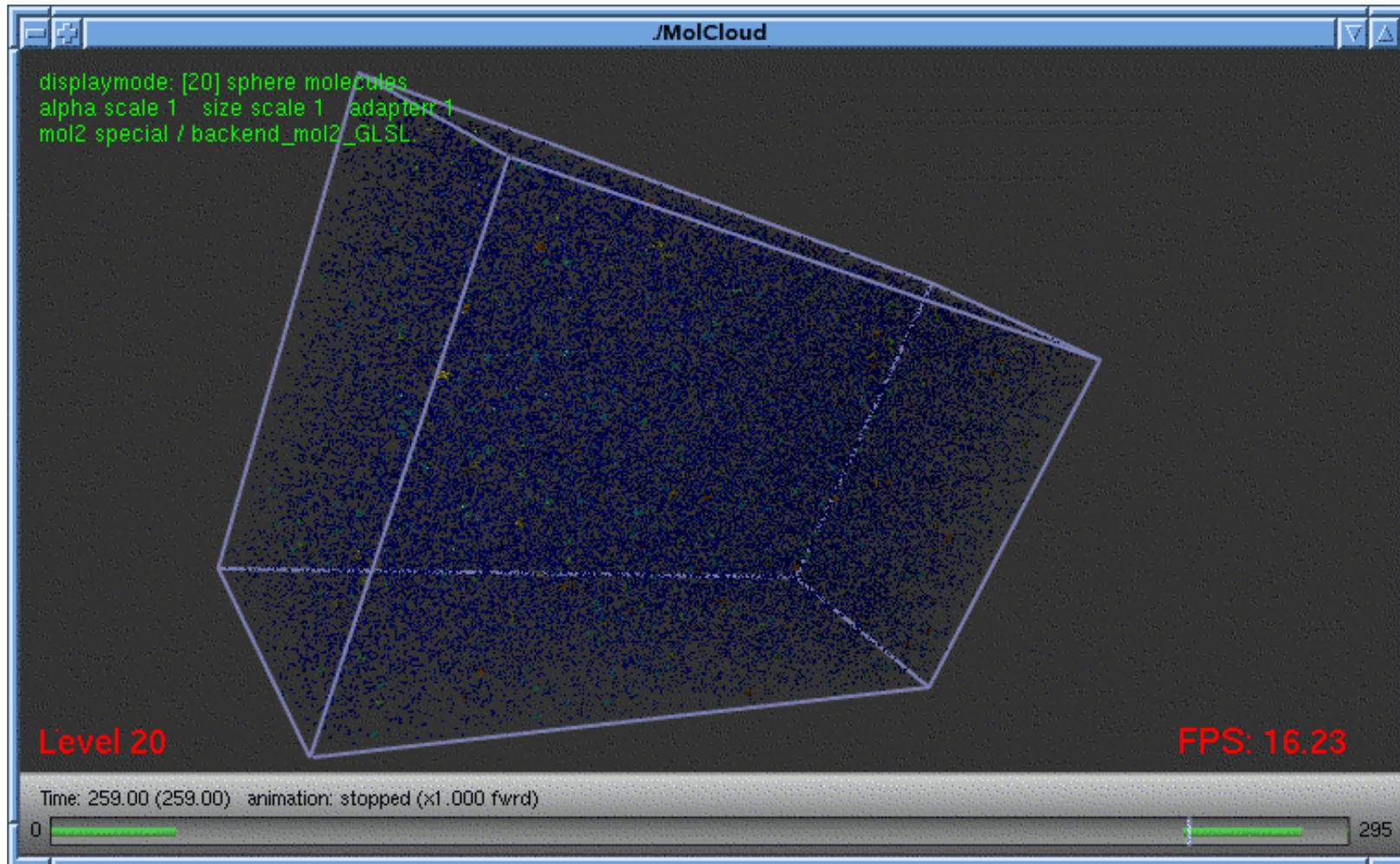
EINSTEIN



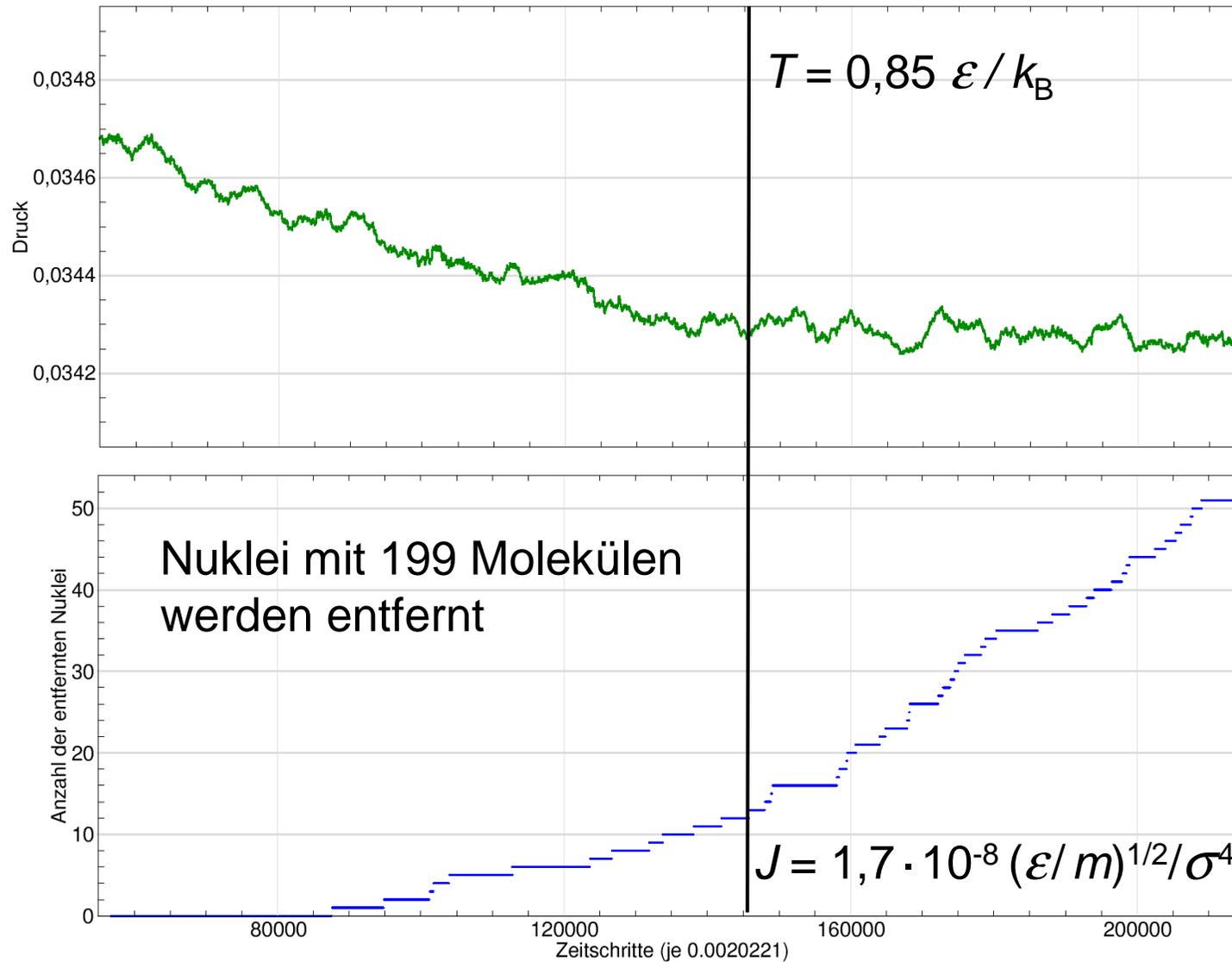
McDONALD



Simulation im metastabilen μ VT-Ensemble

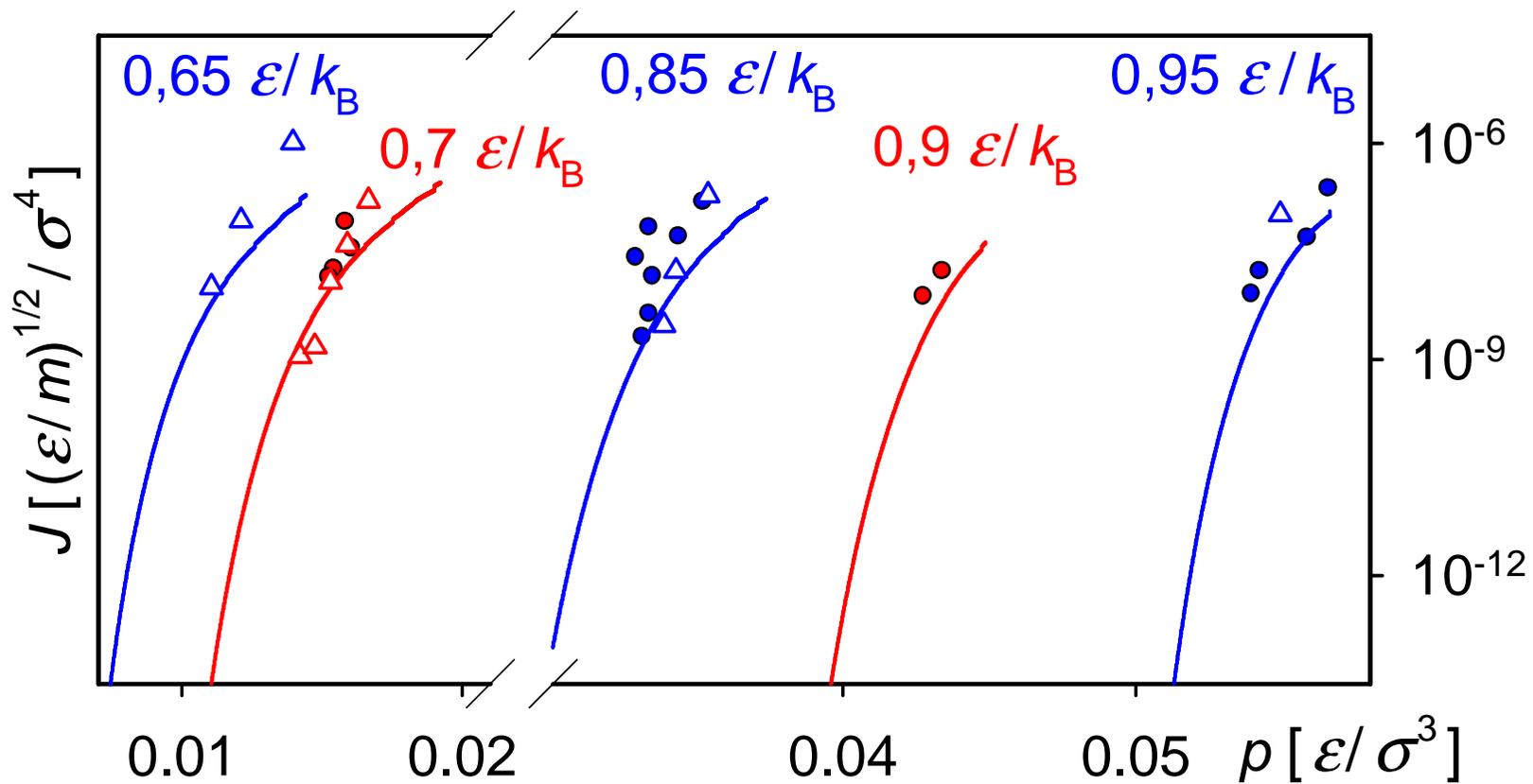


Einstellung des metastabilen Gleichgewichts



Nukleationsrate

- Simulation (kanonisch, $i > 120$)
- △ Simulation (großkanonisch)
- Oberflächenkorrektur (SPC)



Zusammenfassung

- Zur Bestimmung von Nukleationsraten ist es sinnvoll, möglichst große Systeme zu simulieren
- Im großkanonischen Ensemble mit McDonald's Dämon können der metastabile Zustand und der Nukleationsvorgang gleichzeitig untersucht werden
- Die klassische Nukleationstheorie kann so modifiziert werden, dass sie die Nukleationsrate, die kritische Größe und die Oberflächenspannung reproduziert