

Berechnungen zu fluiden Phasengrenzen  
mit Ansätzen für die freie Energie  
im Vergleich mit molekulardynamischen Simulationen

dem Fachbereich Maschinenbau  
der Helmut-Schmidt-Universität  
Universität der Bundeswehr Hamburg  
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs  
vorgelegte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Christopher Holzkecht

aus Bochum

Stuttgart, im Juli 2006

1. Prüfer: Prof. Dr.-Ing. Stephan Kabelac
2. Prüfer: Prof. Dr.-Ing. Rudolph Eggers

Tag der mündlichen Prüfung: 07.11.2005

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Kontinuumsmechanik der ebenen Grenzfläche</b>	<b>5</b>
2.1	Die freie Energie einer inhomogenen Phase . . . . .	5
2.1.1	Ansatz nach Cahn und Hilliard . . . . .	5
2.1.2	Ansatz nach Morgner . . . . .	7
2.2	Der Spannungs- und Drucktensor einer inhomogenen Phase . . . . .	8
2.2.1	Die Tangentialkomponente des Drucks . . . . .	10
2.2.2	Die Normalkomponente des Drucks . . . . .	15
2.3	Kalorische Größen in einer inhomogenen Phase . . . . .	16
2.4	Gleichgewicht . . . . .	18
2.4.1	Grenzflächenspannung - energetische Herleitung . . . . .	18
2.4.2	Grenzflächenspannung - mechanische Herleitung . . . . .	21
2.4.3	Äquivalenz beider Herleitungen . . . . .	22
2.4.4	Lösung des Ansatzes nach Cahn und Hilliard . . . . .	24
2.5	Nicht-Gleichgewicht . . . . .	28
<b>3</b>	<b>MD-Simulation der ebenen Grenzfläche</b>	<b>33</b>
3.1	Grundlagen . . . . .	33
3.1.1	Prinzip . . . . .	33
3.1.2	Bewegungsgleichungen und Temperierung . . . . .	35
3.1.3	Periodische Randbedingungen . . . . .	38
3.1.4	Statistischer Fehler für einen Mittelwert aus einer MD-Simulation	40
3.2	Grenzflächensimulationen . . . . .	42
3.2.1	Systemaufbau und Simulationsführung . . . . .	42
3.2.2	Berechnung der ortsabhängigen Verläufe . . . . .	42

3.2.3	Berechnung der Grenzflächenspannung und der Druckkomponenten	46
3.2.4	Korrekturen für langreichweitige Wechselwirkungen . . . . .	47
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>49</b>
4.1	Molekulardynamische Simulationen . . . . .	49
4.1.1	Grenzflächenspannung und Dichteverläufe . . . . .	51
4.1.2	Druckverläufe . . . . .	55
4.1.3	Wärmeleitfähigkeiten . . . . .	57
4.2	Zustandsgleichungen für das Lennard-Jones Modellfluid . . . . .	60
4.2.1	Ableitung einer Zustandsgleichung für das Lennard Jones Modell- fluid . . . . .	60
4.2.2	Kubische Zustandsgleichungen vom Typ van der Waals . . . . .	63
4.2.3	Fundamentalgleichung für das Lennard-Jones Modellfluid . . . . .	65
4.2.4	Vergleich der Zustandsgleichungen . . . . .	65
4.3	Gleichgewicht . . . . .	72
4.3.1	Ansatz nach Cahn und Hilliard . . . . .	72
4.3.2	Ansatz nach Morgner . . . . .	85
4.4	Stationäres Nichtgleichgewicht . . . . .	108
4.4.1	Lösung der Bilanzgleichungen . . . . .	108
4.4.2	Beispielhafte Berechnung von Verdampfung und Kondensation . .	114
4.4.3	Vergleich mit molekulardynamischen Simulationen . . . . .	116
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>135</b>
	<b>Anhang</b>	<b>139</b>
<b>A</b>	<b>Gleichungen zur Bestimmung der Konstanten <math>a'</math>, <math>b'</math> und <math>c'</math></b>	<b>139</b>
<b>B</b>	<b>Reduzierte Größen</b>	<b>141</b>
B.1	Reduzierung mit kritischen Größen . . . . .	141
B.2	Reduzierung mit Potentialparametern des Lennard-Jones Modellfluid . . .	142
B.3	Umrechnung der beiden Reduzierungsformen . . . . .	143
<b>C</b>	<b>Berechnung von Zustandsgrößen</b>	<b>145</b>
C.1	Innere Energie . . . . .	145

C.2	Enthalpie . . . . .	146
C.3	Entropie . . . . .	146
C.4	Freie Energie und freie Enthalpie . . . . .	146
<b>D</b>	<b>Grenzflächenspannung und Verlauf der Dichte nach Cahn und Hilliard in reduzierter Form</b>	<b>147</b>
<b>E</b>	<b>Partielle Ableitungen der Bilanzgleichungen</b>	<b>149</b>
<b>F</b>	<b>Ableitungen der Wärmeleitfähigkeit</b>	<b>151</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>152</b>

## Formelzeichen

### Lateinische Buchstaben:

Formelzeichen	Erläuterung	Einheit
$A$	Fläche	$\text{m}^2$
$a', b', c'$	kubische Gleichungsparameter	-
$B$	Breite des Grenzflächensystems	m
$D$	Deviator	$\text{N m}^{-2}$
$F$	freie Energie	J
$\tilde{f}$	molare freie Energie	$\text{J mol}^{-1}$
$F$	Kräftevektor	N
$f$	massenbezogener äußerer Kräftevektor	$\text{N kg}^{-1}$
$f$	Gewichtungsfunktion	$\text{m}^{-1}$
$\tilde{g}$	molare freie Enthalpie	$\text{J mol}^{-1}$
$g$	radiale Verteilungsdichte	-
$H$	Höhe des Grenzflächensystems	m
$H$	Hamiltonfunktion	J
$\dot{j}$	Diffusionsmassenstromdichtevektor	$\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$
$K$	Anzahl an Komponenten	-
$L$	Boxlänge	m
$m$	Masse	kg
$N$	Teilchenzahl	-
$n$	Stoffmenge	mol
$\dot{n}$	Stoffstromdichtevektor	$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$
$n$	Anzahl	-
$p$	Drucktensor	$\text{N m}^{-2}$
$p$	Druck(-komponente)	$\text{N m}^{-2}$
$Q$	Zustandssumme	-
$Q$	Wärme	J
$\dot{q}$	Wärmestromdichtevektor	$\text{J m}^{-2}$
$r$	Ortskoordinaten	m
$S$	Entropie	$\text{J K}^{-1}$
$\tilde{s}$	molare Entropie	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

---

$s$	statistische Ineffizienz	s
$T$	Temperatur	K
$t$	Zeit	s
$U$	innere Energie	J
$\tilde{u}$	molare innere Energie	$\text{J mol}^{-1}$
$V$	Volumen	$\text{m}^3$
$W$	Arbeit	J
$\boldsymbol{w}$	Geschwindigkeitsvektor	$\text{m s}^{-1}$
$u, v, w$	Komponenten von $\boldsymbol{w}$	$\text{m s}^{-1}$
$x, y, z$	Ortskoordinaten	m

### Griechische Buchstaben:

Formelzeichen	Erläuterung	Einheit
$\chi$	Skalierungsfaktor	-
$\delta$	Einheitstensor	$\text{N m}^{-2}$
$\epsilon$	Potentialparameter	$\text{N m}^{-1}$
$\Phi$	negative reduzierte Massieu-Funktion	-
$\gamma$	Grenzflächenspannung	$\text{N m}^{-1}$
$\varphi$	Potentialfunktion	$\text{N m}^{-1}$
$\kappa_1, \kappa_2$	Koeffizienten	$\text{J m}^2 \text{mol}^{-1}, \text{J m}^4 \text{m}^{-2}$
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit	$\text{J s}^{-1} \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\mu$	chemisches Potential	$\text{J mol}^{-1}$
$\theta$	Stufenfunktion	-
$\tilde{\rho}$	molare Dichte	$\text{mol m}^{-3}$
$\bar{\rho}$	gewichtete molare Dichte	$\text{mol m}^{-3}$
$\sigma$	Potentialparameter	m
$\sigma$	Varianz der Gewichtungsfunktion	m
$\boldsymbol{\tau}$	Spannungstensor	$\text{N m}^{-2}$
$\omega$	azentrischer Faktor	-
$\xi$	Reibungsfaktor	-
$\Psi$	Integrand	$\text{N m}^{-2}$
$\psi$	freie Energiedichte	$\text{J m}^{-3}$
$\dot{\psi}$	elektrische Dissipationsleistung	$\text{J m}^{-3} \text{s}^{-1}$

**Indizes:**

tiefgestellt:

Formelzeichen	Erläuterung
0	homogene Phase, Basiswert
2Ph	2-Phasen-System
B	Block
cut	Abschneidegröße
kin	kinetisch
LJ	Lennard-Jones Konvention
N	Normalrichtung zur Grenzfläche oder Normalverteilung
pot	potentiell
sim	Simulation
T	Tangentialrichtung zur Grenzfläche, teilchenbezogen
x, y, z	Ortskoordinaten

hochgestellt:

Formelzeichen	Erläuterung
'	erste Ableitung nach $z$
"	zweite Ableitung nach $z$
A	fiktiver Phasengrenzbereich
g	Gasphase
l	Flüssigphase
S	Sättigungsgröße
*	reduzierte Größe

**Naturkonstanten: [36]**

Formelzeichen	Erläuterung	Wert	Einheit
$R$	Universelle Gaskonstante	8,314472	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$k_B$	Boltzmannkonstante	$1,3806505 \cdot 10^{-23}$	$\text{J K}^{-1}$
$N_A$	Avogadrokonstante	$6,0221415 \cdot 10^{23}$	$\text{mol}^{-1}$
$h$	Plancksches Wirkumsquantum	$6,6260693 \cdot 10^{-34}$	$\text{J s}$



---

# 1 Einleitung

Die gezielte Einstellung von Nichtgleichgewichtszuständen zwischen zwei fluiden Phasen bildet die Grundlage nahezu aller thermischen Trennverfahren in der Verfahrens- und Chemietechnik. Der natürliche Ausgleichsprozess, also das Bestreben des Systems, den thermodynamischen Gleichgewichtszustand einzustellen, kann zur selektiven Trennung einzelner Komponenten genutzt werden. Die Kenntnis der Kinetik des Stoffübergangs ist zur Dimensionierung von verfahrenstechnischen Apparaten wichtig. Diese wird durch die Wärme- und Stoffübertragungsvorgänge im Phasengrenzbereich bestimmt, deren Verständnis eine gezielte Beeinflussung und Ausnutzung aus technischer und betriebswirtschaftlicher Sicht ermöglicht.

Aus den Konzentrationsverläufen zwischen zwei Kernphasen eines fluiden Systems ist es möglich, die Grenzflächenspannung dieses Systems zu berechnen. Die Grenzflächenspannung des fluiden Systems wiederum bestimmt in Anwesenheit einer dritten festen Phase das Benetzungsverhalten des Systems mit. Ein gutes Benetzungsverhalten ist beispielsweise in Füllkörper- oder Packungskolonnen, Verdampfern und Kondensatoren wünschenswert, um eine hohe spezifische Austauschfläche und somit große Durchsätze bzw. kleine Apparategrößen zu ermöglichen. Aus der Verdampfung ist bekannt, dass in der Mikrozone des Dreiphasenbereichs u.a. durch die Adhäsionsenergie der Festkörperoberfläche ein besonders intensiver Stofftransport stattfindet [28]. Auch zur Beschreibung von Systemen mit stark gekrümmten Grenzflächen ist die Kenntnis der Grenzflächenspannung unerlässlich. Die Druckdifferenz beispielsweise eines Systems mit einem Tropfen in einer Gasphase im mechanischen Gleichgewichtszustand wird durch die Grenzflächenspannung mitbestimmt. Ebenso gilt dies für spontane Phasenübergänge der Kondensation oder Resublimation, deren Verlauf durch Keimbildungsansätze beschrieben werden.

Ein theoretischer Ansatz zur Beschreibung von Phasengrenzbereichen ist die Dichtegradiententheorie. Sie geht auf Arbeiten von van der Waals zurück, die 1958 von Cahn und Hilliard [8] aufgegriffen wurden. Eine allgemeine Beschreibung für inhomogene Fluide durch das Dichtefeld liefert die Dichtefunktionaltheorie [14]. Hier werden die intermole-

kularen Kräfte zwischen den Teilchen in der Grenzfläche explizit berücksichtigt. Die Dichtegradiententheorie stellt eine Näherung der Dichtefunktionaltheorie dar. Sie ermöglicht die Beschreibung des Phasengrenzgebietes ohne die Vorgabe eines intermolekularen Wechselwirkungspotentials und ist somit für die praktische thermodynamische Anwendung von besonderem Interesse. Die Berechnung von Konzentrationsverläufen durch den Phasengrenzgebiet und Grenzflächenspannungen für den Gleichgewichtsfall mit unterschiedlichen Zustandsgleichungen wurde bereits eingehend an realen Stoffen untersucht ([12], [10]).

Um die Gültigkeit der Näherungen der Dichtegradiententheorie überprüfen zu können, stehen einerseits (reale) Experimente, also Messungen zur Verfügung. Sie sind gut in der Lage, z.B. die integrale Größe Grenzflächenspannung und das hieraus resultierende Benetzungsverhalten durch Kontaktwinkel vergleichen zu können. Für eine verdichtete Stickstoffatmosphäre wurden für die Flüssigkeiten Wasser, Formamid, Ethandiol und Toluol Grenzflächenspannungen und Kontaktwinkel auf einer Teflonfläche berechnet und mit Messwerten verglichen [22]. Zur Berechnung der Grenzflächenspannungen zwischen den fluiden Phasen und der Festkörperoberfläche wurde die Grenzflächenspannung nach der Dichtegradiententheorie um einen Term erweitert, der die Flächenenergie der Fluidmolekülschicht direkt an der Wand beschreibt. Für den Fall des Nichtgleichgewichts ist der Stoffübergangskoeffizient eine der Messung zugängliche und zur Verifizierung der Berechnungen verwendbare Größe. In diesen experimentellen Arbeiten gelingt es aber nicht, die Strukturen im nur wenige Moleküllagen dicken Phasengrenzgebiet eines Flüssig-Gas-Systems im Detail aufzulösen. Beispielsweise mit Hilfe der orts aufgelösten, laserinduzierten Fluoreszenz [25] kann die Messung von Konzentrationsverläufen nur im Mikrometer-Bereich erfolgen.

Eine andere Möglichkeit zum Vergleich der analytischen Berechnungen mit der Dichtegradiententheorie bieten molekulardynamische Computersimulationen. Hierdurch sind auch die Verläufe der einzelnen Größen innerhalb der Grenzschicht zugänglich und geben durch ein verbessertes Verständnis der Struktur und im Nichtgleichgewichtsfall der Transportmechanismen auch Denkanstöße für die kontinuumsmechanischen Berechnungen. Die Grundlagen zu molekulardynamischen Simulationsmethoden sind u.a. in den Büchern von Allen und Tildesly [2] oder Haile [18] dargelegt. Grenzflächenberechnungen für das Lennard-Jones Modellfluid sind für den Gleichgewichtsfall von Mecke durchgeführt worden [34], für den Nichtgleichgewichtsfall der Verdampfung stehen Ergebnisse

---

von Lotfi [31] zur Verfügung. Reale Stoffsysteme zum Vergleich wurden z.B. von Alexandre (Wasser) [1] berechnet. Festlegungen der Simulation beispielsweise hinsichtlich einer Beschränkung der Teilchenzahl und somit Geometrie, können beim Vergleich mit den kontinuumsmechanischen Ansätzen durch die Wahl der Randbedingungen ausgeglichen werden. Hierdurch entstehen u.U. Systeme, die nicht ohne weiteres experimentell untersucht werden können, die aber den Zweck der Validierung des mathematischen Ansatzes bzw. der gemachten Näherung, erfüllen.

In Rahmen dieser Arbeit wurden molekulardynamische Simulationen für das Lennard-Jones Modellfluid im thermodynamischen Gleichgewicht durchgeführt, um eine Validierung des Drucktensors für die kontinuumsmechanischen Ansätze nach Cahn und Hilliard und einem neuen Ansatz nach Morgner zu ermöglichen. Zum Vergleich der Ergebnisse mit der Erweiterung der Dichtegradiententheorie auf thermodynamisches Nichtgleichgewicht wurden Simulationsergebnisse für die Verdampfung durch Absenkung des gaseitigen Normaldrucks verwendet.



---

## 2 Kontinuumsmechanik der ebenen Grenzfläche

### 2.1 Die freie Energie einer inhomogenen Phase

#### 2.1.1 Ansatz nach Cahn und Hilliard

Cahn und Hilliard veröffentlichten 1958 einen Ansatz für die freie Energie eines inhomogenen Einstoffsystems [8]. Sie gehen davon aus, dass die lokale freie Energie pro Volumen (freie Energiedichte)  $\psi$  sowohl von den lokalen Zustandsgrößen (Temperatur  $T$ , molare Dichte  $\tilde{\rho}$ ), als auch von der Dichteänderung in der Umgebung abhängt. Diese beiden Anteile werden mathematisch durch eine Taylorentwicklung der freien Energiedichte  $\psi$  um den Entwicklungspunkt der freien Energiedichte einer homogenen Phase  $\psi_0$  gewonnen mit Vernachlässigung von Termen höherer Ordnung. Für isotrope Medien resultiert für die volumenspezifische freie Energie:

$$\psi(T, \tilde{\rho}, \nabla \tilde{\rho}, \nabla^2 \tilde{\rho}, \dots) = \psi_0(T, \tilde{\rho}) + \kappa_1 \nabla^2 \tilde{\rho} + \kappa_2 (\nabla \tilde{\rho})^2 + \dots \quad (2.1)$$

Im Falle einer ebenen Phasengrenzfläche wird daraus ein eindimensionales Problem:

$$\psi(T, \tilde{\rho}, \tilde{\rho}', \tilde{\rho}'', \dots) = \psi_0(T, \tilde{\rho}) + \kappa_1 \tilde{\rho}'' + \kappa_2 \tilde{\rho}'^2 + \dots \quad (2.2)$$

mit den Abkürzungen

$$\tilde{\rho}' = \left( \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial z} \right)_{\tilde{\rho}, \tilde{\rho}'', T} \quad (2.3)$$

und

$$\tilde{\rho}'' = \left( \frac{\partial \tilde{\rho}'}{\partial z} \right)_{\tilde{\rho}, \tilde{\rho}'', T} = \left( \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial z} \right)_{\tilde{\rho}, \tilde{\rho}'', T} \right)_{\tilde{\rho}, \tilde{\rho}'', T} \quad (2.4)$$

für die partielle erste und zweite Ableitung der Dichte nach der Ortskoordinaten  $z$ .

Wieder für den 3-dimensionalen Fall ergibt sich mit den o.g. Annahmen für die freie Energie  $F$  in einem Volumen  $V$  durch Integration über dieses Volumen:

$$\begin{aligned} F &= \int_V \psi(T, \tilde{\rho}, \nabla \tilde{\rho}, \nabla^2 \tilde{\rho}, \dots) dV = \\ &= \int_V [\psi_0(T, \tilde{\rho}) + \kappa_1 \nabla^2 \tilde{\rho} + \kappa_2 (\nabla \tilde{\rho})^2 + \dots] dV \end{aligned} \quad (2.5)$$

Durch den Gaußschen Satz ("divergence theorem") lässt sich der zweite Teil des Volumenintegrals mit  $\nabla^2 \tilde{\rho}$  in ein Volumenintegral mit  $(\nabla \tilde{\rho})^2$  und ein Flächenintegral mit  $\nabla \tilde{\rho}$  umformen.

$$\int_V [\kappa_1 \nabla^2 \tilde{\rho}] dV = - \int_V \left[ \frac{d\kappa_1}{d\tilde{\rho}} (\nabla \tilde{\rho})^2 \right] dV + \int_A [\kappa_1 \nabla \tilde{\rho} \cdot \vec{n}] dA \quad (2.6)$$

Im Phasengleichgewicht gilt an den Integrationsrändern für das Flächenintegral  $\nabla \tilde{\rho} = 0$ : d.h. das Flächenintegral verschwindet und Gleichung (2.5) lässt sich vereinfachen zu:

$$F = \int_V \left[ \psi_0(T, \tilde{\rho}) + \underbrace{\left( -\frac{d\kappa_1}{d\tilde{\rho}} + \kappa_2 \right)}_{\kappa} \cdot (\nabla \tilde{\rho})^2 + \dots \right] dV \quad (2.7)$$

Im Falle einer ebenen Phasengrenzfläche, wird daraus ein eindimensionales Problem der Form:

$$F = \int_z \left[ \psi_0(T, \tilde{\rho}) + \kappa \cdot \left( \frac{d\tilde{\rho}}{dz} \right)^2 + \dots \right] dz = \int_z [\psi_0(T, \tilde{\rho}) + \kappa \cdot \tilde{\rho}'^2 + \dots] dz \quad (2.8)$$

Cahn und Hilliard folgern nun aus der Gleichheit der Integrale 2.5 und 2.7, dass auch die Integranden gleich sind und somit die lokale freie Energiedichte  $\psi$  in erster Näherung aus nur zwei Termen besteht:

$$\psi(T, \tilde{\rho}, \tilde{\rho}') = \psi_0(T, \tilde{\rho}) + \kappa \tilde{\rho}'^2 = \tilde{f}_0 \tilde{\rho} + \kappa \tilde{\rho}'^2, \quad (2.9)$$

einem Anteil, der die freie Energie beschreibt, die eine homogene Phase mit der lokal vorliegenden Zusammensetzung hätte und einem zweiten (verkürzten) Anteil, der durch den Gradient der Dichte an dieser Stelle bestimmt wird. Die Gleichheit zweier Integranden ist durch die Gleichheit ihrer Integrale über denselben Integrationsraum aber noch nicht zwingend gegeben. Die Folgerung, dass sich somit die lokale freie Energie

durch den Ausdruck des Integranden in Gleichung (2.7) ersetzen lässt, ist somit nicht eindeutig gegeben und für den allgemeinen Fall somit falsch. Nur für den Fall der Vernachlässigung des gesamten Beitrags der zweiten Ableitung ( $\kappa_1 = 0$ ) ist Gleichung (2.9) mathematisch korrekt, aber physikalisch nicht motiviert. Die von Cahn und Hilliard weitergeführte Ableitung des Dichteverlaufs (Minimierung der Grenzflächenspannung, s. Abschnitt 2.4.4) ist jedoch richtig, da auch hier für das Integral der Grenzflächenspannung analog zu Gleichung (2.5) der Gaußsche Satz angewendet werden kann. Die Übernahme des verkürzten Ansatzes zur Ableitung des thermodynamischen Drucks (Tangentialkomponente des Drucks), wie sie in Kapitel 2.2 beschrieben wird, ist hingegen falsch, da durch den Informationsverlust  $\kappa_1 = 0$  der Verlauf nicht mehr richtig wiedergegeben wird. Die Ausgangsgleichung (2.2) wird im folgenden als der vollständige Ansatz nach Cahn und Hilliard bezeichnet.

### 2.1.2 Ansatz nach Morgner

Ein neuer Ansatz zur Charakterisierung von inhomogenen Phasen wurde von H. Morgner beschrieben (Persönliche Korrespondenz, Arbeitspapier, Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Leipzig, 2001). Ausgangspunkt ist auch hier die Fundamentalgleichung in den Variablen  $T$  und  $\tilde{\rho}$ , die molare freie Energie, die sich im homogenen Fall mit dem bekannten Zusammenhang

$$\tilde{f}_0(T, \tilde{\rho}) = \tilde{u}_0(T, \tilde{\rho}) - T \cdot \tilde{s}_0(T, \tilde{\rho}) \quad (2.10)$$

aus der inneren Energie  $\tilde{u}_0$  und dem Entropieterm  $T \cdot \tilde{s}_0$  berechnen lässt. Zur Beschreibung einer inhomogenen Phase wird zunächst von einer konstanten Temperatur ausgegangen. Dies ist beispielsweise im Phasengrenzbereich eines Einstoffsystems im stofflichen Gleichgewicht der Fall. Die Dichte ist eine Funktion des Ortes ( $\tilde{\rho}(z)$ ). Mit der statistischen Thermodynamik lässt sich zeigen, dass die Entropie nur vom lokalen Wert der Dichte abhängt [8], demnach der Übergang zur inhomogenen Phase keine neue Betrachtung erfordert. Die lokale innere Energie hingegen ist durch ihren Residualanteil, der die potentielle Energie, d.h. die Wechselwirkungen zu den Nachbarmolekülen darstellt, von der Zusammensetzung in der näheren Umgebung abhängig. Morgner berücksichtigt diese Abhängigkeit, indem er statt der lokalen Dichte  $\tilde{\rho}$  eine gewichtete Dichte  $\bar{\rho}$  in die kalorische Zustandsgleichung für die homogene Phase  $\tilde{u}_0$  einsetzt. Die gewichtete Dichte

wird durch ein Faltungsintegral der Form

$$\bar{\rho}(z) = \int_{-\infty}^{\infty} f(z' - z) \cdot \tilde{\rho}(z') dz' \quad (2.11)$$

definiert.  $\bar{\rho}$  ist eine lokale Größe, beinhaltet aber an jeder Stelle Information aus dem gesamten Wertebereich der Funktion  $\tilde{\rho}(z)$ . Die Faltungs- oder Gewichtungsfunktion  $f(z)$  muss die Bedingung

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(z') dz' = 1 \quad (2.12)$$

erfüllen. Die genaue Form von  $f(z)$ , ein unter Umständen direkter Zusammenhang zur thermischen Zustandsgleichung (Beschreibung der Wechselwirkung mit den Nachbarmolekülen), ist Gegenstand aktueller Forschung (Arbeitstreffen in Leipzig mit Prof. H. Morgner, 2. März 2004, Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Leipzig). Hier soll als erste Näherung die Normalverteilung (Gauß-Verteilung) mit einem Erwartungswert von Null und der Varianz  $\sigma_N$  verwendet werden:

$$f_N(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_N} \exp\left(-\frac{z^2}{2\sigma_N^2}\right) \quad (2.13)$$

Die molare freie Energie einer inhomogenen Phase nach Morgner wird somit durch

$$\tilde{f}(T, \tilde{\rho}, \bar{\rho}) = \tilde{u}_0(T, \bar{\rho}) - T \cdot \tilde{s}_0(T, \tilde{\rho}) \quad (2.14)$$

beschrieben und, mit der molaren Dichte multipliziert, die freie Energiedichte durch

$$\psi(T, \tilde{\rho}, \bar{\rho}) = \tilde{\rho} (\tilde{u}_0(T, \bar{\rho}) - T \cdot \tilde{s}_0(T, \tilde{\rho})) \quad (2.15)$$

## 2.2 Der Spannungs- und Drucktensor einer inhomogenen Phase

In einem kartesischen Koordinatensystem werden die Spannungen, die an einem infinitesimalen Volumenelement angreifen durch den Spannungstensor  $\boldsymbol{\tau}$

$$\boldsymbol{\tau} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.16)$$



zusammengefasst. Der Drucktensor  $\mathbf{p}$  ist definiert als der Spannungstensor mit umgekehrtem Vorzeichen

$$\mathbf{p} = \begin{pmatrix} p_{xx} & p_{xy} & p_{xz} \\ p_{yx} & p_{yy} & p_{yz} \\ p_{zx} & p_{zy} & p_{zz} \end{pmatrix} = -\boldsymbol{\tau} \quad (2.17)$$

In einer homogenen Phase ist es möglich den Spannungstensor in der Form

$$\boldsymbol{\tau} = -p \cdot \boldsymbol{\delta} + \mathbf{D} \quad (2.18)$$

in den mittleren Druck  $p$  ( $\boldsymbol{\delta}$ : Einheitstensor) und einen Tensor  $\mathbf{D}$  (Deviator von  $\boldsymbol{\tau}$ ) aufzuspalten. Für den Fall einer inhomogenen Phase ist dies in der Form von Gleichung (2.18) nicht möglich. Aufgrund der unterschiedlichen Werte der Normalspannungen, also der Diagonalkomponenten von  $\boldsymbol{\tau}$  (keine Isotropie), ist die Spur von  $\mathbf{D}$  hier nicht Null, es verbleiben Normalspannungsanteile und  $\mathbf{D}$  kann nicht als "Reibspannungstensor" bezeichnet werden. Jamet et al. [24] beschreiben eine Aufspaltung des Spannungstensors analog zum homogenen Fall nach Gleichung (2.18), kompensieren die verbleibenden Normalspannungsanteile aber durch einen weiteren Tensor (s.u.).

In den homogenen Kernphasen einer ebenen Phasengrenzschicht in  $x$ - und  $y$ -Richtung zwischen zwei fluiden Phasen, lässt sich der mittlere Druck  $p$  vom Drucktensor  $\mathbf{p}$  abspalten. Im thermodynamischen Gleichgewicht nimmt er in beiden Phasen den Wert des Dampfdruckes des Phasengleichgewichts  $p^S$  bei der vorliegenden Temperatur an. Im inhomogenen Grenzschichtbereich ist der Druck  $\mathbf{p}$  ein Tensor. Die Diagonalelemente des Tensors (Normalspannungen) sind Hauptspannungen und alle anderen Elemente (Reibspannungen) sind Null. Im folgenden wird der Begriff "normal" als Richtungsdefinition bezüglich der Grenzfläche benutzt und nicht als Unterscheidung zu den "Reib"- oder "Scher"-spannungen. In diesem Sinn unterscheidet sich die Richtungsbezeichnung "normal" von der Richtungsbezeichnung "tangential", welche für den allgemeinen Fall der gekrümmten Grenzfläche alle Richtungen meint, die wiederum auf der Normalen senkrecht stehen. Für den Spezialfall der ebenen Grenzfläche könnte auch die Bezeichnung "parallel" verwendet werden. Die Tangentialkomponenten des Drucks (in  $x$ - und  $y$ -Richtung) sind eine Funktion von  $z$  und aufgrund der Symmetrie gleich groß ( $p_{xx} = p_{yy} = p_T(z)$ ). Die Normalkomponente des Drucks ist allgemein eine Funktion von  $z$  ( $p_{zz} = p_N(z)$ ). Für den Fall des thermodynamischen Gleichgewichts muss aufgrund der mechanischen

Stabilität (Impulsbilanz) gelten:

$$\operatorname{div} \mathbf{p} = \begin{pmatrix} \frac{\partial p_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial p_{zx}}{\partial z} \\ \frac{\partial p_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial p_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial p_{zy}}{\partial z} \\ \frac{\partial p_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial p_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial p_{zz}}{\partial z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

Für die ebene Grenzfläche ( $\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial y} = 0$ ) also  $\frac{\partial p_{zz}}{\partial z} = 0$ . Die Normalkomponente des Drucks ist also konstant und gleich dem Druck in den beiden Kernphasen ( $p_{zz} = p_N = p^S$ ).

Im den beiden folgenden Abschnitten werden Herleitungen für die beiden Komponenten des Drucks für den Fall des thermodynamischen Gleichgewichts diskutiert.

### 2.2.1 Die Tangentialkomponente des Drucks

Ist für die inhomogene Phase ein Ausdruck für die freie Energiedichte  $\psi$  (volumenspezifische freie Energie) bekannt, so lässt sich hieraus ein Ausdruck für den Tangentialdruck  $p_T$  ableiten. Hierzu wird eine isotherme reversible Volumenänderung eines Kontrollvolumens in der Grenzschicht in Tangentialrichtung durchgeführt. Die Änderung der freien Energie des Systems entspricht dann nach dem 1. Hauptsatz für ein geschlossenes System der verrichteten Volumenarbeit, die gegen den Tangentialdruck  $p_T$  verrichtet wird. Rowlinson und Widom [40] führen eine solche Herleitung für eine freie Energiedichte in den Variablen  $\psi(T, \tilde{\rho}) = \tilde{f}_0(T, \tilde{\rho}) \cdot \tilde{\rho}$  vor. Es wird keine Modifikation der freien Energie für den inhomogenen Fall vorgenommen. Für den Tangentialdruck ergibt sich

$$p_T(z) = \left( \frac{\partial \psi(z)}{\partial \tilde{\rho}(z)} \right)_T \tilde{\rho}(z) - \psi(z) = \tilde{g}_0 \cdot \tilde{\rho} - \tilde{g}_0 \cdot \tilde{\rho} + p_0 = p_0. \quad (2.20)$$

Der Tangentialdruck in der Grenzschicht ist gleich dem Druck der homogenen Phase mit gleicher Zusammensetzung. Die gewählte Form von  $\psi$  führt zwangsläufig zu einem unendlich dünnen Grenzschichtbereich in einem solchen System. Der Verlauf der Dichte entartet zur Stufenfunktion und zwei homogene Kernphasenbereiche grenzen direkt aneinander.

**Vollständiger Ansatz nach Cahn und Hilliard** Eine analoge eigene Herleitung für den vollständigen Ansatz nach Cahn und Hilliard mit der freien Energiedichte der Form

$\psi(T, \tilde{\rho}, \tilde{\rho}', \tilde{\rho}'')$  liefert

$$p_T(z) = \left[ \left( \frac{\partial \psi}{\partial \tilde{\rho}} \right)_{T, \tilde{\rho}', \tilde{\rho}''} + \left( \frac{\partial \psi}{\partial \tilde{\rho}'} \right)_{T, \tilde{\rho}, \tilde{\rho}''} \cdot \left( \frac{\partial \tilde{\rho}'}{\partial \tilde{\rho}} \right)_{z, \tilde{\rho}''} + \left( \frac{\partial \psi}{\partial \tilde{\rho}''} \right)_{T, \tilde{\rho}, \tilde{\rho}'} \cdot \left( \frac{\partial \tilde{\rho}''}{\partial \tilde{\rho}} \right)_{z, \tilde{\rho}'} \right] \tilde{\rho}(z) - \psi(z). \quad (2.21)$$

Hierbei lassen sich die beiden Ausdrücke

$$\left( \frac{\partial \tilde{\rho}'}{\partial \tilde{\rho}} \right)_{z, \tilde{\rho}''} = - \frac{\left( \frac{\partial z}{\partial \tilde{\rho}} \right)_{\tilde{\rho}', \tilde{\rho}''}}{\left( \frac{\partial z}{\partial \tilde{\rho}'} \right)_{\tilde{\rho}, \tilde{\rho}''}} = - \frac{\left( \frac{\partial \tilde{\rho}'}{\partial z} \right)_{\tilde{\rho}, \tilde{\rho}''}}{\left( \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial z} \right)_{\tilde{\rho}', \tilde{\rho}''}} = - \frac{\tilde{\rho}''}{\tilde{\rho}'} \quad (2.22)$$

und

$$\left( \frac{\partial \tilde{\rho}''}{\partial \tilde{\rho}} \right)_{z, \tilde{\rho}'} = - \frac{\left( \frac{\partial z}{\partial \tilde{\rho}} \right)_{\tilde{\rho}'', \tilde{\rho}'}}{\left( \frac{\partial z}{\partial \tilde{\rho}''} \right)_{\tilde{\rho}, \tilde{\rho}'}} = - \frac{\left( \frac{\partial \tilde{\rho}''}{\partial z} \right)_{\tilde{\rho}, \tilde{\rho}'}}{\left( \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial z} \right)_{\tilde{\rho}'', \tilde{\rho}'}} = - \frac{\tilde{\rho}'''}{\tilde{\rho}'} \quad (2.23)$$

wie dargestellt umformen. Mit dem vollständigen Ansatz nach Cahn und Hilliard nach Gleichung (2.2) für den Fall der konstanten Koeffizienten  $\kappa_1$  und  $\kappa_2$

$$\psi = \tilde{f}_0 \cdot \tilde{\rho} + \kappa_1 \tilde{\rho}'' + \kappa_2 \tilde{\rho}'^2 \quad (2.24)$$

ergibt sich somit für den Tangentialdruck

$$p_T = p_0 - \kappa_1 \tilde{\rho}'' - \underbrace{\kappa_1 \frac{\tilde{\rho} \cdot \tilde{\rho}'''}{\tilde{\rho}'}}_{\text{wird vernachlässigt}} - \kappa_2 \tilde{\rho}'^2 - 2\kappa_2 \tilde{\rho} \tilde{\rho}'' \quad (2.25)$$

Der Beitrag der dritten Ableitung der Dichte nach dem Ort  $\tilde{\rho}'''$ , die durch Gleichung (2.23) in Gleichung (2.21) einfließt, wurde in der Ausgangsgleichung für  $\psi$  vernachlässigt und wird somit auch im folgenden für  $p_T$  nicht berücksichtigt.

**Verkürzter Ansatz nach Cahn und Hilliard** Bedeaux et al. [5] verwenden zur Beschreibung einer inhomogenen Phase den verkürzten Ansatz von Cahn und Hilliard nach Gleichung (2.9). Für die Tangentialdruckkomponente wird ein Ansatz vorgeschlagen, der Gleichung (2.25) für den Fall von  $\kappa_1 = 0$  und  $\kappa_2 = \kappa$  entspricht. Der Beitrag der zweiten Ableitung wird nicht berücksichtigt. Der Tangentialdruck wird somit durch

$$p_T = p_0 - \kappa \tilde{\rho}'^2 - 2\kappa \tilde{\rho} \tilde{\rho}'' \quad (2.26)$$

beschrieben.

Zum gleichen Ergebnis kommen Jamet et al. [24]. Dort wird für den verkürzten Ansatz nach Cahn und Hilliard der Drucktensor in der Form

$$\mathbf{p} = p \boldsymbol{\delta} + 2\kappa_2 (\text{grad}\tilde{\rho} \otimes \text{grad}\tilde{\rho}) - \mathbf{D} \quad (2.27)$$

beschrieben. Eine ausführliche Herleitung findet sich in [16]. Hierbei steht  $\otimes$  für das dyadische oder tensorielle Produkt. In diesem Fall ist das Ergebnis des Produktes aus zwei Tensoren erster Ordnung (Vektoren) ein Tensor zweiter Ordnung. Für  $p$  gilt:

$$p = \tilde{\rho}^2 \left( \frac{\partial \tilde{u}}{\partial \tilde{\rho}} \right)_{\tilde{s}, (\text{grad}\tilde{\rho})^2} - 2\kappa_2 \tilde{\rho} \text{div}(\text{grad}\tilde{\rho}) \quad (2.28)$$

Hierbei ist wiederum

$$\tilde{u} = \tilde{u}_0 + \kappa_2 \frac{(\text{grad}\tilde{\rho})^2}{\tilde{\rho}} \quad (2.29)$$

$\kappa_2$  ist konstant. Für den eindimensionalen Fall der ebenen Grenzfläche gilt dann für  $p$

$$p = p_0 - \kappa_2 \tilde{\rho}'^2 - 2\kappa_2 \tilde{\rho} \tilde{\rho}'' \quad (2.30)$$

und den gesamten Drucktensor

$$\mathbf{p} = \begin{pmatrix} p & 0 & 0 \\ 0 & p & 0 \\ 0 & 0 & p + 2\kappa_2 \tilde{\rho}'^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_T & 0 & 0 \\ 0 & p_T & 0 \\ 0 & 0 & p_N \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

**Ansatz nach Morgner** In ähnlicher Weise wie für den vollständigen Ansatz nach Cahn und Hilliard wird im folgenden auch für den Ansatz nach Morgner der Tangentialdruck hergeleitet.

Eine Volumenänderung und damit Dichteänderung bewirkt für diesen Ansatz nicht nur im Kontrollvolumen eine Änderung der freien Energie. Durch das Einfließen der Dichte im Kontrollvolumen in die gewichtete Dichte  $\tilde{\rho}$  im benachbarten Ortsbereich, ändert sich auch dort die freie Energie. Diese muss zur Bilanzierung und Herleitung des Tangentialdrucks mitberücksichtigt werden. Aus diesem Grund wurde das bilanzierte Systemvolumen auf  $N$  gleich große, in Tangentialrichtung verlaufende Einzelsysteme der Breite  $dz$  und dem Volumen  $V_i = A \cdot dz$  vergrößert. Nur im  $k$ -ten Einzelsystem wird eine reversible, isotherme Volumenänderung gegen den dort anliegenden Druck

$p_{T,k}$  durchgeführt, also alle  $\delta A_i = 0$  außer  $\delta A_k$ . In allen Einzelsystemen (gegenseitig isoliert) ist Wärmeaustausch mit der Umgebung (in Tangentialrichtung) zugelassen, so dass die Temperatur im System überall konstant bleibt. Der erste Hauptsatz für das Gesamtsystem lautet somit

$$\delta U = \sum_{i=1}^N \delta U_i = \delta Q + \delta W = - \sum_{i=1}^N T \delta S_i - p_{T,k} \cdot \delta V_k . \quad (2.32)$$

Für eine isotherme Zustandsänderung lässt sich die Änderung der freien Energie einführen:

$$\delta F = \sum_{i=1}^N \delta F_i = \sum_{i=1}^N \delta U_i - T \delta S_i = -p_{T,k} \cdot \delta A_k \cdot dz . \quad (2.33)$$

Die Änderung der freien Energie in einem Einzelsystem  $\delta F_i$  ist mit  $F_i = \psi_i \cdot A \cdot dz$  durch

$$\delta F_i = \delta \psi_i \cdot A \cdot dz + \psi_i \cdot \delta A_i \cdot dz \quad (2.34)$$

gegeben. Aufgrund der konstanten Stoffmenge im  $k$ -ten Einzelsystem lässt sich hier der Ausdruck für die Fläche  $A$  ableiten

$$\delta (\tilde{\rho}_k \cdot A) \Leftrightarrow A = -\tilde{\rho}_k \frac{\delta A_k}{\delta \tilde{\rho}_k} \quad (2.35)$$

Mit der freien Energiedichte für den Ansatz nach Morgner in der Form  $\psi(\tilde{\rho}_1 \dots \tilde{\rho}_N)$  und dem hier betrachteten Fall mit  $\delta \tilde{\rho}_i = 0$  für alle Elemente außer  $\delta \tilde{\rho}_k$  ergibt sich für die Änderung der freien Energiedichte in den Einzelsystemen

$$\delta \psi_i = \sum_{j=1}^N \left( \frac{\partial \psi_i}{\partial \tilde{\rho}_j} \right)_{\tilde{\rho}_{i \neq j}} \delta \tilde{\rho}_j = \left( \frac{\partial \psi_i}{\partial \tilde{\rho}_k} \right)_{\tilde{\rho}_{i \neq k}} \delta \tilde{\rho}_k . \quad (2.36)$$

Die Gleichungen (2.34), (2.35) und (2.36) in Gleichung (2.33) eingesetzt und nach dem Tangentialdruck des  $k$ -ten Einzelsystems  $p_{T,k}$  umgestellt, ergibt

$$p_{T,k} = \left[ \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial \psi_i}{\partial \tilde{\rho}_k} \right)_{\tilde{\rho}_{i \neq k}} \right] \tilde{\rho}_k - \psi_k . \quad (2.37)$$

Zur Berechnung der freien Energiedichte und deren Ableitung nach der Dichte im Einzelsystem  $k$  werden die Gleichungen (2.15) und (2.11) für das hier betrachtete System aus diskreten Einzelsystemen angewendet:

$$\psi_i = \tilde{u}_0(\tilde{\rho}_i) \cdot \tilde{\rho}_i - T \cdot \tilde{s}_0(\tilde{\rho}_i) \cdot \tilde{\rho}_i \quad (2.38)$$

und

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j=1}^N f(z_j - z_i) \cdot \tilde{\rho}_j \cdot dz \quad (2.39)$$

Die partiellen Ableitungen in Gleichung (2.37) ergeben sich mit

$$\left( \frac{\partial \bar{\rho}_i}{\partial \tilde{\rho}_k} \right)_{\tilde{\rho}_l \neq k} = f(z_k - z_i) \cdot dz \quad (2.40)$$

zu

$$\left( \frac{\partial \psi_i}{\partial \tilde{\rho}_k} \right)_{\tilde{\rho}_l \neq k} = \tilde{\rho}_i \left( \frac{\partial \tilde{u}_0(\tilde{\rho}_i)}{\partial \tilde{\rho}} \right)_T \cdot f(z_k - z_i) \cdot dz \quad (2.41)$$

für den Fall  $i \neq k$  und

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \psi_k}{\partial \tilde{\rho}_k} \right)_{\tilde{\rho}_l \neq k} &= \tilde{\rho}_k \left( \frac{\partial \tilde{u}_0(\tilde{\rho}_k)}{\partial \tilde{\rho}} \right)_T \cdot f(0) dz + \tilde{u}_0(\tilde{\rho}_k) \\ &\quad - \tilde{\rho}_k \cdot T \cdot \left( \frac{\partial \tilde{s}_0(\tilde{\rho}_k)}{\partial \tilde{\rho}} \right)_T - T \cdot \tilde{s}_0(\tilde{\rho}_k) \end{aligned} \quad (2.42)$$

für den Fall  $i = k$ . Nach Einsetzen aller Ableitungen steht mit

$$p_{T,k} = \tilde{\rho}_k \left( \sum_{i=1}^N \tilde{\rho}_i \left( \frac{\partial \tilde{u}_0(\tilde{\rho}_i)}{\partial \tilde{\rho}} \right)_T f(z_k - z_i) dz \right) - \tilde{\rho}_k^2 \cdot T \cdot \left( \frac{\partial \tilde{s}_0(\tilde{\rho}_k)}{\partial \tilde{\rho}} \right)_T \quad (2.43)$$

der gesuchte Zusammenhang zwischen den bekannten Funktionen für die homogene Phase, dem Verlauf der Dichte und dem gesuchten Tangentialdruck an der Stelle  $z_k$  zur Verfügung. Für den Grenzübergang  $dz \rightarrow 0$  wird Gleichung (2.43) zu

$$p_T(z) = \tilde{\rho} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\rho}(z') \left( \frac{\partial \tilde{u}_0}{\partial \tilde{\rho}} \right)_T f(z - z') dz - \tilde{\rho}^2 \cdot T \cdot \left( \frac{\partial \tilde{s}_0}{\partial \tilde{\rho}} \right)_T \quad (2.44)$$

Morgner selbst schlägt zur Berechnung des Drucks aus seinem Ansatz für die freie Energie analog zur Berechnung im homogenen Fall

$$p_0 = \tilde{\rho}^2 \left( \frac{\partial \tilde{f}_0}{\partial \tilde{\rho}} \right)_T \quad (2.45)$$

die Gleichung

$$p_T(T, \tilde{\rho}, \bar{\rho}) = \tilde{\rho}^2 \left( \left( \frac{\partial \tilde{u}_0}{\partial \tilde{\rho}} \right)_T - T \left( \frac{\partial \tilde{s}_0}{\partial \tilde{\rho}} \right)_T \right) \quad (2.46)$$

vor. Dies entspricht der Verwendung einer Faltungsfunktion  $f = 1/dz$  für  $i = k$  und  $f = 0$  für alle  $i \neq k$  in Gleichung (2.43). Für den Grenzfall  $dz \rightarrow 0$  wird  $f$  in Gleichung (2.44) zur Diracschen Sprungfunktion ( $\delta$ -Funktion). Es werden bei Verwendung von Gleichung (2.46) somit zur Berechnung der gewichteten Dichte  $\tilde{\rho}$  und der Größen Tangentialdruck  $p_T$  und chemisches Potential  $\mu$  (s. Abschnitt 2.3) unterschiedliche Funktionen für  $f$  verwendet.

**Thermodynamische Bedeutung von  $p_T$**  Gleichung (2.21) nach dem Ausdruck in eckigen Klammern aufgelöst und die freie Energiedichte durch das Produkt aus freier Energie und Dichte ersetzt, liefert

$$[ ] = \tilde{f} + \frac{p_T}{\tilde{\rho}} = \tilde{g} = \mu . \quad (2.47)$$

Gleichung (2.47) liefert zum einen die Bestimmungsgleichung für das chemische Potential  $\mu$  einer inhomogenen Phase nach Cahn und Hilliard (s. Abschnitt 2.3). Zum anderen macht sie die Bedeutung des Tangentialdrucks zur Umrechnung thermodynamischer energetischer Größen deutlich. Der Tangentialdruck entspricht dem thermodynamischen Druck. Für den Ansatz nach Morgner gilt dies ebenso. Ein Auflösen von Gleichung (2.37) nach dem Ausdruck in eckigen Klammern liefert

$$[ ] = \tilde{f}_k + \frac{p_{T,k}}{\tilde{\rho}_k} = \mu_k \quad (2.48)$$

## 2.2.2 Die Normalkomponente des Drucks

Eine Gleichung (2.21) entsprechende Herleitung für den Normaldruck  $p_N$ , d.h. eine Änderung der freien Energie in einem Kontrollvolumen durch eine isotherme reversible Volumenänderung in  $z$ -Richtung entgegen dem Normaldruck  $p_N$  liefert

$$p_N(z) = \left[ \left( \frac{\partial \psi}{\partial \tilde{\rho}} \right)_{T, \tilde{\rho}', \tilde{\rho}''} + \left( \frac{\partial \psi}{\partial \tilde{\rho}'} \right)_{T, \tilde{\rho}, \tilde{\rho}''} \cdot \left( \frac{\partial \tilde{\rho}'}{\partial \tilde{\rho}} \right)_{A, \tilde{\rho}''} + \left( \frac{\partial \psi}{\partial \tilde{\rho}''} \right)_{T, \tilde{\rho}, \tilde{\rho}'} \cdot \left( \frac{\partial \tilde{\rho}''}{\partial \tilde{\rho}} \right)_{A, \tilde{\rho}'} \right] \tilde{\rho}(z) - \psi(z) . \quad (2.49)$$

Für die beiden partiellen Ableitungen nach der Dichte bei konstanter Ausdehnung des betrachteten Elementes in Tangentialrichtung ( $A = \text{konstant}$ , entspricht  $x, y = \text{konstant}$ ) konnten keine Lösungen gefunden werden. Aus der Herleitung von Jamet et al. [24] ist

aus Gleichung (2.31) ein Ausdruck für den Normaldruck für den Fall des verkürzten Ansatzes nach Cahn und Hilliard

$$p_N = p_0 + \kappa \tilde{\rho}^{\prime 2} - 2\kappa \tilde{\rho} \tilde{\rho}'' \quad (2.50)$$

gegeben. Er ist identisch mit der vorgeschlagenen Form nach Bedeaux et al. [5]. Dieser Ansatz für  $p_N$  wird auch in dieser Arbeit verwendet. Da in diesem Fall  $\psi$  ohne die Abhängigkeit der zweiten Ableitung  $\tilde{\rho}''$  gewählt wurde, fällt der dritte Term des Ausdrucks in eckigen Klammern in Gleichung (2.49) weg. Für die noch verbleibende partielle Ableitung in Gleichung (2.49) muss, um den oben genannten Zusammenhang für  $p_N$  in Gleichung (2.50) zu erfüllen, gelten:

$$\left( \frac{\partial \tilde{\rho}'}{\partial \tilde{\rho}} \right)_A = \frac{\tilde{\rho}'}{\tilde{\rho}} - \frac{\tilde{\rho}''}{\tilde{\rho}'} \quad (2.51)$$

## 2.3 Kalorische Größen in einer inhomogenen Phase

**Vollständiger Ansatz nach Cahn und Hilliard** Das chemische Potential für den vollständigen Ansatz nach Cahn und Hilliard ist durch Gleichung (2.47) gegeben. Der Ausdruck in den eckigen Klammern wird wieder mit Vernachlässigung des Terms der dritten Ableitung der Dichte nach dem Ort  $\tilde{\rho}'''$  zu

$$\mu = \tilde{g} = \tilde{g}_0 - 2\kappa_2 \tilde{\rho}'' \quad (2.52)$$

Die Entropie einer inhomogenen Phase ist nach Cahn und Hilliard, ebenso wie bei Morgner, gleich der Entropie einer homogenen Phase bei gleicher Dichte und Temperatur

$$\tilde{s} = \tilde{s}_0 \quad (2.53)$$

Hiermit lässt sich auf die Enthalpie schließen, der Inhomogenitätsanteil ist gleich dem der freien Enthalpie:

$$\tilde{h} = \tilde{h}_0 - 2\kappa_2 \tilde{\rho}'' \quad (2.54)$$

Gleiches gilt für die innere Energie einer inhomogenen Phase, sie lässt sich mit Gleichung (2.2) aus dem ursprünglichen Ansatz der freien Energie ableiten zu

$$\tilde{u} = \tilde{u}_0 + \kappa_1 \frac{\tilde{\rho}''}{\tilde{\rho}} + \kappa_2 \frac{\tilde{\rho}'^2}{\tilde{\rho}} \quad (2.55)$$



**Verkürzter Ansatz nach Cahn und Hilliard** Im Ausdruck für das chemische Potential in Gleichung (2.52) kommt  $\kappa_1$  nicht vor. Auch mit dem verkürzten Ansatz nach Cahn und Hilliard wird das chemische Potential durch Gleichung (2.52) beschrieben. Ebenso entspricht auch Gleichung (2.54) der Enthalpie mit dem verkürzten Ansatz. Die Entropie wird gleichermaßen ohne Einfluss durch die Umgebung angenommen. Die innere Energie mit gleichem Inhomogenitätsanteil, wie die freie Energie ergibt sich zu

$$\tilde{u} = \tilde{u}_0 + \kappa \frac{\tilde{\rho}^2}{\tilde{\rho}} \quad (2.56)$$

**Ansatz nach Morgner** Das chemische Potential mit dem Ansatz nach Morgner ist durch Gleichung (2.48) gegeben. Der Ausdruck in eckigen Klammern aus Gleichung (2.37) berechnet sich mit den hergeleiteten Termen der Gleichungen (2.41) und (2.42) zu

$$\mu_k = \sum_{i=1}^N \tilde{\rho}_i \left( \frac{\partial \tilde{u}_0(\tilde{\rho}_i)}{\partial \tilde{\rho}} \right)_T \cdot f(z_k - z_i) dz - \tilde{\rho}_k \cdot T \cdot \left( \frac{\partial \tilde{s}_0(\tilde{\rho}_k)}{\partial \tilde{\rho}} \right)_T + \tilde{u}_0(\tilde{\rho}_k) - T \cdot \tilde{s}_0(\tilde{\rho}_k) \quad (2.57)$$

Für den Grenzfall  $dz \rightarrow 0$  wird Gleichung (2.57) zu

$$\mu(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\rho}(z') \left( \frac{\partial \tilde{u}_0}{\partial \tilde{\rho}} \right)_T f(z - z') dz' - \tilde{\rho}(z) T \left( \frac{\partial \tilde{s}_0}{\partial \tilde{\rho}} \right)_T + \tilde{u}_0(\tilde{\rho}) - T \tilde{s}_0(\tilde{\rho}) \quad (2.58)$$

Morgner leitet das chemische Potential analog zum Tangentialdruck aus einer Beziehung für die homogene Phase ab. Hierzu wird unter Verwendung der Maxwell-Relation

$$\left( \frac{\partial \mu_0}{\partial \tilde{\rho}} \right)_T \cdot \tilde{\rho} = \left( \frac{\partial p_0}{\partial \tilde{\rho}} \right)_T \quad (2.59)$$

der Zusammenhang

$$\left( \frac{\partial \psi}{\partial \tilde{\rho}} \right)_T = \left( \frac{\partial (\tilde{f}_0 \cdot \tilde{\rho})}{\partial \tilde{\rho}} \right)_T = \left( \frac{\partial \mu_0}{\partial \tilde{\rho}} \right)_T \cdot \tilde{\rho} + \mu_0 - \left( \frac{\partial p_0}{\partial \tilde{\rho}} \right)_T = \mu_0, \quad (2.60)$$

also

$$\mu_0 = \left( \frac{\partial (\tilde{f}_0 \cdot \tilde{\rho})}{\partial \tilde{\rho}} \right)_T = \tilde{f}_0 + \tilde{\rho} \left( \frac{\partial \tilde{f}_0}{\partial \tilde{\rho}} \right)_T \quad (2.61)$$

für eine inhomogene Phase benutzt. Bei der expliziten Verwendung der Dichte  $\tilde{\rho}$  in Gleichung (2.61) wird  $\tilde{\rho}$  nicht durch die gewichtete Dichte  $\bar{\tilde{\rho}}$  ersetzt. Nur in Termen,

die die innere Energie bzw. deren Ableitungen enthalten, wird die gewichtete Dichte verwendet. Hieraus ergibt sich mit Gleichung (2.14) für das chemische Potential

$$\mu(T, \tilde{\rho}(z), \tilde{\bar{\rho}}(z)) = \tilde{u}_0(T, \tilde{\bar{\rho}}) - T \cdot \tilde{s}_0(T, \tilde{\bar{\rho}}) + \tilde{\rho} \left( \left( \frac{\partial \tilde{u}_0}{\partial \tilde{\bar{\rho}}} \right)_T - T \cdot \left( \frac{\partial \tilde{s}_0}{\partial \tilde{\bar{\rho}}} \right)_T \right) \quad (2.62)$$

Dies entspricht, wie für den Tangentialdruck der vollständigen Herleitung nach Gleichung (2.58), dem Spezialfall, dass die Gewichtungsfunktion  $f$  die  $\delta$ -Funktion annimmt.

## 2.4 Gleichgewicht

### 2.4.1 Grenzflächenspannung - energetische Herleitung

Kahlweit [27] beschreibt ausführlich die Herleitung der energetischen Berechnung der Grenzflächenspannung. Da das Ergebnis u.a. mit der mechanischen Ableitung der Grenzflächenspannung verglichen werden soll, um auf den Druckverlauf in der Grenzschicht schließen zu können, wird diese hier wiedergegeben.

Es wird ausgegangen von einem hypothetischen System bestehend aus zwei Kernphasen mit den Dichten  $\rho^g$  und  $\rho^l$ . Zwischen den beiden Kernphasen befindet sich ein unendlich dünner Grenzschichtbereich. Die freie Energie des Systems pro Grenzfläche berechnet sich somit aus

$$\frac{F}{A} = \int_{-\infty}^0 \psi_0^g dz + \int_0^{\infty} \psi_0^l dz + \frac{F^A}{A} \quad (2.63)$$

$\frac{F^A}{A}$  ist hierbei die freie Energie pro Fläche im Phasengrenzbereich, die sich aufgrund der Homogenitätsrelation aus der Grenzflächenspannung  $\gamma$  und aus der an die dort befindliche fiktive Stoffmenge  $n^A$  mit dem chemischen Potenzial  $\mu_0^A$  gebundenen freien Energie zusammensetzt:

$$\frac{F^A}{A} = \gamma + \mu_0^A \cdot \frac{n^A}{A} \quad (2.64)$$

Die fiktive Stoffmenge  $n^A$  wird nun so groß gewählt, dass die freie Energie im hypothetischen System gleich der freien Energie eines (realen) Systems ist, in dem sich die Dichte kontinuierlich von einer Kernphasendichte zur anderen ändert (s. Bild 2.1). Der Nullpunkt der Ortskoordinate, also die Lage des Grenzflächenbereichs im hypothetischen

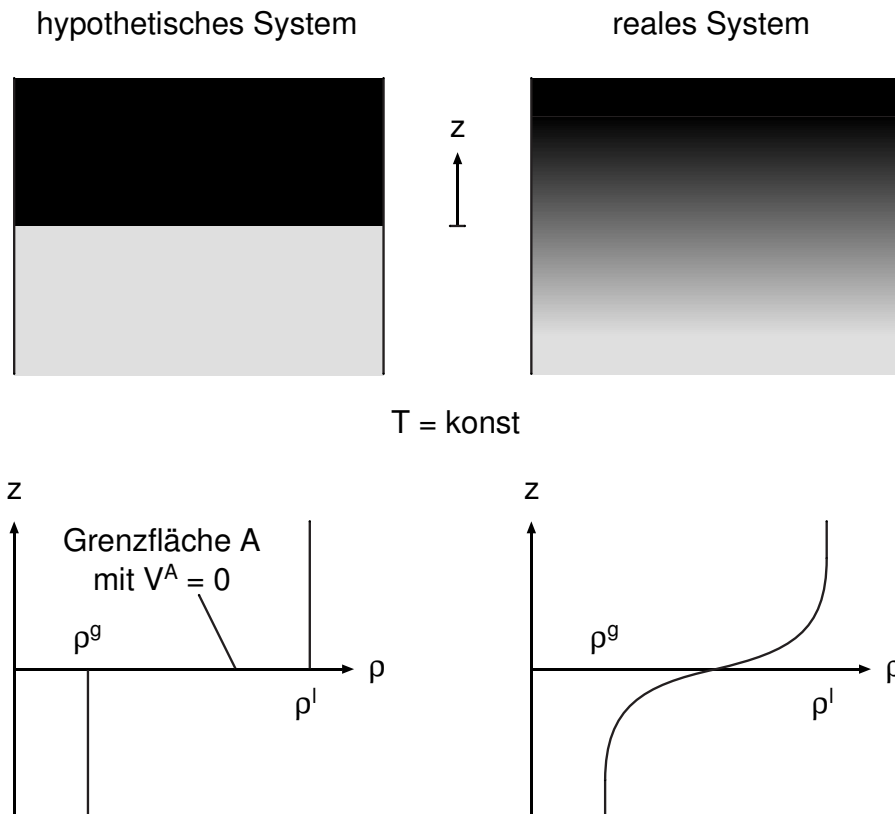


Bild 2.1: Grenzflächensysteme

System bleibt noch frei wählbar und wird so gesetzt, dass die Stoffmenge  $n^A$  zu Null wird. Nach einer Erweiterung der Integrale in Gleichung (2.63) ergibt sich für die freie Energie (in beiden Systemen)

$$\begin{aligned}
 \frac{F}{A} &= \int_{-\infty}^0 \psi_0^g dz + \int_0^{\infty} \psi_0^g dz + \int_0^{\infty} \psi_0^l dz - \int_0^{\infty} \psi_0^g dz + \gamma + \mu_0^A \cdot \overbrace{\frac{n^A}{A}}^{=0} \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^g dz + \int_0^{\infty} (\psi_0^l - \psi_0^g) dz + \gamma
 \end{aligned} \tag{2.65}$$

Für den Verlauf der volumenspezifischen freien Energie als Funktion der Dichte  $\psi_0(\tilde{\rho})$  ist eine Doppeltangentenkonstruktion möglich (stoffliches Gleichgewicht). Dies gilt ebenso für den Verlauf der molaren freien Energie als Funktion des molaren Volumens  $\tilde{f}_0(\tilde{v})$  (mechanisches Gleichgewicht) wie er in Bild 2.3 dargestellt ist. Für die beiden anderen Kombinationen ( $\psi_0(\tilde{v})$  und  $\tilde{f}_0(\tilde{\rho})$ ) ist die Doppeltangentenkonstruktion nicht möglich.

Für die Steigung im  $\psi_0$ -( $\tilde{\rho}$ )-Diagramm gilt:

$$\frac{\psi_0^1 - \psi_0^g}{\tilde{\rho}^1 - \tilde{\rho}^g} = \frac{\psi_0}{\tilde{\rho}} \Big|_{\tilde{\rho}=\tilde{\rho}^g} = \tilde{g}_0^g = \frac{\psi_0}{\tilde{\rho}} \Big|_{\tilde{\rho}=\tilde{\rho}^1} = \tilde{g}_0^1 = \mu^S \quad (2.66)$$

Somit wird die freie Energie der beiden Systeme zu

$$\frac{F}{A} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^g dz + \mu^S \int_0^{\infty} (\tilde{\rho}^1 - \tilde{\rho}^g) dz + \gamma \quad (2.67)$$

Da die Wahl des Nullpunkts bezüglich der Ortskoordinate  $z$  so getroffen wurde, dass sich im Phasengrenzbereich des hypothetischen Systems keine Stoffmenge befindet, folgt aus der Stoffmengenbilanz

$$\frac{n}{A} = \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\rho} dz}_{\text{reales System}} \stackrel{n^A=0}{=} \underbrace{\int_{-\infty}^0 \tilde{\rho}^g dz + \int_0^{\infty} \tilde{\rho}^1 dz}_{\text{hypothetisches System}} \stackrel{\text{Erweiterung}}{=} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\rho}^g dz + \int_0^{\infty} (\tilde{\rho}^1 - \tilde{\rho}^g) dz \quad (2.68)$$

und somit

$$\int_{-\infty}^{\infty} (\tilde{\rho} - \tilde{\rho}^g) dz = \int_0^{\infty} (\tilde{\rho}^1 - \tilde{\rho}^g) dz \quad (2.69)$$

Dies, eingesetzt in Gleichung (2.67) und die Integrale zusammengefasst, liefert

$$\frac{F}{A} = \int_{-\infty}^{\infty} (\psi_0^g + \mu^S (\tilde{\rho} - \tilde{\rho}^g)) dz + \gamma \quad (2.70)$$

Wenn im realen System mit kontinuierlichem Dichteverlauf eine Funktion  $\psi$  bekannt ist, für die gilt:

$$\frac{F}{A} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi dz \quad , \quad (2.71)$$

dann ist nach Einsetzen in Gleichung (2.70) und Auflösen nach  $\gamma$  die Berechnung der Grenzflächenspannung nach folgender Gleichung möglich:

$$\gamma = \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \psi - \underbrace{(\psi_0^g + \mu^S (\tilde{\rho} - \tilde{\rho}^g))}_{\psi_{2Ph}} \right] dz = \int_{-\infty}^{\infty} [\psi - \psi_{2Ph}] dz \quad (2.72)$$

Die Grenzflächenspannung ist mit der energetischen Beschreibung das Integral von einer Kernphase zur anderen über die Differenz aus der volumenspezifischen lokalen freien Energie des inhomogenen Einstoffsystems  $\psi$  und der volumenspezifischen freien Energie eines 2-Phasen-Gemischs gleicher Dichte  $\psi_{2Ph}$ .

### 2.4.2 Grenzflächenspannung - mechanische Herleitung

Zur Herleitung der mechanischen Beschreibung der Grenzflächenspannung (s. Rowlinson und Widom [40]), wird von einem eindimensionalen inhomogenen System, wie es in Bild 2.2 dargestellt ist, ausgegangen. Die Grenzflächenspannung  $\gamma$  errechnet sich aus der

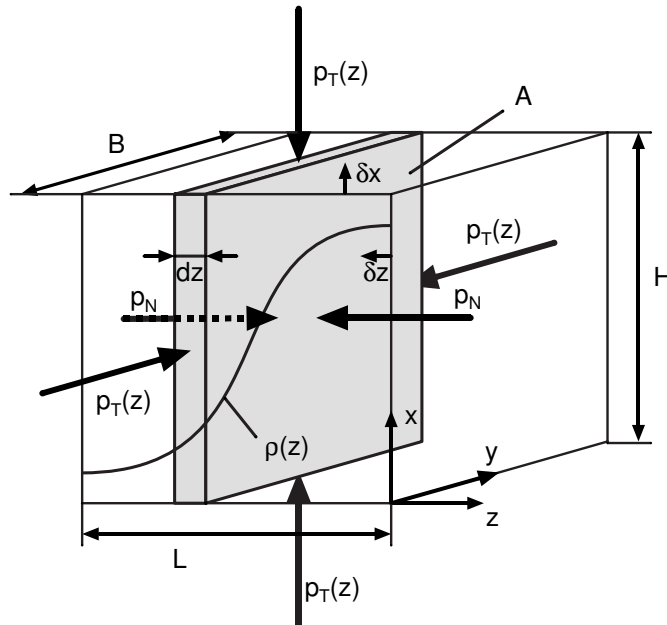


Bild 2.2: Mechanische Herleitung der Grenzflächenspannung

partiellen Ableitung der freien Energie des Gesamtsystems nach der Grenzfläche  $A$  des Systems bei konstanter Temperatur  $T$  und Volumen  $V$

$$\gamma = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V} \quad (2.73)$$

In einem geschlossenen System, an dem eine reversible Volumenänderungen bei konstanter Temperatur durchgeführt wird, ergibt sich aus dem ersten Hauptsatz für ein geschlossenes System die Änderung der freien Energie zu

$$\begin{aligned} dU &= dW + dQ = -pdV + TdS \iff \\ dF &= dU - TdS = -pdV \end{aligned} \quad (2.74)$$

Um eine Grenzflächenänderung bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen im o.b. System durchzuführen, wird in einem ersten Schritt die Grenzfläche entgegen dem

Tangentialdruck  $p_T(z)$  in  $x$ -Richtung um  $\delta x$  vergrößert. Dies führt zu einer Änderung der freien Energie  $\delta F_1$  des Gesamtsystems:

$$\delta F_1 = - \int_L p_T(z) \delta x B dz = -\delta x B \int_L p_T(z) dz . \quad (2.75)$$

In einem zweiten Schritt wird diese Volumenänderung kompensiert durch eine Volumenänderung (Kompression) in  $z$ -Richtung um  $\delta z$ , die zu einer Änderung der freien Energie  $\delta F_2$  führt:

$$\delta F_2 = p_N \delta z B H . \quad (2.76)$$

Der Normaldruck ist im Gleichgewicht konstant und gleich dem Dampfdruck  $p^S$  des Fluides. Damit das Volumen konstant bleibt, muss gelten

$$\delta x L B = \delta z B H \iff \delta x L = \delta z H \iff \delta z = \delta x \frac{L}{H} . \quad (2.77)$$

Mit Gleichung (2.73) gilt dann für die Grenzflächenspannung

$$\begin{aligned} \gamma &= \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{\delta F_1 + \delta F_2}{\delta A} = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{-\delta x B \int_L p_T(z) dz + p^S \delta x \frac{L}{H} B H}{\delta x B} = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} p^S - p_T(z) dz \end{aligned} \quad (2.78)$$

Die Grenzflächenspannung bei thermodynamischem Gleichgewicht ist mit der mechanischen Beschreibung das Integral von einer Kernphase zur anderen über die Differenz aus der Normalkomponente  $p_N = p^S$  und der Tangentialkomponente  $p_T$  des Drucktensors  $\mathbf{p}$ .

### 2.4.3 Äquivalenz beider Herleitungen

Die Konsistenz der beiden Herleitungen für die Grenzflächenspannung lässt sich durch die Umformung des Integranden in Gleichung (2.72) in die Form des Integranden in Gleichung (2.78) zeigen.

Zur Herleitung der freien Energiedichte eines 2-Phasengemisches wird hierfür die Bedingung des mechanischen Gleichgewichts (gleicher Druck  $p^S$  in beiden Phasen) angewendet. Trägt man, wie in Bild 2.3 dargestellt, die molare freie Energie eines Einstoffsystems

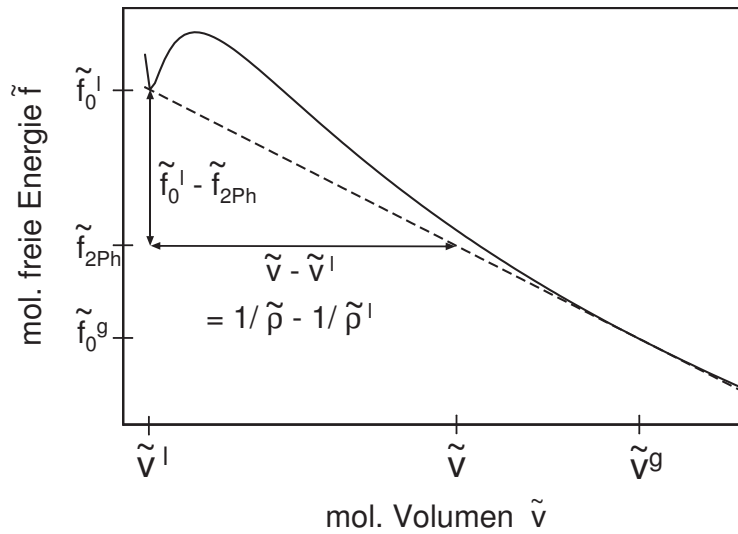


Bild 2.3: Verlauf der molaren freien Energie als Funktion des molaren Volumens eines homogenen Systems (—) und eines 2-Phasengemisches (---) zwischen den Dichten von Flüssigkeit und Gasphase

$\tilde{f}_0$  der homogenen Phase bei konstanter Temperatur über dem Volumen auf, so bildet dazu die molare freie Energie  $\tilde{f}_{2Ph}$  des 2-Phasengemisches aus den beiden Kernphasen eine Doppeltangente bei den molaren Kernphasenvolumina  $\tilde{v}^l$  und  $\tilde{v}^g$ . Für die freie Energie des 2-Phasengemisches  $\tilde{f}_{2Ph}$  der Dichte  $\tilde{\rho}$  lässt sich mit der Geradengleichung

$$\frac{-(\tilde{f}_0^l - \tilde{f}_{2Ph})}{\frac{1}{\tilde{\rho}} - \frac{1}{\tilde{\rho}^l}} = \left( \frac{\partial \tilde{f}_{2Ph}}{\partial \frac{1}{\tilde{\rho}}} \right)_T = \left( \frac{\partial \tilde{f}_0}{\partial \frac{1}{\tilde{\rho}}} \right)_T \Big|_{\tilde{\rho}=\tilde{\rho}^l} = \left( \frac{\partial F_0}{\partial V} \right)_{T,n} \Big|_{\tilde{\rho}=\tilde{\rho}^l} = -p_0^l = -p^S \quad (2.79)$$

der folgende Ausdruck herleiten:

$$\tilde{f}_{2Ph} = \tilde{f}_0^l - p^S \left( \frac{1}{\tilde{\rho}} - \frac{1}{\tilde{\rho}^l} \right) \quad (2.80)$$

Für die Umrechnung der kalorischen Größen freie Energie in freie Enthalpie wird, wie die Herleitung der Tangentialkomponente gezeigt hat, Gleichung (2.47) verwendet. Somit ergibt sich für den Integranden in Gleichung (2.72)

$$\tilde{f}\tilde{\rho} - \tilde{f}_{2Ph}\tilde{\rho} = \tilde{f}\tilde{\rho} - \tilde{f}_0^l + p^S \left( \frac{1}{\tilde{\rho}} - \frac{1}{\tilde{\rho}^l} \right) = \underbrace{(\mu - \mu^S)}_{=0} \tilde{\rho} - (p_T - p^S) = p^S - p_T \quad (2.81)$$

Für den Gleichgewichtsfall entspricht der lokale Wert des Normaldrucks an allen Stellen dem Dampfdruck des Fluids  $p^S$ . Somit ist die Äquivalenz zum Integranden der mechanischen Beschreibung der Grenzflächenspannung in Gleichung (2.78) gegeben.

### 2.4.4 Lösung des Ansatzes nach Cahn und Hilliard

**Minimierung der Grenzflächenspannung** Für das thermodynamische Gleichgewicht nimmt die Grenzflächenspannung nach Gleichung (2.72) ein Minimum an. Diese wird mit Gleichung (2.2) für die freie Energiedichte (vollständiger Ansatz) durch den folgenden Ausdruck beschrieben

$$\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} [\psi - \psi_{2\text{Ph}}] dz = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \tilde{f}_0 \cdot \tilde{\rho} + \kappa_1 \tilde{\rho}'' + \kappa_2 \tilde{\rho}'^2 - \tilde{f}_{2\text{Ph}} \cdot \tilde{\rho} \right] dz \quad (2.82)$$

Hier kann (wie auch für die freie Energie des Systems in Gleichung (2.5)) aufgrund des unendlich ausgedehnten Systemvolumens und somit dem Verschwinden des Gradienten am äußeren Integrationsrand der Gaußsche Satz angewendet werden, der Ausdruck mit der 2. Ableitung der Dichte nach dem Ort entfällt und  $\kappa_1$  und  $\kappa_2$  werden durch

$$\kappa = -\frac{d\kappa_1}{d\rho} + \kappa_2 \quad (2.83)$$

kombiniert. Diese Vereinfachung und Einsetzen von Gleichung (2.80) in Gleichung (2.82) liefert das folgende Integral:

$$\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \tilde{f}_0 \cdot \tilde{\rho} + \kappa \tilde{\rho}'^2 - \tilde{f}_0^1 \tilde{\rho} - p^S \cdot \frac{\tilde{\rho}}{\tilde{\rho}^1} + p^S \right] dz \quad (2.84)$$

Der Übergang von der molaren freien Energie auf die molare freie Enthalpie, d.h. im Falle des Einstoffsystems das chemische Potential  $\mu$  liefert:

$$\begin{aligned} \gamma &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \underbrace{\tilde{f}_0}_{\mu_0 - \frac{p_0}{\tilde{\rho}}} \cdot \tilde{\rho} + \kappa \tilde{\rho}'^2 - \tilde{\rho} \underbrace{\left( \tilde{f}_0^1 + \frac{p^S}{\tilde{\rho}^1} \right)}_{\mu_0^1} + p^S \right] dz = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \underbrace{\left[ (\mu_0 - \mu_0^1) \tilde{\rho} - (p_0 - p^S) + \kappa \tilde{\rho}'^2 \right]}_{\Psi(\tilde{\rho}, \tilde{\rho}')} dz \end{aligned} \quad (2.85)$$

Die Minimierung des Funktional 2.85 ist durch die Euler-Lagrange-Gleichung für den Integranden  $\Psi(\tilde{\rho}, \tilde{\rho}')$  möglich. Da die Integrationsvariable  $z$  nicht explizit im Integrand vorkommt, ist eine Vereinfachung der Euler-Lagrange-Gleichung zu

$$\Psi - \tilde{\rho}' \Psi_{\tilde{\rho}'} = \text{konst} = -C \quad (2.86)$$



möglich [41]. Mit  $\Psi_{\tilde{\rho}'} = 2\kappa\tilde{\rho}'$  ergibt sich

$$\kappa\tilde{\rho}'^2 = (\mu_0 - \mu_0^1)\tilde{\rho} - (p_0 - p_0^1) + C \quad (2.87)$$

An den Integrationsrändern befinden sich die beiden homogenen Kernphasen. Dort ist die Dichte konstant ( $\tilde{\rho}' = 0$ ), die freie Enthalpie ist gleich dem chemischen Potential in beiden Kernphasen ( $\tilde{g}_0 = \tilde{g}^S$ ) und der Druck gleich dem Dampfdruck ( $p_0 = p^S$ ). Die Konstante ergibt sich somit zu  $C = 0$ .

Für die erste Ableitung der Dichte nach dem Ort gilt dann

$$\tilde{\rho}' = \frac{d\tilde{\rho}}{dz} = \pm \left[ \frac{1}{\kappa} ((\tilde{g}_0 - \tilde{g}^S)\tilde{\rho} - (p_0 - p^S)) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.88)$$

und somit für den Verlauf der Dichte

$$z = z_0 + \int_{\tilde{\rho}_0}^{\tilde{\rho}} \left[ \frac{\kappa(\tilde{\rho})}{(g_0(\tilde{\rho}) - g^S)\tilde{\rho} - (p_0(\tilde{\rho}) - p^S)} \right]^{\frac{1}{2}} d\tilde{\rho} \quad (2.89)$$

Die Grenzflächenspannung kann durch Kombination der Gleichungen (2.85) und (2.88) berechnet werden aus

$$\gamma = \int_{\tilde{\rho}^S}^{\tilde{\rho}^l} 2 \left[ \kappa ((\tilde{g}_0(\tilde{\rho}) - \tilde{g}^S)\tilde{\rho} - (p_0(\tilde{\rho}) - p^S)) \right]^{\frac{1}{2}} d\tilde{\rho} \quad (2.90)$$

Im Anhang, Abschnitt D sind die Gleichungen (2.89) und (2.90) in reduzierter Form aufgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit dichteunabhängigen Parametern  $\kappa_1$  und  $\kappa_2$  gerechnet, so dass mit Gleichung (2.83)  $\kappa = \kappa_2$  gilt.

Cahn und Hilliard verwenden den verkürzten Ausdruck für die freie Energiedichte (Gleichung (2.9)) zur Minimierung des Ausdrucks für die Grenzflächenspannung nach Gleichung (2.72). Dies führt zum gleichen Ergebnis, weil hier der Gaußsche Satz schon auf die gesamte freie Energie des Systems in Gleichung (2.5) angewendet wurde, die Vorgehensweise ist jedoch inkonsistent und die Übereinstimmung zufällig.

**Der Tangentialdruck  $p_T$  im Gleichgewicht** Zur Berechnung des Verlaufs des Tangentialdrucks für den Gleichgewichtsfall ist die Kenntnis der zweiten Ableitung der Dichte nach dem Ort  $\tilde{\rho}''$  notwendig. Durch die vorgegebene Lösung im Gleichgewicht nach Gleichung (2.88) bzw. (2.95)  $\tilde{\rho}' = \tilde{\rho}'(\tilde{\rho})$  und damit  $\tilde{\rho} = \tilde{\rho}(z)$  wird die partielle Ableitung aus

Gleichung (2.4) zu

$$\tilde{\rho}'' = \frac{d\tilde{\rho}'}{d\tilde{\rho}} \cdot \frac{d\tilde{\rho}}{dz} = \frac{\tilde{g}_0 - \tilde{g}^S}{2\kappa} \quad (2.91)$$

Hiermit lässt sich für den vollständigen Ansatz nach Cahn und Hilliard aus Gleichung (2.25) (hier wurde schon der Fall konstanter Koeffizienten  $\kappa_1$  und  $\kappa_2$  vorausgesetzt, also  $\kappa = \kappa_2$ ) der Verlauf der Tangentialkomponente des Drucks  $p_T$  für das thermodynamische Gleichgewicht mit

$$p_T = p_0 + (p_0 - p^S) - \left(2\tilde{\rho} + \frac{\kappa_1}{2\kappa_2}\right) (\tilde{g}_0 - \tilde{g}^S) \quad (2.92)$$

berechnen. Der verkürzte Ansatz geht aus diesem allgemeinen Fall wiederum durch den Spezialfall  $\kappa_1 = 0$  und damit der Vernachlässigung des Einflusses der zweiten Ableitung  $\tilde{\rho}''$  hervor.

**Der Normaldruck  $p_N$  im Gleichgewicht** Gleichung (2.50) liefert mit der Gleichgewichtslösung für den Verlauf der Dichte

$$p_N = p_0 + (\tilde{g}_0 - \tilde{g}^S) \tilde{\rho} - (p_0 - p^S) - (\tilde{g}_0 - \tilde{g}^S) \tilde{\rho} = p^S \quad (2.93)$$

das zu erwartende Ergebnis des konstanten Wertes des Dampfdrucks in den Kernphasen.

**Das chemische Potential im Gleichgewicht** Die Gleichgewichtslösung in die für den vollständigen und verkürzten Ansatz gleichermaßen gültige Gleichung (2.52) für das chemische Potential eingesetzt, ergibt auch hier das zu erwartende Ergebnis

$$\mu = \tilde{g}_0 - (\tilde{g}_0 - \tilde{g}^S) = \tilde{g}^S \quad (2.94)$$

Das chemische Potential an allen Stellen des inhomogenen Phasengrenzbereichs ist für den Fall des Gleichgewichts gleich dem Wert in den Kernphasen  $g^S$ .

**Die Gleichgewichtslösung als Spezialfall des Nichtgleichgewichts** Die allgemeinen Gleichungen (Nichtgleichgewicht) für die Normalkomponente des Drucks (Gleichung (2.50)) und das chemische Potential (Gleichung (2.52)) liefern für den Gleichgewichtsfall mit den bekannten Funktionen ( $p_N = p^S$  und  $\tilde{g} = \mu^S$ ) Differentialgleichungen zweiter Ordnung für die Dichte als Funktion der Ortskoordinate.

Jede dieser Gleichungen für sich enthält alle Information zur Berechnung des Dichteverlaufs im Gleichgewicht. Zur Lösung einer gewöhnlichen Differentialgleichung zweiter Ordnung ist die Kenntnis von zwei Randbedingungen notwendig. Bei einem hinreichend großen Definitionsbereich  $z_2 - z_1$ , der in guter Näherung den Abstand der beiden Kernphasen wiedergibt, kann die erste Ableitung  $\tilde{\rho}'$  an beiden Seiten (Kernphasen) gleich Null gesetzt werden. Hierdurch ist keine Festlegung des Nullpunktes  $z_0$  wie in Gleichung (2.89) möglich. Bei einer Teilung des Definitionsbereichs in zwei (näherungsweise halbumendliche) Bereiche ist diese Möglichkeit gegeben. In beiden Bereichen wird die Kernphasenbedingung der ersten Ableitung der Dichte und am gemeinsamen Rand der gewünschte mittlere Wert der Dichte für z.B.  $z_0 = 0$  vorgegeben.

Eine weitere Möglichkeit, durch die beiden Differentialgleichungen zum gesuchten Dichteverlauf zu gelangen, ist das Auflösen beider Gleichungen nach der zweiten Ableitung  $\tilde{\rho}''$  und Gleichsetzen beider Gleichungen. Dies liefert

$$\tilde{\rho}' = \pm \left[ \frac{1}{\kappa} ((\tilde{g}_0 - \mu^S) \tilde{\rho} - (p_0 - p^S)) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.95)$$

Dieses Ergebnis stimmt mit dem Resultat der Minimierung der Grenzflächenspannung (Gleichung (2.88)) überein. Für den vollständigen Ansatz ist keine allgemeine Herleitung des Normaldrucks bekannt. Die identischen Ausdrücke für das chemische Potential  $\mu$  für beide Ansätze und die hier beschriebene Möglichkeit zur Ableitung der Druckverläufe im Gleichgewicht durch die Verknüpfung von  $p_N$  und  $\mu$  legen den Schluss nahe, dass auch der Normaldruck für den vollständigen Ansatz mit Gleichung (2.50) beschrieben wird. Andernfalls würde ein Term hinzukommen, der für den Gleichgewichtsfall an jeder Stelle  $z$  gleich Null ist.

**Die Grenzflächenspannung mit der mechanischen Herleitung** Eine Nachbemerkung soll an dieser Stelle zur Berechnungsgleichung der Grenzflächenspannung gemacht werden. Das Ergebnis für den Verlauf der Dichte im Gleichgewicht durch Minimierung der Grenzflächenspannung nach der energetischen Herleitung ist für beide Ansätze (vollständig und verkürzt) gleich. Auch das Ergebnis zur Berechnung der Grenzflächenspannung mit Gleichung (2.90) gilt für beide Ansätze. Wird aber die Ausgangsgleichung zur Berechnung der Grenzflächenspannung nach energetischer oder mechanischer Herleitung verwendet (sind identisch s.o.), so unterscheidet sich der Integrand bei Verwendung der unterschiedlichen Ansätze um einen Term  $\kappa_1 \tilde{\rho}''$ , welcher genau den Unterschied zwi-

schen den Ansätzen der freien Energiedichte  $\psi$  bzw. dem Tangentialdruck  $p_T$  wiedergibt. Wie ist dies aber mit der für beide Ansätze gültigen Gleichung (2.90) vereinbar? Im Zuge der Herleitung ist dies durch die Anwendung des Gaußschen Satzes erklärbar, der genau den für die Integration nicht relevanten Term beseitigt. Am Ergebnis lässt sich dies (für den Fall konstanter  $\kappa_1$  und  $\kappa_2$ ) überprüfen:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \kappa_1 \tilde{\rho}'' dz = \kappa_1 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\tilde{\rho}'}{dz} dz \sim \int_{-\infty}^{+\infty} d\tilde{\rho}' = \tilde{\rho}'(+\infty) - \tilde{\rho}'(-\infty) = 0 - 0 = 0 \quad (2.96)$$

Dies macht deutlich, wieso auch unter Verwendung des vollständigen Ansatzes nach Cahn und Hilliard der Parameter  $\kappa_1$  auf die Berechnung der integralen Größe Grenzflächenspannung keinen Einfluss hat.

## 2.5 Nicht-Gleichgewicht

Zur Beschreibung einer inhomogenen Phase eines Einstoffsystems im Nicht-Gleichgewicht wurden die Bilanzgleichungen der Thermofluidodynamik verwendet.

Die Bilanzgleichungen für Masse, Impuls und Energie nach Ahrendts [3] wurden wie folgt für den Fall der ebenen Grenzfläche und den stationären Fall vereinfacht.

Die Massenbilanz (Kontinuitätsgleichung) lautet allgemein für ein Mehrstoffsystem mit  $k$  Komponenten:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \cdot \mathbf{w}) = 0 \quad (2.97)$$

mit dem Schwerpunktschwindigkeitsvektor

$$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = \frac{1}{\rho} \sum_{k=1}^K \rho_k \mathbf{w}_k \quad (2.98)$$

Hierbei sind  $u$ ,  $v$  und  $w$  die Komponenten der einzelnen Koordinaten,  $\rho_k$  die Partialdichte der Komponente  $k$  und  $\mathbf{w}_k$  der Geschwindigkeitsvektor des Kontinuums aus Molekülen der Komponente  $k$ . Für den stationären Fall ( $\frac{\partial}{\partial t} = 0$ ) und nach Multiplikation mit der Molmasse  $M$  des Systems ergibt sich

$$\operatorname{div}(\tilde{\rho} \cdot \mathbf{w}) = \frac{\partial(\tilde{\rho}u)}{\partial x} + \frac{\partial(\tilde{\rho}v)}{\partial y} + \frac{\partial(\tilde{\rho}w)}{\partial z} = 0 \quad (2.99)$$

Für die ebene Grenzfläche, d.h. den eindimensionalen Fall ( $\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial y} = 0$ ,  $\frac{\partial}{\partial z}$  wird durch  $\frac{d}{dz}$  ersetzt) gilt dann

$$\frac{d(\tilde{\rho}w)}{dz} = \frac{d\dot{n}_z}{dz} = 0 \quad (2.100)$$

mit  $\dot{n}_z$  als der  $z$ -Komponente des Stoffstromdichtevektors  $\dot{\mathbf{n}}$ .

Die Impulsbilanz lautet allgemein für ein Mehrstoffsystem aus  $K$  Komponenten

$$\rho \cdot \frac{D\mathbf{w}}{Dt} = \rho \cdot \left( \frac{\partial \mathbf{w}}{\partial t} + (\text{grad } \mathbf{w}) \cdot \mathbf{w} \right) = \text{div } \boldsymbol{\tau} + \sum_{k=1}^K \rho_k \cdot \mathbf{f}_k \quad (2.101)$$

$\frac{D}{Dt}$  ist hierbei die materielle Ableitung einer orts- und zeitabhängigen Größe bezüglich einer Bewegung mit der Schwerpunktschwindigkeit  $\mathbf{w}$ , die sich aus einem lokalen und einem konvektiven Anteil zusammensetzt. Sie wird hier angewandt auf die Schwerpunktschwindigkeit  $\mathbf{w}$ . Desweiteren ist  $\boldsymbol{\tau}$  der Spannungstensor und  $\mathbf{f}_k$  die auf die Masse der  $k$ -ten Komponente bezogene äußere Kraft. Für den Fall einer inhomogenen Phase ist es nicht möglich, wie in homogenen Phasen üblich, den Spannungstensor in den mittleren Druck  $p$  und einen Reibspannungstensor aufzuspalten (s. 2.2). Ohne äußere Kräfte und für den stationären Fall ergibt sich somit

$$\rho \cdot [(\text{grad } \mathbf{w}) \cdot \mathbf{w}] = \text{div } \boldsymbol{\tau} \quad (2.102)$$

Ausgeschrieben,

$$\rho \cdot \left[ \text{grad} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} \right] = \text{div} \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.103)$$

und nach Definition der Operatoren

$$\rho \cdot \left[ \begin{pmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} & \frac{\partial u}{\partial z} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} & \frac{\partial v}{\partial z} \\ \frac{\partial w}{\partial x} & \frac{\partial w}{\partial y} & \frac{\partial w}{\partial z} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} \right] = \rho \cdot \begin{pmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} u + \frac{\partial u}{\partial y} v + \frac{\partial u}{\partial z} w \\ \frac{\partial v}{\partial x} u + \frac{\partial v}{\partial y} v + \frac{\partial v}{\partial z} w \\ \frac{\partial w}{\partial x} u + \frac{\partial w}{\partial y} v + \frac{\partial w}{\partial z} w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} \\ \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} \\ \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (2.104)$$

Für die ebene Grenzfläche, d.h. den eindimensionalen Fall gilt wiederum  $\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial y} = 0$  und  $\frac{\partial}{\partial z}$  wird durch  $\frac{d}{dz}$  ersetzt. Für die Elemente des Spannungstensors gilt  $\tau_{xx} = \tau_{yy} = -p_T$  und  $\tau_{zz} = -p_N$  mit  $p_T$  und  $p_N$  als der Tangential- und Normalkomponente des

Drucks. Alle anderen Elemente außer den Diagonalelementen sind Null. Mit der Wahl eines Bezugssystems, mit den Bedingungen  $u = v = 0$ , gilt dann

$$\rho \cdot w \cdot \frac{dw}{dz} = -\frac{dp_N}{dz} \quad (2.105)$$

Der Wechsel zur molaren Dichte  $\tilde{\rho}$  ( $\rho = \tilde{\rho} \cdot M$ ) und Ersetzen der Geschwindigkeit  $w$  durch Dichte und Stoffstrom ( $w = \frac{\dot{n}_z}{\tilde{\rho}}$ ) ergibt

$$\underbrace{\tilde{\rho} \cdot w \cdot M}_{\dot{n}_z} \cdot \frac{d\frac{\dot{n}_z}{\tilde{\rho}}}{dz} = -\frac{dp_N}{dz} \quad (2.106)$$

Mit Gleichung (2.100) gilt dann

$$-M \cdot \dot{n}_z^2 \underbrace{\frac{1}{\tilde{\rho}^2} \frac{d\tilde{\rho}}{dz}}_{\tilde{\rho}'} = -\frac{dp_N}{dz} \quad (2.107)$$

, also

$$\frac{dp_N}{dz} = M \cdot \dot{n}_z^2 \frac{\tilde{\rho}'}{\tilde{\rho}^2} \quad (2.108)$$

Zur Herleitung der Energiebilanz für den stationären Stofftransport über eine ebene Phasengrenzfläche, wird zunächst aus der Impulsbilanz eine Bilanz der mechanischen Energieformen abgeleitet. Hierzu wird die Impulsbilanz in der Form von Gleichung (2.105), die schon auf den stationären, eindimensionalen Fall reduziert ist, mit der Geschwindigkeitskomponente in  $z$ -Richtung  $w$  multipliziert, so dass sich

$$\rho w^2 \frac{dw}{dz} = -\frac{dp_N}{dz} w \quad (2.109)$$

ergibt. Die Energiebilanz lautet allgemein für ein Mehrstoffsystem mit mehreren Komponenten

$$\rho \frac{D}{Dt} \left( u + \frac{\mathbf{w}^2}{2} \right) = -\operatorname{div} \left( \sum_{k=1}^K u_k \mathbf{j}_k - \boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{w} + \dot{\mathbf{q}} \right) + \sum_{k=1}^K \rho_k \mathbf{f}_k \cdot \mathbf{w}_k + \dot{\psi} \quad (2.110)$$

$u$  ist hierbei die spezifische innere Energie,  $u_k$  die partielle spezifische innere Energie der Komponente  $k$  ( $u_k = \tilde{u}_k/M_k$  mit  $\tilde{u}_k$  als der partiellen molaren inneren Energie und  $M_k$  der Molmasse der Komponente  $k$ ),  $\mathbf{j}_k$  die Diffusionsmassenstromdichte,  $\dot{\mathbf{q}}$  der Wärmestromdichtevektor und  $\dot{\psi}$  die elektrische Dissipationsleistung.

Für ein Einstoffsystem, d.h. ohne Diffusionsstromdichten und unter Abwesenheit äußerer Kräfte und elektrischer Dissipationsleistung gilt dann

$$\rho \left( \frac{\partial}{\partial t} \left( u + \frac{\mathbf{w}^2}{2} \right) + \text{grad} \left( u + \frac{\mathbf{w}^2}{2} \right) \cdot \mathbf{w} \right) = -\text{div} (-\boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{w} + \dot{\mathbf{q}}) \quad (2.111)$$

Für den stationären Fall und unter Anwendung der Definitionen der Operatoren gilt somit

$$\rho \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \left( u + \frac{\mathbf{w}^2}{2} \right) \\ \frac{\partial}{\partial y} \left( u + \frac{\mathbf{w}^2}{2} \right) \\ \frac{\partial}{\partial z} \left( u + \frac{\mathbf{w}^2}{2} \right) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = -\text{div} \begin{pmatrix} -\tau_{xx} u - \tau_{xy} v - \tau_{xz} w + \dot{q}_x \\ -\tau_{yx} u - \tau_{yy} v - \tau_{yz} w + \dot{q}_y \\ -\tau_{zx} u - \tau_{zy} v - \tau_{zz} w + \dot{q}_z \end{pmatrix}, \quad (2.112)$$

also

$$\begin{aligned} \rho \left( \frac{\partial}{\partial x} \left( u + \frac{\mathbf{w}^2}{2} \right) u + \frac{\partial}{\partial y} \left( u + \frac{\mathbf{w}^2}{2} \right) v + \frac{\partial}{\partial z} \left( u + \frac{\mathbf{w}^2}{2} \right) w \right) = \\ \frac{\partial (-\tau_{xx} u - \tau_{xy} v - \tau_{xz} w + \dot{q}_x)}{\partial x} - \frac{\partial (-\tau_{yx} u - \tau_{yy} v - \tau_{yz} w + \dot{q}_y)}{\partial y} \\ - \frac{\partial (-\tau_{zx} u - \tau_{zy} v - \tau_{zz} w + \dot{q}_z)}{\partial z} \end{aligned} \quad (2.113)$$

Für den Fall der ebenen Grenzfläche (s.o.) gilt

$$\begin{aligned} \rho w \frac{d}{dz} \left( u + \frac{w^2}{2} \right) &= \rho w \frac{du}{dz} + \rho w^2 \frac{dw}{dz} = \\ &= -\frac{d}{dz} (-\tau_{zz} w + \dot{q}_z) = -\frac{dp_N}{dz} w - p_N \frac{dw}{dz} - \frac{d\dot{q}_z}{dz} \end{aligned} \quad (2.114)$$

Mit der Bilanz der mechanischen Energieformen (Gleichung (2.109)) und dem Wechsel auf molare Größen folgt

$$\tilde{\rho} w \frac{d\tilde{u}}{dz} = -p_N \frac{dw}{dz} - \frac{d\dot{q}_z}{dz} \quad (2.115)$$

Die konstitutive Gleichung für den Wärmestrom liefert das Fouriersche Gesetz in der Form

$$\dot{\mathbf{q}} = -\lambda \text{grad} T \quad (2.116)$$

mit der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  des Fluides.

Zur Beschreibung der inneren Energie einer inhomogenen Phase wird der verkürzte Ansatz von Cahn und Hilliard für die innere Energie  $\tilde{u}$  nach Gleichung (2.56) verwendet und in die Energiebilanz (2.115) eingesetzt

$$\tilde{\rho} w \frac{d\tilde{u}_0}{dz} + \tilde{\rho} w \frac{2\kappa \tilde{\rho}' \tilde{\rho}''}{\tilde{\rho}} - \tilde{\rho} w \frac{\kappa \tilde{\rho}'^3}{\tilde{\rho}^2} = -p_N \frac{dw}{dz} + \frac{d\lambda}{dz} T' + \lambda T'' \quad (2.117)$$

Für die Normalkomponente des Drucks, die in den Bilanzgleichungen erscheint, gilt nach Gleichung (2.50):

$$p_N = p_0 + \kappa \tilde{\rho}^2 - 2\kappa \tilde{\rho} \tilde{\rho}'' \quad (2.118)$$

Nach  $\tilde{\rho}''$  aufgelöst:

$$\tilde{\rho}'' = \frac{p_0 - p_N}{2\kappa \tilde{\rho}} + \frac{\tilde{\rho}'^2}{2\tilde{\rho}} \quad (2.119)$$

Dies wiederum in die Energiebilanz Gleichung (2.117) eingesetzt, Ersetzen der Geschwindigkeit  $w$  durch Dichte und Stoffstrom ( $w = \frac{\dot{n}_z}{\rho}$ ) unter Berücksichtigung von Gleichung (2.100) ergibt

$$\dot{n}_z \left( \frac{d\tilde{u}_0}{dz} + (p_0 - 2p_N) \frac{\tilde{\rho}'}{\tilde{\rho}^2} \right) = \frac{d\lambda}{dz} T' + \lambda T'' \quad (2.120)$$

mit  $T' = \frac{dT}{dz}$  und entsprechend  $T'' = \frac{d^2T}{dz^2}$ .  $\lambda$  und  $\tilde{u}_0$  sind Funktionen von Temperatur und Dichte. Von einem Inhomogenitätsanteil von  $\lambda$  wie in [5] soll vorerst abgesehen werden. Für die 2. Ableitung der Temperatur nach  $z$  gilt somit

$$T'' = \frac{1}{\lambda} \left[ \dot{n}_z \left( \left( \frac{\partial \tilde{u}_0}{\partial T} \right)_{\tilde{\rho}} T' + \left( \frac{\partial \tilde{u}_0}{\partial \tilde{\rho}} \right)_T \tilde{\rho}' + (p_0 - 2p_N) \frac{\tilde{\rho}'}{\tilde{\rho}^2} \right) - T' \left( \left( \frac{\partial \lambda}{\partial T} \right)_{\tilde{\rho}} T' + \left( \frac{\partial \lambda}{\partial \tilde{\rho}} \right)_T \tilde{\rho}' \right) \right] \quad (2.121)$$

In reduzierter Form nach den im Anhang B definierten Reduktionsvorschriften ergeben sich zusammengefasst für die Massen- (Gleichung (2.100)), Impuls- (Gleichung (2.108)) und Energiebilanz (Gleichung (2.121)) die folgenden Gleichungen:

$$\frac{d\dot{n}_z^*}{dz^*} = 0 \quad (2.122)$$

$$\frac{dp_N^*}{dz^*} = \dot{n}_z^{*2} \frac{\tilde{\rho}^{*'}}{\tilde{\rho}^{*2}} \frac{1}{c'} \quad (2.123)$$

$$T^{*''} = \frac{d^2T^*}{dz^{*2}} = \frac{1}{\lambda^*} \left[ \dot{n}_z^* \left( \left( \frac{\partial \tilde{u}_0^*}{\partial T^*} \right)_{\tilde{\rho}^*} T^{*'} + \left( \frac{\partial \tilde{u}_0^*}{\partial \tilde{\rho}^*} \right)_{T^*} \tilde{\rho}^{*'} + (p_0^* - 2p_N^*) \frac{\tilde{\rho}^{*'}}{\tilde{\rho}^{*2}} c' \right) - T^{*'} \left( \left( \frac{\partial \lambda^*}{\partial T^*} \right)_{\tilde{\rho}^*} T^{*'} + \left( \frac{\partial \lambda^*}{\partial \tilde{\rho}^*} \right)_{T^*} \tilde{\rho}^{*'} \right) \right] \quad (2.124)$$

Desweiteren folgt aus Gleichung (2.119)

$$\tilde{\rho}^{*''} = \frac{p_0^* - p_N^*}{2\kappa^* \tilde{\rho}^*} + \frac{\tilde{\rho}^{*'}^2}{2\tilde{\rho}^*} \quad (2.125)$$



---

## 3 MD-Simulation der ebenen Grenzfläche

### 3.1 Grundlagen

#### 3.1.1 Prinzip

In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten molekulardynamischen Simulationen wird ein System mit  $N$  Teilchen (Massenpunkte) betrachtet, die sich relativ zueinander bewegen. Für dieses System werden die Gesetze der klassischen Mechanik angewendet. Die Teilchen stehen über Kräfte  $\mathbf{F}_{ij}$  in gegenseitiger Wechselwirkung. Das System wird charakterisiert durch die kartesischen Raumkoordinaten  $\mathbf{r}$  und Geschwindigkeiten  $\mathbf{w}$  der Teilchen. Das System besitzt somit eine kinetische Energie, die durch die Geschwindigkeiten der Teilchen bestimmt ist und eine potentielle Energie, die durch die Raumkoordinaten bestimmt wird. Die Gesamtenergie ist dann durch die Hamilton-Funktion  $H$  mit

$$H = \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_T \mathbf{w}_i^2}_{E_{\text{kin}}(\{\mathbf{w}_N\})} + \underbrace{\Phi(\{\mathbf{r}_N\})}_{E_{\text{pot}}} \quad (3.1)$$

gegeben. Hierbei steht  $\{\mathbf{w}_N\}$  für die  $N$  Geschwindigkeitsvektoren der Teilchen und  $\{\mathbf{r}_N\}$  für die  $N$  kartesischen Raumkoordinaten der Teilchen.  $m_T$  bezeichnet die Teilchenmasse.

**Die Paarpotentialfunktion** In realen Systemen mit Atomen bzw. Molekülen sind diese intermolekularen Kräfte elektrostatischen Ursprungs aufgrund der elektrischen Ladungen der Bestandteile Elektronen und Protonen. Bei Unterschreitung eines bestimmten Abstands stoßen sich Moleküle aufgrund der überlappenden Elektronenwolken ab. Die Anziehungskräfte lassen sich in drei Gruppen einteilen. Moleküle mit asymmetrischer Ladungsverteilung weisen permanente Multipole (Dipole, Quadrupole etc.) auf und können sich somit anziehen. Unpolare Moleküle können durch polare Moleküle polarisiert wer-

den und sich durch Induktionskräfte anziehen. Und schließlich sorgen momentane Dipole durch die ständige Bewegung der Elektronen für anziehende Dispersionskräfte.

Für molekulardynamische Simulationen werden Modellfluide mit bestimmten Potentialfunktionen verwendet, die die physikalischen Kräfte im realen System wiedergeben sollen. In den in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen sollen nur Wechselwirkungen zwischen jeweils zwei Teilchen berücksichtigt werden. Die Wechselwirkung wird durch eine Potentialfunktion  $\varphi$  bestimmt, deren Argument der Abstand  $r_{ij}$  zwischen zwei Teilchen ist. In Bild 3.1 sind verschiedene Potentialfunktionen für einige Modellfluide dargestellt. Das Hartkugelpotential gibt nur die Abstoßungskräfte wieder. Richtungsänderungen der

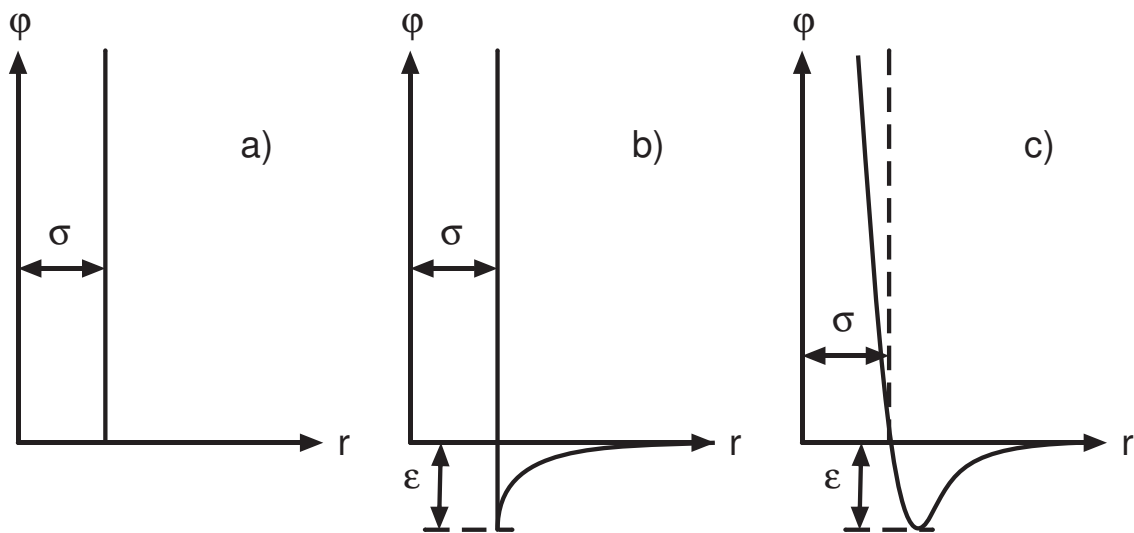


Bild 3.1: a) Hartkugel-Potential, b) Sutherland-Potential, c) Lennard-Jones-Potential.

Teilchen werden durch voll-elastische Stöße hervorgerufen. Aufgrund des fehlenden Anziehungsteils, der z.B. an einer Flüssigkeit-Gas-Grenzfläche bewirkt, dass der Flüssigverband an Teilchen stabil existieren kann, sind Grenzflächensimulationen hiermit nicht möglich. Im Sutherland-Potential wird an die Hartkugel ein mit  $r_{ij}^{-6}$  abklingender Anziehungsterm angefügt. Das in dieser Arbeit verwendete Lennard-Jones Potential besteht ebenfalls aus einem Anziehungsterm, der mit  $r_{ij}^{-6}$  abklingt, die harte Kugel wird ersetzt durch einen Abstoßungsterm, der bei Annäherung der Teilchen mit  $r_{ij}^{12}$  ansteigt:

$$\varphi_{LJ} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] . \quad (3.2)$$

Die Kraft, die auf das Teilchen  $i$  aufgrund der Präsenz des Teilchens  $j$  wirkt, berechnet sich aus dem negativen Gradienten der Potentialfunktion:

$$\mathbf{F}_{ij} = -\nabla\varphi(r_{ij}) = -\frac{\partial\varphi(r_{ij})}{\partial\mathbf{r}_{ij}} . \quad (3.3)$$

Eine positive Kraft wirkt abstoßend, eine negative anziehend. Die resultierende Kraft  $\mathbf{F}_i$  auf das Teilchen  $i$ , berechnet sich somit aus der Summe aller auf das Teilchen wirkenden Kräfte  $\mathbf{F}_{ij}$ :

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j=1; j \neq i}^N \mathbf{F}_{ij} . \quad (3.4)$$

Die potentielle Energie  $\Phi$  des Systems berechnet sich analog aus der Summe aller Paarpotentiale. Der Faktor  $\frac{1}{2}$  berücksichtigt die doppelte Zählung jedes Teilchenpaares durch die zweifache Summierung.

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1; j \neq i}^N \varphi(r_{ij}) \quad (3.5)$$

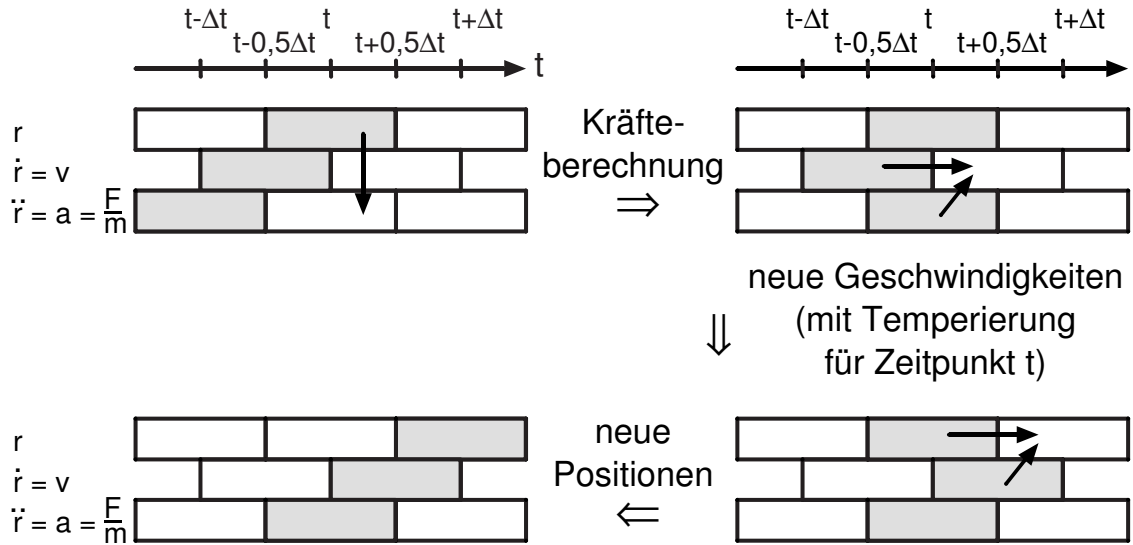
### 3.1.2 Bewegungsgleichungen und Temperierung

Es wird die zeitliche Entwicklung eines Systems simuliert. Die Beschleunigung eines Teilchens  $i$  wird durch die resultierende Kraft  $F_i$ , die Summe aller auf das Teilchen wirkenden Kräfte bestimmt. Die Bewegungsgleichung eines Teilchens ist mit

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{F}_i}{m_T} \quad (3.6)$$

eine Differentialgleichung zweiter Ordnung. Zur Lösung der  $N$  Gleichungen wurde der *Leap-Frog-Algorithmus* verwendet. Das Prinzip des Algorithmus, nach dem die Positionen  $\mathbf{r}_i$ , Geschwindigkeiten  $\dot{\mathbf{r}}_i$  und Beschleunigungen  $\ddot{\mathbf{r}}_i$  als Funktion der Zeit berechnet werden, ist analog Allen und Tildesley [2] in Bild 3.2 dargestellt. Aus den Ortskoordinaten der Teilchen zu einem Zeitpunkt  $t$  werden nach Gleichung (3.4) die Kräfte auf alle Teilchen  $i$  zum Zeitpunkt  $t$  berechnet. Durch die Bildung des Differenzenquotienten für die Differentialgleichung (3.6), können aus den Geschwindigkeiten zum Zeitpunkt  $t - \frac{\Delta t}{2}$  die Geschwindigkeiten zum Zeitpunkt  $t + \frac{\Delta t}{2}$  berechnet werden. Für Simulationen eines NVE-Ensembles in dem außer Teilchenzahl und Volumen die Gesamtenergie konstant gehalten wird, gilt dann

$$\mathbf{v}_{i,\text{NVE}}(t + \frac{\Delta t}{2}) = \mathbf{v}_i(t - \frac{\Delta t}{2}) + \Delta t \frac{\mathbf{F}_i}{m_T} \quad (3.7)$$


 Bild 3.2: Prinzip des *Leap-Frog* Algorithmus.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen wurden für das *NVT*-Ensemble berechnet. Um eine konstante Temperatur  $T_0$  zu jedem Zeitschritt  $t$  zu gewährleisten wurde der *Leap-Frog*-Algorithmus nach [2] bzw. [7] modifiziert. Hierbei wird von den Newtonschen Bewegungsgleichungen abgewichen und ein "Reibungsfaktor"  $\xi$  in den Beschleunigungsterm in der Form

$$\mathbf{v}_{i,\text{NVT}}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \Delta t \frac{(\mathbf{F}_i(t) - \xi \mathbf{v}_{i,\text{NVT}}(t))}{m_T} \quad (3.8)$$

eingebaut.  $\mathbf{v}_{i,\text{NVT}}(t)$  ist hierbei die erzwungene Geschwindigkeit des Teilchens  $i$  zum Zeitpunkt  $t$ , so dass die Temperatur zu diesem Zeitpunkt dem gewünschten Wert  $T_0$  entspricht. Der Einfachheit halber wird im folgenden der Index *NVT* für die erzwungenen Geschwindigkeiten weggelassen und der Index *NVE* für die unerzwungenen Geschwindigkeiten durch den hochgestellten Index ' ersetzt.

Zur Bestimmung des Reibungsfaktors  $\xi$  und der erzwungenen Geschwindigkeiten zum Zeitpunkt  $t$  wird folgender Zusammenhang zwischen der Temperatur eines Systems aus  $N$  Massenpunkten und der Geschwindigkeiten der Teilchen verwendet:

$$T_0 \stackrel{!}{=} \frac{m_T}{N_{\text{fr}} k_B} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(t) \quad (3.9)$$

$N_{\text{fr}}$  sind hierbei die Anzahl der Freiheitsgrade des Systems, die sich aus den  $3N$  translatorischen abzüglich der vorgegebenen drei Gesamtimpulse und der Temperatur zu

$N_{\text{fr}} = 3N - 4$  ergeben.

Für die erzwungenen Geschwindigkeiten einen halben Zeitschritt nach den zuletzt berechneten Geschwindigkeiten, also zum Zeitpunkt  $t$ , wird Gleichung (3.8) mit halber Zeitschrittweite verwendet.

$$\mathbf{v}_i(t) = \mathbf{v}_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\Delta t}{2} \frac{(\mathbf{F}_i(t) - \xi \mathbf{v}_i(t))}{m_{\text{T}}} \quad (3.10)$$

Die unerzwungenen Geschwindigkeiten zum Zeitpunkt  $t$  berechnen sich analog dazu mit Gleichung (3.7) aus

$$\mathbf{v}'_i(t) = \mathbf{v}_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\Delta t}{2} \frac{\mathbf{F}_i}{m_{\text{T}}} \quad (3.11)$$

Gleichung (3.11) von Gleichung (3.10) subtrahiert und nach  $\mathbf{v}_i(t)$  aufgelöst ergibt

$$\mathbf{v}_i(t) = \left(1 + \xi \frac{\Delta t}{2} \frac{1}{m_{\text{T}}}\right)^{-1} \cdot \mathbf{v}'_i(t) = \chi \cdot \mathbf{v}'_i(t) \quad (3.12)$$

Die erzwungenen Geschwindigkeiten zum Zeitpunkt  $t$  werden also durch Skalierung der unerzwungenen Geschwindigkeiten berechnet. Durch diese Korrektur bleibt die kinetische Energie zu allen ganzen Zeitschritten konstant, die potentielle Energie und somit die Gesamtenergie fluktuiert. Während der halben Zeitschritte, also genau zu den Zeitpunkten, zu denen die Geschwindigkeiten berechnet werden und in den Programmvariablen vorliegen, fluktuiert die kinetische Energie und mit ihr die Temperatur. Durch die Skalierung der Geschwindigkeiten wird auch der Gesamtimpuls des Teilchenkollektivs skaliert. Bei einem Gesamtimpuls von Null, wie in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen, bleibt die Gesamtimpulsbilanz jedoch zu allen ganzen und halben Zeitschritten erfüllt.

Gleichung (3.12) in Gleichung (3.9) eingesetzt liefert die Berechnungsgleichung für den Skalierungsfaktor  $\chi$

$$\chi = \sqrt{\frac{T_0}{\frac{m_{\text{T}}}{(3N-4)k_{\text{B}}} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}'_i(t) \cdot \mathbf{v}'_i(t)}} = \sqrt{\frac{T_0}{T}} \quad (3.13)$$

$T$  ist die Temperatur, die sich im  $NVE$ -Ensemble zum Zeitpunkt  $t$  einstellen würde.

Durch Einsetzen von Gleichung (3.12) und Gleichung (3.11) in Gleichung (3.8) lassen sich die erzwungenen Geschwindigkeiten zum Zeitpunkt  $t + \Delta t$  direkt mit dem Skalierungsfaktor  $\chi$  aus

$$\mathbf{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) \cdot (2\chi - 1) + \Delta t \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_{\text{T}}} \chi \quad (3.14)$$

bestimmen. Im Algorithmus zur Berechnung einer Simulation werden somit nur die beiden letzten Gleichungen (3.13) und (3.14) benötigt. Um zur Ausgangssituation in Bild 3.2 zurückzukehren, wird durch Bildung des Differenzenquotienten für die erste Ableitung des Ortes nach der Zeit mit den Geschwindigkeiten zum Zeitpunkt  $t + \frac{\Delta t}{2}$  die Ortskoordinaten zum Zeitpunkt  $t + \Delta t$  berechnet.

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \cdot \mathbf{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) \quad (3.15)$$

#### 3.1.3 Periodische Randbedingungen

Um den Berechnungsaufwand in einem endlichen Rahmen zu halten, muss die Teilchenanzahl begrenzt werden. Dadurch wird auch der Simulationsraum endlich und es stellt sich das Problem, wie mit den Rändern umzugehen ist, ohne unerwünschte Randeffekte in das Berechnungsergebnis einfließen zu lassen. Dies wird bei MD-Simulationen, die eine (im Grenzfall unendlich) ausgedehnte homogene Phase als Berechnungsziel haben, durch periodische Randbedingungen erreicht. Jede rechteckige Box ist von gleichartigen Boxen desselben Inhalts umgeben. Einfluss auf ein Teilchen wird dann durch die es umgebenden Teilchen ausgeübt. Um den Einfluss der Periodizität des so aufgebauten Gesamtsystems auszuschließen, wird eine sog. "minimum image convention" angewendet. Anschaulich bedeutet dies, dass um jedes Teilchen ein Rahmen mit der Kontur der ursprünglichen Box gelegt wird, mit dem betrachteten Teilchen in der Mitte. Nur Teilchen innerhalb dieses Rahmens wechselwirken mit dem Teilchen. In Bild 3.3 ist eine solche Situation

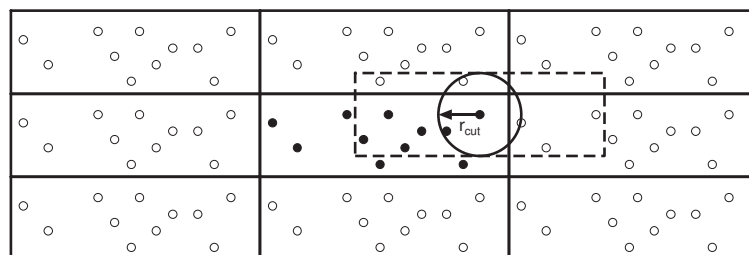


Bild 3.3: Prinzip der "minimum image convention" und des "cut-off"-Radius.

dargestellt. Ein Teilchen in Randnähe wechselwirkt also mit Abbildern von Teilchen seiner Box in benachbarten Boxen, niemals jedoch mit Abbildern seiner selbst. Um einen symmetrischen Einfluss aus allen Raumrichtungen zu gewährleisten, werden nur Teilchen

innerhalb eines bestimmten "cut-off"-Radius berücksichtigt, der konsequenterweise nur die halbe Boxlänge der kürzesten Ausdehnung der Box betragen darf.

In einem *Fortran*-Programmcode wird die "minimum image convention" (mic) durch eine Umrechnung der Abstände in die 3 Raumrichtungen  $\mathbf{r}_{ij}$  zwischen zwei Teilchen  $i$  und  $j$  nach

$$r_{x,ij,mic} = r_{x,ij} - \text{nint}(r_{x,ij}/L_x) \cdot L_x \quad (3.16)$$

und analog für die anderen Raumrichtungen durchgeführt.  $\mathbf{L} = L_x, L_y, L_z$  bezeichnet die Ausdehnung der Box in die drei Raumkoordinaten,  $\text{nint}$  steht für die Rundungsfunktion des Arguments auf die nächste ganze Zahl.

Wird die "minimum image convention" nicht nur auf die Abstände zwischen zwei Teilchen, sondern auf die Position selbst der  $N$  Teilchen  $\{\mathbf{r}_N\}$  angewandt, nach

$$\{\mathbf{r}_{x,N,mic}\} = \{\mathbf{r}_{x,N}\} - \text{nint}(\{\mathbf{r}_{x,N}\}/L_x) \cdot L_x \quad (3.17)$$

und analog für die anderen Raumrichtungen, erhält man die Koordinaten von Teilchen, die sich alle in einer Box befinden. Dies wird wichtig, wenn Teilchen aus ihrer ursprünglichen Box im Laufe der Simulation in benachbarte Boxen wandern. Der Gesamtimpuls von allen Teilchen bleibt während der Simulation gleich Null. Dies bedeutet, dass der Schwerpunkt, gebildet aus den Koordinaten der Teilchen  $\{\mathbf{r}_N\}$ , von Zeitschritt zu Zeitschritt gleich bleibt.

$$\mathbf{r}_S = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i = \text{konst} \quad (3.18)$$

Der Schwerpunkt innerhalb einer Box gebildet aus den transformierten Koordinaten  $\{\mathbf{r}_{N,mic}\}$

$$\mathbf{r}_{S,mic} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_{i,mic} = f(t) \quad (3.19)$$

bleibt aber nicht konstant (s. Bild 3.4), sondern ist eine Funktion der Simulationszeit und wandert statistisch verteilt um die ursprüngliche Lage. Dies ist insbesondere bei der Berechnung von Verläufen bezüglich des Ortes (Dichte, Druck) von Bedeutung.

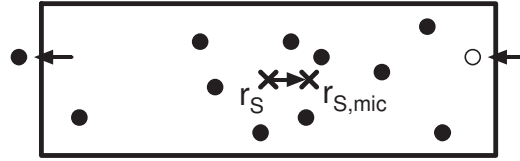


Bild 3.4: Verschiebung des Schwerpunktes der Box  $r_{S,mic}$  bei Übertreten eines Teilchens von einer Box zur nächsten.

### 3.1.4 Statistischer Fehler für einen Mittelwert aus einer MD-Simulation

Zur Abschätzung des statistischen Fehlers eines Mittelwertes einer aus einer MD-Simulation berechneten und somit fluktuierenden Größe, wurde eine von Allen und Tildesley [2] vorgestellte und auf Friedberg und Cameron [15] zurückgehende Methode verwendet. Ihr liegt die Annahme einer Gaußverteilung der statistischen Schwankung zugrunde. Alle Informationen der Verteilung sind somit mit der Kenntnis von Mittelwert und Varianz der fluktuierenden Größe gegeben.

Der Mittelwert  $\langle A \rangle$  einer über  $t_{sim}$  Zeitschritte fluktuierenden Größe  $A$  berechnet sich aus

$$\langle A \rangle = \frac{1}{t_{sim}} \sum_{t=1}^{t_{sim}} A(t) \quad (3.20)$$

und die Varianz  $\sigma^2$  von  $A$  aus

$$\sigma^2(A) = \frac{1}{t_{sim}} \sum_{t=1}^{t_{sim}} (A(t) - \langle A \rangle)^2 \quad (3.21)$$

Die Werte für  $A$  der einzelnen Zeitschritte einer MD-Simulation sind nicht unabhängig, sondern korrelieren über eine Anzahl von Zeitschritten  $t_{korr}$ . Die Varianz des Mittelwertes berechnet sich aus

$$\sigma^2(\langle A \rangle) = t_{korr} \frac{\sigma^2(A)}{t_{sim}} = \frac{t_{korr}}{t_{sim}^2} \sum_{t=1}^{t_{sim}} (A(t) - \langle A \rangle)^2 \quad (3.22)$$

Bei statistischer Unabhängigkeit zwischen den Werten  $A(t)$  wird  $t_{korr} = 1$ .

Zur Abschätzung der Korrelationslänge  $t_{korr}$  wird die gesamte Simulationszeit in  $n_B$  Blöcke der Länge  $t_B$  aufgeteilt. Für jeden Block wird analog nach Gleichung (3.20) der Blockmittelwert  $\langle A \rangle_B$  berechnet. Die Varianz der Blockmittelwerte kann analog zu



Gleichung (3.21) berechnet werden aus

$$\sigma^2(\langle A \rangle_B) = \frac{1}{n_B} \sum_{n=1}^{n_B} (\langle A \rangle_B - \langle A \rangle)^2 \quad (3.23)$$

Für große Blocklängen  $t_B$  erreicht das Produkt aus der Blocklänge und der Varianz der Blockmittelwerte einen konstanten Wert. Die statistische Ineffizienz  $s$  wird definiert aus diesem Grenzwert des Produktes geteilt durch die Varianz der fluktuierenden Größe  $A$  und ist ein Maß für die Korrelationslänge  $t_{\text{kor}}.$

$$s = \lim_{t_B \rightarrow \infty} \frac{t_B \cdot \sigma^2(\langle A \rangle_B)}{\sigma^2(A)} \quad (3.24)$$

Zur Bestimmung des Grenzwertes wird, um große Werte für  $t_B$  besser darstellen zu können, der Quotient aus Gleichung (3.24) über  $\sqrt{t_B}$  aufgetragen. Die Standardabweichung und damit Ungenauigkeit des aus der Simulation berechneten Mittelwertes kann mit den Gleichungen (3.22) und (3.24) berechnet werden aus

$$\sigma(\langle A \rangle) = \left( s \frac{\sigma^2(A)}{t_{\text{sim}}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.25)$$

Als Beispiel ist die Ermittlung der Korrelationslänge für eine Simulation der Grenzflächenspannung in Bild 3.5 dargestellt. Die Korrelationslänge wurde hier zu  $s = 70$  bestimmt.

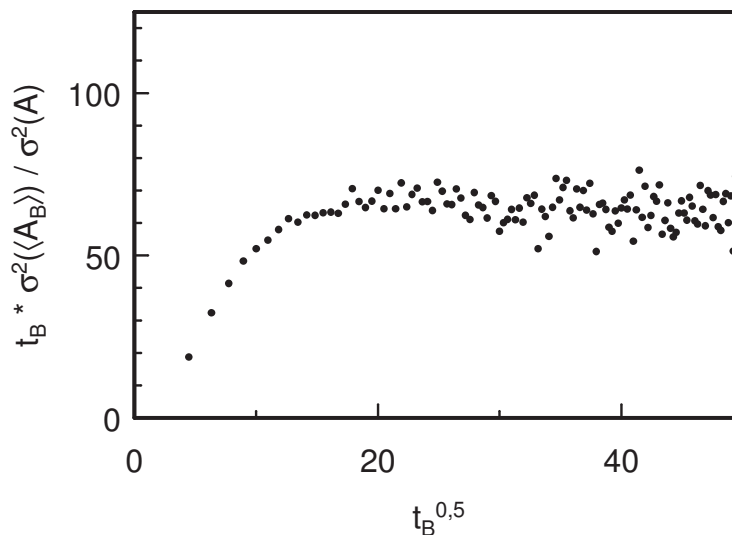


Bild 3.5: Ermittlung der Korrelationslänge am Beispiel der Grenzflächenspannung.

## 3.2 Grenzflächensimulationen

### 3.2.1 Systemaufbau und Simulationsführung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde es notwendig, Dichte-, Druck- und Temperaturverläufe, sowie Grenzflächenspannungen für ein Zweiphasensystem (Gas-Flüssigkeit) mit dem Grenzfall unendlich ausgedehnter Kernphasenbereiche zu berechnen. Um dies zu bewerkstelligen, wurde sich bei Aufbau des Systems und der Wahl der Simulationsführung an der Arbeit von Mecke [34] orientiert. Um periodische Randbedingungen in alle Richtungen zu ermöglichen, also gleichartige Phasen aneinander koppeln zu können und somit Randeffekte durch beispielsweise feste Wände auszuschließen, wird eine zentrale Box mit Flüssigdichte von zwei Boxen mit Gasdichte in Richtung der Normalen durch die Grenzfläche ( $z$ -Richtung) benachbart. Für dieses System aus drei Boxen sind nun die periodischen Randbedingungen gegeben und es lässt sich, wie in Abschnitt 3.1.3 beschrieben, vervielfältigen. Hierdurch entsteht ein System von Filmschichten. In jeder Simulationszelle sind zwei Grenzflächen enthalten.

Zum Start der Simulation werden alle Teilchen kubischflächenzentriert in der mittleren Box angeordnet. Sie erhalten Geschwindigkeiten, die zufallsverteilt sind und so skaliert sind, dass die gewünschte Temperatur im Simulationsraum gegeben ist. In der ersten Phase der Simulation (Gleichgewichtsphase) "verdampfen" die ersten Teilchen und die beiden Gasboxen beginnen sich zu füllen, bis sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Erst in der zweiten Phase (Simulationsphase) werden die Teilchenkoordinaten und Geschwindigkeiten benutzt, um thermodynamische Größen zu berechnen. Die über die Simulationszeit statistisch schwankenden Größen werden gemittelt, und ihre Schwankungsbreite unter Berücksichtigung der Korrelation aufeinanderfolgender Zeitschritte berechnet (s. Abschnitt 3.1.4).

### 3.2.2 Berechnung der ortsabhängigen Verläufe

Bei der Simulation von Phasengrenzflächen ist die Aufnahme von ortsabhängigen Größen unerlässlich. Die erste Größe zur Charakterisierung einer Grenzschicht ist die sich durch die Grenzschicht kontinuierlich ändernde Teilchendichte  $\rho_T$ . Zur Aufnahme des Dichteverlaufs wird der Simulationsraum in  $N_{\text{Kl}}$  gleichgroße Klassen eingeteilt. Nach einer festen Anzahl von Zeitschritten  $t_{\rho_T\text{-Ber.}}$  wird die aktuelle Anzahl von Partikeln in der

Klasse gezählt und die Teilchendichte berechnet. Da der Dichteverlauf bei der Berücksichtigung von länger reichweitigen Kräften u. a. direkt in die Bewegungsgleichungen eingeht, wird nicht nur am Ende der Simulation der Mittelwert gebildet, sondern nach jeder Aufnahme einer neuen Teilchensituation gemittelt. Hierdurch entsteht schon nach wenigen Tausend Zeitschritten ein relativ glatter und somit weiter verwendbarer Verlauf. Um schon zu Beginn der Simulationsphase mit einem realistischen Verlauf rechnen zu können wird das Ergebnis aus der Gleichgewichtsphase verwendet.

Ein wichtiger Punkt, der bei der Berechnung des Verlaufs der Dichte berücksichtigt werden muss, ist das "Wandern" des Verlaufs im Simulationsraum. Da sich eine glatte Funktion erst durch Mittelung mehrerer Teilchensituationen einstellt, wurde zur Festlegung des Nullpunktes (Mitte des Flüssigkeitsfilms), der Schwerpunkt der Teilchen innerhalb des Simulationsraumes  $r_{S,mic}$  gewählt (s. Gleichung (3.19)). Bei Übertritt eines Teilchens über die Systemgrenzen wird der Schwerpunkt  $r_{S,mic}$  um  $L_z/N$  im Simulationsraum verschoben. Um diese Verschiebung klein zu halten, muss bei festgelegter Länge  $L_z$  die Teilchenzahl und somit die Grenzfläche möglichst groß sein.

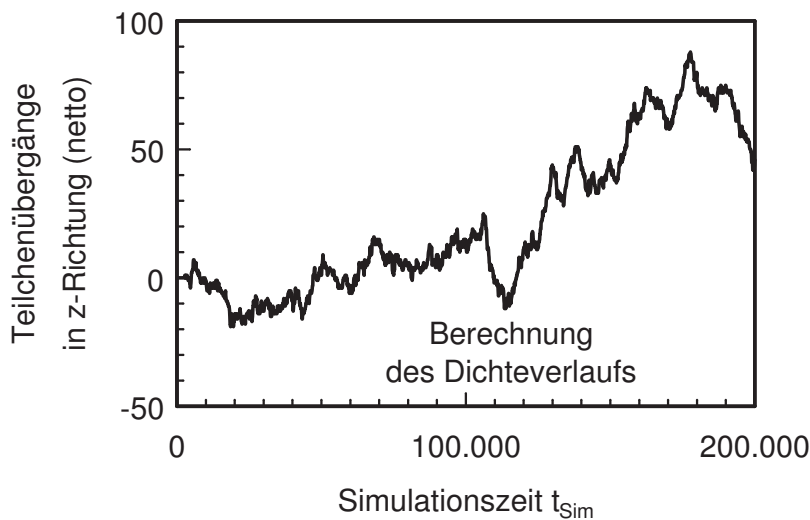


Bild 3.6: Anzahl der Teilchen, die (netto) in z-Richtung übergegangen sind;  $T_{LJ}^* = 1,1$ ;  $N = 1372$ .

In Bild 3.6 ist für eine Temperatur von  $T_{LJ}^* = 1,1$  mit  $N = 1372$  Teilchen und einer Zeitschrittweite von  $\Delta t_{LJ}^* = 0,002$  die Anzahl der Teilchen über der Simulationszeit  $t_{Sim}$  aufgetragen, die netto in Richtung der Koordinate durch die Grenzfläche  $z$  die Grenzen des Simulationsraumes übertreten haben. Die Berechnung wurde mit 24 Prozessen

durchgeführt. Die Anzahl der Teilchen pendelt zunächst in beide Richtungen um die Nulllage mit einer Amplitude von ca. 20 - 30 Teilchen. Ab 120.000 Zeitschritten zeigt sich jedoch, dass auch größere Schwankungen mit bis zu fast 100 Teilchen in einer Richtung möglich sind.

Wie sich die Boxwechsel von Teilchen auf die (akkumulierten) Dichteverläufe auswirken, die zu den markierten Zeitpunkten in Bild 3.6 berechnet wurden, wird durch Bild 3.7 deutlich. Die Position der Teilchen wurde alle 100 Zeitschritte ausgewertet und zum

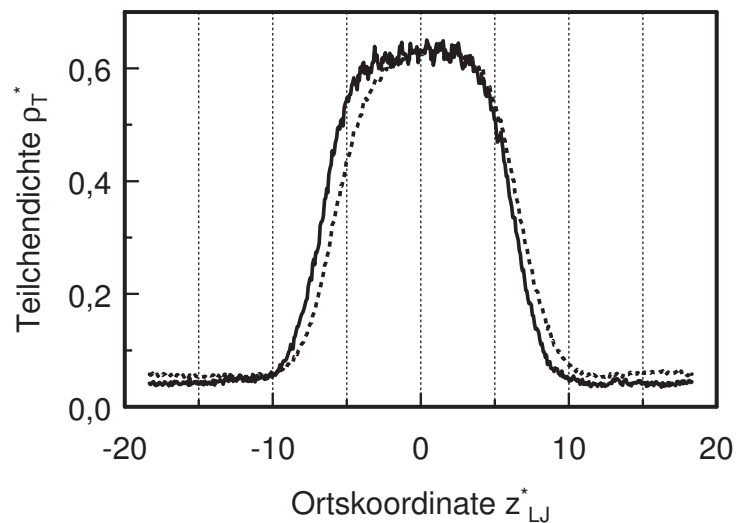


Bild 3.7: Dichteverlauf nach 50.000 (—) und 180.000 (-----) Zeitschritten zu Bild 3.6;  $N_{KI} = 500$ .

aktuellen Dichteverlauf gemittelt. Bei beiden Verläufen sind also alle bis zum jeweiligen Zeitpunkt aufgetretenen Positionen der Teilchen enthalten. Bei der Datenaufnahme nach 50.000 Zeitschritten ist der Verlauf noch mittig ausgerichtet. Im weiteren Verlauf der Berechnung treten vermehrt Teilchen nach rechts aus dem Simulationsraum aus. Dies führt dazu, dass sich nach 180.000 Zeitschritten auch der gemittelte Dichteverlauf nach rechts verschoben hat.

Diese Pendelbewegung der Verläufe führt dazu, dass der Phasengrenzbereich tendenziell zu groß wiedergegeben wird. Um dies zu vermeiden, wurde bei der Berechnung des Dichteverlaufs das gesamte Teilchenkollektiv soweit verschoben, dass der neue Schwerpunkt in der Mitte des Simulationsraumes liegt. Durch erneutes Austreten von Teilchen aufgrund dieser virtuellen Verschiebung über die Ränder verändert sich der Schwerpunkt erneut und erst mehrere Iterationen liefern die Position, die zur Auswertung des Ver-

laufs verwendet werden kann. Diese Position wird nicht abgespeichert, sondern es wird mit den ursprünglichen Positionen der Teilchen weitergerechnet. Hiermit ist zu jedem Zeitpunkt eine Bilanzierung der übergegangenen Teilchen, wie in Bild 3.6 dargestellt, möglich. Anschaulich bedeuten die Verschiebungen der Teilchenkoordinaten mit gedanklichem Wechsel des Bezugssystems also nur die Positionierung einer Zählshablone mit  $N_{\text{Kl}}$  Klasseneinteilungen über dem Filmsystem mit mittigem Schwerpunkt. Durch diese

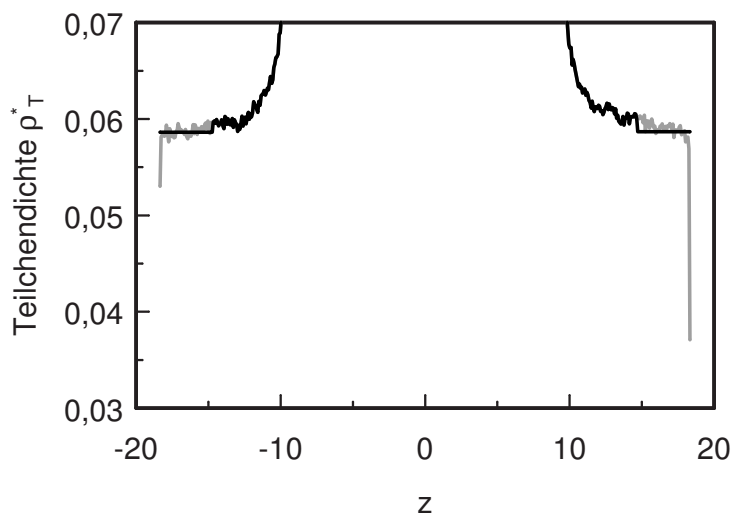


Bild 3.8: Dichteverlauf mit Schwerpunktskorrektur: Randklassen separat (graue Linie);  $N_{\text{Kl,Rand}} = 50$  gemittelt (schwarze Linie).  $T_{\text{LJ}}^* = 1,1$ ;  $N = 1372$ ;  $N_{\text{Kl}} = 500$ ;  $t_{\text{Sim}} = 4.000.000$ .

Prozedur handelt man sich jedoch an den Rändern des Verlaufs einen statistischen Fehler ein. Solange bei der Verschiebung Teilchen übergehen, verschiebt sich der Schwerpunkt und es wird weitergeschoben. Bei der letzten Verschiebung geht also kein Teilchen mehr über und es wird in einen "Hohlraum" verschoben. Dies wirkt sich statistisch auf die Randklassen aus, die Dichte sinkt dort ab. Um dies wiederum zu korrigieren wurde für weitere Berechnungen, die den Verlauf der Dichte verwenden (long range correction, tail correction), eine Anzahl von Randklassen  $N_{\text{Kl,Rand}}$  gemittelt und somit eine vergrößerte Randklasse gebildet. Bild 3.8 zeigt eine Berechnung bei einer Temperatur von  $T_{\text{LJ}}^* = 1,1$  mit korrigiertem Schwerpunkt. An beiden Rändern fällt die Dichte deutlich ab und wird durch Mittelung mit  $N_{\text{Kl,Rand}} = 50$  korrigiert.

### 3.2.3 Berechnung der Grenzflächenspannung und der Druckkomponenten

Auch bei molekulardynamischen Simulationen lässt sich ein Ausdruck für die Grenzflächenspannung aus zwei Ansätzen entwickeln.

In die energetische Beschreibung der Grenzflächenspannung aus der freien Energie

$$\gamma = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{N,V,T} \quad (3.26)$$

wird die Beziehung aus der statistischen Thermodynamik für die freie Energie aus der Zustandssumme  $Q$

$$F = -k_B T \ln Q \quad (3.27)$$

eingesetzt. Unter Beschränkung auf den Exponentialterm des Konfigurationsintegrals  $Z_N$  als relevantem Teil der Zustandssumme zur Ableitung nach der Fläche bei konstanten Variablen Volumen, Temperatur und Teilchenzahl (s. Gleichung (4.4)) mit

$$\left( \frac{\partial \ln Q}{\partial A} \right)_{N,V,T} = \left( \frac{\partial}{\partial A} \left( -\frac{\Phi}{k_B T} \right) \right)_{N,V,T} \quad (3.28)$$

und Anwendung auf eine molekulardynamische Simulation mit der Bildung von Mittelwerten (s. Mecke [34]) ergibt sich die Grenzflächenspannung zu

$$\gamma = \frac{1}{2A} \left\langle \sum_{\substack{i < j \\ r < r_{\text{cut}}}} \left( 1 - \frac{3z_{ij}^2}{r_{ij}^2} \right) r_{ij} \varphi'(r_{ij}) \right\rangle . \quad (3.29)$$

$\varphi'$  ist hierbei die erste Ableitung der Potentialfunktion nach dem Ort. Dieser Ausdruck lässt sich ohne erheblichen Mehraufwand während einer Simulation berechnen, da nur die Ausdrücke  $\frac{z_{ij}^2}{r_{ij}^2}$  zusätzlich ausgewertet werden müssen.

Ebenso ist die mechanische Beschreibung nach Gleichung (2.78) unter Verwendung der örtlichen Druckkomponenten, z.B. nach Irwing und Kirkwood [23] möglich, s. a. [2]. Die Tangential- und Normalkomponente des Drucks berechnen sich hierbei nach

$$p_T = \rho(z) k_B T - \frac{1}{2A} \left\langle \sum_{\substack{i < j \\ r < r_{\text{cut}}}} \frac{x_{ij}^2 + y_{ij}^2}{r_{ij}} \varphi'(r_{ij}) \frac{1}{|z_{ij}|} \theta \left( \frac{z - z_i}{z_{ij}} \right) \theta \left( \frac{z_j - z}{z_{ij}} \right) \right\rangle \quad (3.30)$$

und

$$p_N = \rho(z) k_B T - \frac{1}{A} \left\langle \sum_{\substack{i < j \\ r < r_{\text{cut}}}} \frac{z_{ij}^2}{r_{ij}} \varphi'(r_{ij}) \frac{1}{|z_{ij}|} \theta \left( \frac{z - z_i}{z_{ij}} \right) \theta \left( \frac{z_j - z}{z_{ij}} \right) \right\rangle . \quad (3.31)$$

Die Berechnung erfordert aufgrund des Aufwands zur Bestimmung der Stufenfunktion  $\theta$  ( $\theta(x) = 1$  für  $x \geq 0$  und  $\theta(x) = -1$  für  $x < 0$ ) für jedes Teilchen erheblichen zeitlichen Mehraufwand.

### 3.2.4 Korrekturen für langreichweitige Wechselwirkungen

#### Kräfte für Bewegungsgleichungen (long range correction)

Durch die Begrenzung des cut-off-Radius auf die halbe Boxlänge einer der kubischen Basiszellen des Simulationsraumes wird die Einflusszone in  $z$ -Richtung (3 Basiszellen) für die hier betrachteten inhomogenen Systeme nur unzureichend beschrieben. Insbesondere Teilchen, die sich in der Nähe der Grenzschicht befinden, erfahren eine zusätzliche Kraft in Richtung flüssiger Kernphase, durch die außerhalb des cut-off-Radius befindlichen Teilchen. Nach Mecke [34], bzw. Lotfi [31] wird diese Kraft auf jedes Teilchen für das Lennard-Jones Fluid nach

$$\Delta F_{z,i} = - \int_{-L_z/2}^{-r_{\text{cut}}} \rho_T(z) (z_{ij}^{-11} - z_{ij}^{-5}) dz_{ij} - \int_{r_{\text{cut}}}^{L_z/2} \rho_T(z) (z_{ij}^{-11} - z_{ij}^{-5}) dz_{ij} \quad (3.32)$$

berechnet und zu jedem Zeitschritt in die Berechnung der Kräfte eingefügt. Die lokale Dichte  $\rho_T(z)$  wird aus dem während der Simulation aufgezeichneten Dichteverlauf entnommen.

#### Grenzflächenspannung (tail correction)

Ebenso wie für die Kräfte auf jedes Teilchen entsteht durch die Vernachlässigung von Teilchen außerhalb des cut-off-Radius auch für die Berechnung der Grenzflächenspannung ein Fehler durch die inhomogene Struktur des Simulationsraumes. Zur Korrektur wurde eine Methode von Mecke entwickelt, die jedem Teilchen nach jedem Zeitschritt einen Korrekturterm  $\gamma_{\text{tail},i}$

$$\gamma_{\text{tail},i} = -24\pi \int_{r_{\text{cut}}}^{\infty} \underbrace{(2r^{-10} - r^{-4})}_A \int_0^{\pi} \underbrace{(1 - 3\cos^2\vartheta) \sin\vartheta}_B \rho_T(z_i + \underbrace{r\cos\vartheta}_C) d\vartheta dr \quad (3.33)$$

zuweist. Dieser hängt nur von der  $z$ -Koordinate des Teilchens und dem schon aufgenommenen Dichteverlauf ab. Um nicht zu jedem Zeitschritt für jedes Teilchen einen

Korrekturterm berechnen zu müssen, wird der Simulationsraum in 500 Intervalle in  $z$ -Richtung aufgeteilt, für die alle 10.000 Zeitschritte mit dem dann aktuellen Dichteverlauf die tail-Korrektur berechnet wird. Zu jedem Zeitschritt muss lediglich festgestellt werden, in welchem Intervall sich ein Teilchen befindet, um den Korrekturterm zuweisen zu können. Die Integration erfolgt durch Unterteilung der Integrationsvariablen  $r$  und  $\vartheta$  in Intervalle der Breite  $\Delta r = 0,05\sigma$  und  $\Delta\vartheta = \pi/200$ . Die Terme A, B und C werden im vorhinein berechnet, abgespeichert und zu Beginn einer Simulation eingelesen. Die Werte  $\gamma_{\text{tail},i}$  aller Teilchen werden aufsummiert. Jetzt liegt für jeden Zeitschritt ein Tailkorrekturwert vor, der aufsummiert werden kann und somit eine Mittelung über alle Zeitschritte ermöglicht.



---

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Molekulardynamische Simulationen

Molekulardynamische Simulationen einer Gas-Flüssigkeitsgrenzschicht für das Lennard-Jones Modellfluid wurden u. a. von Holcomb [21], Lotfi [31] oder Mecke [34] durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit werden Werte für die Grenzflächenspannung, Dichte- und Druckverläufe für das Lennard-Jones Fluid berechnet, um sie als Vergleich für die in Abschnitt 4.3 durchgeführten Berechnungen zu nutzen. Wichtig hierfür ist die Berechnung eines Systems mit einer Grenzfläche und im Idealfall unendlich ausgedehnten Kernphasen. Aus simulationstechnischen Gründen werden jedoch zwei Grenzflächen simuliert und die Anzahl der Teilchen kann nicht beliebig vergrößert werden, um die Berechnungszeit zu begrenzen.

**Parallelrechner** Die Berechnungen wurden auf einem Hewlett Packard SuperDome mit 32 Itanium2-Prozessoren (1,5 GHz mit je 6 MB L3 Cache) der Helmut-Schmidt-Universität der Bundeswehr in Hamburg durchgeführt. Zur Parallelisierung des Programms wurden die Routinen des MPI-Standards verwendet. Bild 4.1 zeigt die Effizienz der durchgeführten Berechnungen hinsichtlich der Ausnutzung der Anzahl der Prozesse für eine Berechnung mit einer Temperatur von  $T_{LJ}^* = 1,1$  und einer Teilchenzahl von  $N = 1372$ . Der "speed-up"  $S$  berechnet sich mit der Berechnungszeit  $t_{N_{Pr}}$  für eine Berechnung mit  $N_{Pr}$  Prozessen aus

$$S = \frac{t_{N_1}}{t_{N_{Pr}}} \quad (4.1)$$

Ab einer Verwendung von 12 Prozessen ist nur noch eine geringe Steigerung der Effizienz zu erreichen.

**Numerische Genauigkeit** Die in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen wurden mit Zahlen vom *Fortran*-Typ "double precision" durchgeführt. Zur Demonstration der

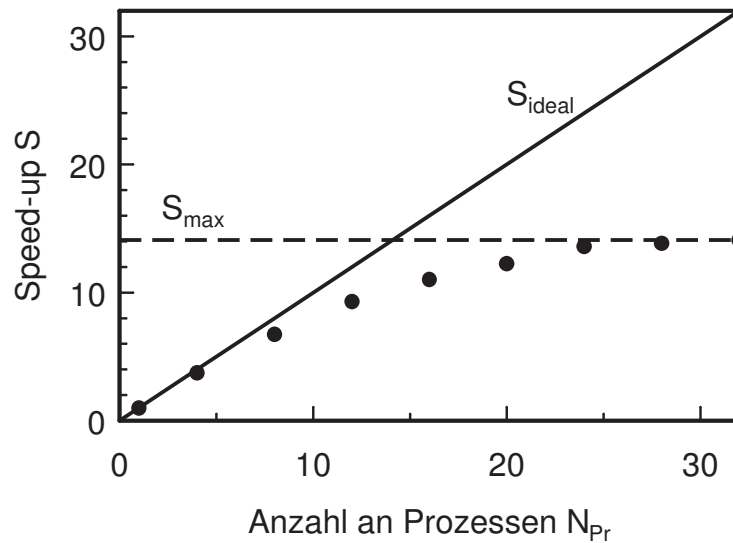


Bild 4.1: Untersuchung der Beschleunigung der Berechnung durch Parallelisierung mit unterschiedlicher Anzahl an Prozessen. Legende: (●)  $T_{LJ}^* = 1,1$ ;  $N = 1372$ .

Auswirkung der begrenzten numerischen Genauigkeit ist in Bild 4.2 wiederum am Beispiel aus Bild 3.6 die Nettoanzahl an übergegangenen Teilchen in z-Richtung über der Simulationszeit  $t_{sim}$  jetzt von Berechnungen mit 8 und 24 Prozessen dargestellt. Die Berechnung mit 8 Prozessoren zeigt eine weniger ausgeprägte Wanderung von Teilchen im Vergleich zur Berechnung mit 24 Prozessen. Bei gleicher Ausgangssituation treten bereits nach 5000 Zeitschritten die ersten Unterschiede bezüglich der hier dargestellten Größe Teilchenübertritte auf, und nach etwa 50.000 Zeitschritten löst sich die Vergleichbarkeit der qualitativen Verläufe völlig auf. Der Unterschied in beiden Berechnungen ist durch die numerische Ungenauigkeit bei der Summation von Zahlen unterschiedlicher Größenordnungen durch die Abhängigkeit von der Reihenfolge der Summanden begründet. Dies ist bei der Berechnung der resultierenden Kraft auf ein Teilchen aus der Summe aller durch die anderen Teilchen herrührenden Kräfte der Fall. Eine exakte Vorhersage der Teilchenposition nach einer großen Anzahl von Zeitschritten ist durch eine molekulardynamische Simulation mit begrenzter Zahlengenauigkeit nicht möglich. Die Erzeugung von statistisch schwankenden Größen, deren Mittelwert die gesuchte makroskopische thermodynamische Größe darstellt, ist jedoch möglich.

Die Auswirkungen der Ungenauigkeit z.B. bei Berechnungen mit gleichen Startbedingungen und unterschiedlicher Anzahl an Prozessen auf die berechneten Verläufe der Dichte wird durch die Zentrierung der Dichteverläufe alle 100 Zeitschritte berücksichtigt.

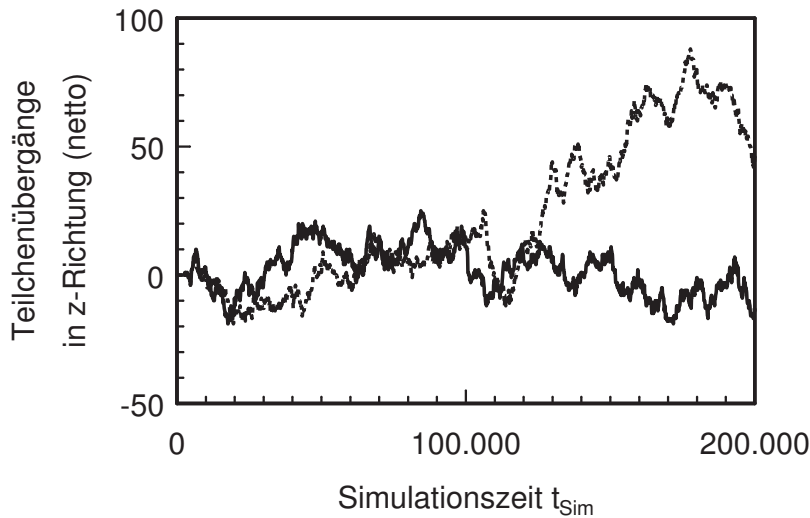


Bild 4.2: Anzahl der Teilchen, die (netto) in z-Richtung übergegangen sind in Abhängigkeit der Prozessanzahl (threads). (—) 8 Prozesse; (-----) 24 Prozesse;  $T_{\text{LJ}}^* = 1,1$ ;  $N = 1372$ .

Zur Demonstration der Auswirkung auf die berechneten Werte der Grenzflächenspannung sind in Bild 4.3 für eine unterschiedliche Anzahl an Prozessen die Verläufe der Grenzflächenspannung über der Simulationszeit aufgetragen. Die dargestellten Werte wurden über Blöcke von 200.000 Simulationszeitschritte gemittelt. Alle Berechnungen wurden mit demselben Programmcode und gleicher Anfangskonfiguration an Teilchen berechnet. Die Verläufe zeigen, dass allein durch die Summationsfehler über viele Zeitschritte eine statistische Schwankung zustande kommt. Dies ist bei der Beurteilung der berechneten Standardabweichung des Mittelwertes einer Simulation zu berücksichtigen. Bei hypothetisch unendlicher Genauigkeit der Berechnung sind zwei Zeitschritte erst ab einer durch die Methode in Abschnitt 3.1.4 bestimmte Korrelationslänge als statistisch unabhängige Teilchensituation zu betrachten.

#### 4.1.1 Grenzflächenspannung und Dichteverläufe

Die Abhängigkeit der berechneten Dichteverläufe von der Korrektur für lange Reichweiten (LRC) ist in Bild 4.4 zu sehen. Offenbar ist durch die Boxgröße und Verwendung des maximalen Abschneideradius eine hinreichende Berücksichtigung von Teilchen in größerer Entfernung zur Berechnung der Verläufe der gemittelten Dichte gegeben. Desweiteren stehen zur Beurteilung der Dichteverläufe die Berechnungen der Kernphasen-

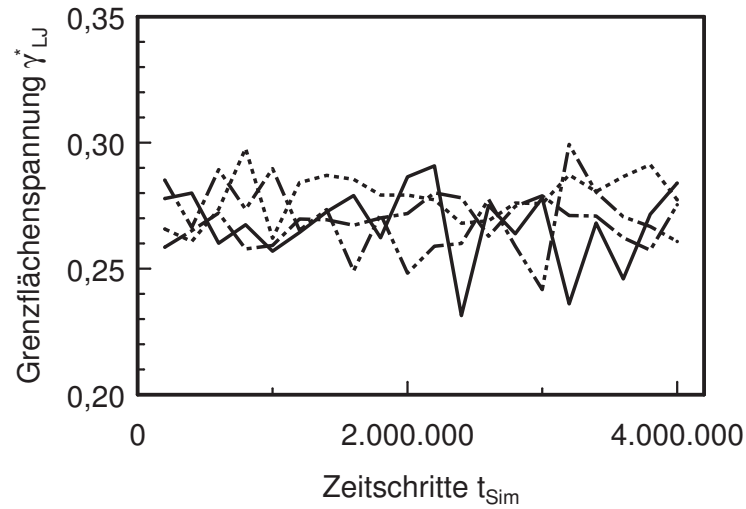


Bild 4.3: Verlauf der Grenzflächenspannung bei unterschiedlicher Anzahl an Prozessen über die Simulationszeit. Mittelung über Blöcke von 200.000 Simulationszeitschritten. Legende (Prozessanzahl): (—) 8, (- - - -) 12, (- - -) 16, (- - - -) 24;  $T_{LJ}^* = 1,1$ ;  $N = 1372$ ;  $t_{Sim} = 4.000.000$ , Berechnung mit tail-Korrektur.

dichten aus alternativen Simulationsverfahren zur Verfügung. In Tabelle 4.1 sind Werte

	NpT-Tt (Lotfi)		spez. MC (Errington)		
$T_{LJ}^*$	$\rho_{T,LJ}^{*1}$	$\rho_{T,LJ}^{*g}$	$\gamma_{LJ}^*$	$\rho_{T,LJ}^{*1}$	$\rho_{T,LJ}^{*g}$
0,7	0,84266	0,00193	1,182	0,8424	0,001992
0,85	0,77623	0,00970	0,837	0,7760	0,009611
1,1	0,6401	0,05330	0,343	0,6410	0,05485

Tabelle 4.1: Kernphasendichten aus NpT-Testteilchensimulationen nach Lotfi [31] und Grenzflächenspannung und Kernphasendichten für das Lennard-Jones Fluid nach Errington [13] mit einer speziellen Monte-Carlo Simulationstechnik

von Lotfi aus einer NpT-Testteilchensimulation und von Errington, der mit einer speziellen Monte-Carlo-Simulationstechnik sowohl die Dichten, als auch Werte für die Grenzflächenspannung berechnet hat, aufgeführt. Der Vergleich mit den im Rahmen dieser Arbeit berechneten Kernphasendichten, die in Tabelle 4.2 aufgeführt sind, zeigt, dass die Dichte für die flüssige Kernphase bei allen Simulationen kleiner und die Dichte für die Gasphase größer als die Referenzdichten berechnet werden. Ein Einfluss auf die flüssige Kernphasendichte der LRC und der Simulationszeit ist nicht ersichtlich. Aufgrund der

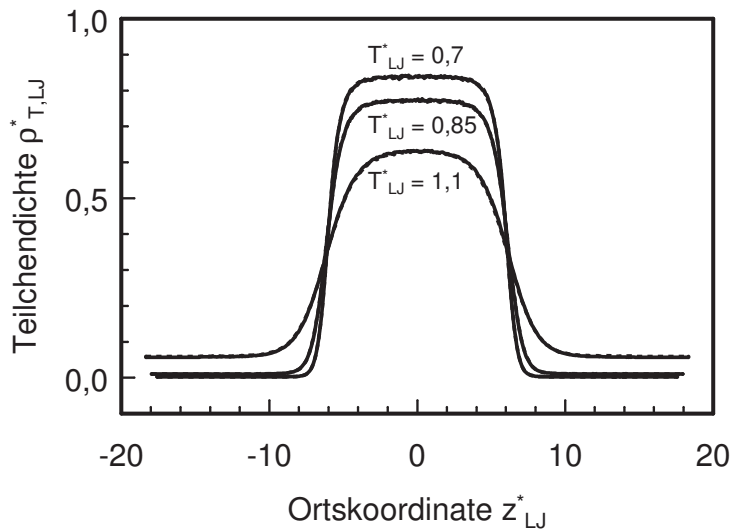


Bild 4.4: Einfluss der "long-range-correction" (LRC) auf die Dichteverläufe bei unterschiedlichen Temperaturen. Legende: (—) mit LRC; (-----) ohne LRC.  $N = 1372$ ;  $r_{\text{cut}} = r_{\text{cut,max}}$ ;  $t_{\text{Glg}} = 100.000$ ;  $t_{\text{Sim}} = 4.000.000$ .

größeren Ausdehnung des Phasengrenzbereichs bei größeren Temperaturen wurde die Anzahl der Basiszellen von drei auf sechs (in Normalrichtung zur Grenzfläche) erhöht, um den "Plateauwert" der flüssigen Kernphase genauer berechnen zu können. Das Dichteprofil nach vier Millionen Zeitschritten ist Bild 4.5 dargestellt. Die Ausdehnung der flüssigen Kernphase führt zu einer Erhöhung des berechneten Wertes um ca. 1 %. Die Werte für die Gasphase weisen nur eine geringe bis kleine Abhängigkeit von der Simulationszeit auf, eine eindeutige Abhängigkeit von der LRC ist nicht erkennbar und eine Vergrößerung der Simulationsraum führt nur bei der kürzeren Simulationszeit zu einer signifikanten Verringerung des Wertes. Die als Endergebnis dieser Arbeit anzusehenden Werte sind hervorgehoben. Die berechneten Dichteverläufe nach zwanzig Millionen Zeitschritten, die für den Vergleich mit den theoretischen Ansätzen für die freie Energie benutzt wurden, sind in Bild 4.6 dargestellt.

Der Einfluss der langreichweitigen Korrekturen (LRC und "tail-correction") auf die Grenzflächenspannung ist in Bild 4.7 dargestellt. Die Summe aus  $\gamma_{LJ}^*$  und  $\gamma_{LJ,\text{tail}}^*$  liegt bei allen Temperaturen nur im Rahmen der statistischen Ungenauigkeit näher an den berechneten Werten von Errington. Der Einfluss der tail-correction auf das Gesamtergebnis ist wesentlich größer (Verbesserung von ca. 5 %). Das Zusammenspiel von tail-correction und LRC ist bei der kleinsten berechneten Temperatur zu beobachten. Dort liegt der mit

$T_{LJ}^*$	$N$	$r_{c,max}^*$	$t_{Sim}$	$\Delta t^*$	LRC	$\rho_{T,LJ}^{*1}$	$\rho_{T,LJ}^{*5}$
0,7	1372	5,8	$4 \cdot 10^6$	0,002	ohne	0,8387	0,002058
0,7	1372	5,8	$4 \cdot 10^6$	0,002	mit	0,8381	0,002118
0,85	1372	5,9	$4 \cdot 10^6$	0,002	ohne	0,7717	0,01034
0,85	1372	5,9	$4 \cdot 10^6$	0,002	mit	0,7730	0,01010
1,1	1372	6,1	$4 \cdot 10^6$	0,002	ohne	0,6301	0,05866
1,1	1372	6,1	$4 \cdot 10^6$	0,002	mit	0,6311	0,05682
1,1	2744	6,1	$4 \cdot 10^6$	0,002	mit	0,6368	0,05570
0,7	1372	5,8	$20 \cdot 10^6$	0,004	mit	<b>0,8383</b>	<b>0,002195</b>
0,85	1372	5,9	$20 \cdot 10^6$	0,004	mit	<b>0,7727</b>	<b>0,01009</b>
1,1	1372	6,1	$20 \cdot 10^6$	0,004	mit	0,6300	0,05682
1,1	2744	6,1	$20 \cdot 10^6$	0,004	mit	<b>0,6366</b>	<b>0,05680</b>

Tabelle 4.2: Abhängigkeit der Kernphasendichten von der Korrektur für langreichweitige Kräfte (LRC) und der Simulationszeit

LRC berechnete Wert unter dem des ohne LRC berechneten. Die Wirkung der entfernten Kernphasen auf Teilchen im Phasengrenzbereich ist am stärksten (größte Dichtedifferenz), dies wird durch einen gleichzeitig vergrößerten Wert für die tail-correction wieder kompensiert. Wünschenswert ist eine Simulation ohne Korrekturen, d.h. mit wesentlich mehr Teilchen, um den maximalen Abschneideradius vergrößern zu können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht einen Kompromiss zwischen gewünschter Genauigkeit und vertretbarer Berechnungszeit zu finden.

Den Einfluss der Simulationszeit und der Teilchenanzahl auf die Grenzflächenspannung zeigt Bild 4.8. Eine Erhöhung der Simulationszeit (Faktor zehn) bewirkt eine kleinere statistische Schwankungsbreite, eine weitere Annäherung an den Grenzwert aus der Referenzmethodensimulation nach Errington ist nicht möglich und zeigt die Konsistenz der Berechnungsergebnisse. Die Verdoppelung der Teilchenzahl und eine Vergrößerung insbesondere des flüssigen Kernbereichs bewirkt nur eine Erhöhung der Grenzflächenspannung im Rahmen der statistischen Ungenauigkeit. Unerwarteterweise vergrößert sich diese mit zunehmender Simulationszeit. Die als Endergebnis dieser Arbeit anzusehenden Werte sind in Tabelle 4.3 dargestellt.

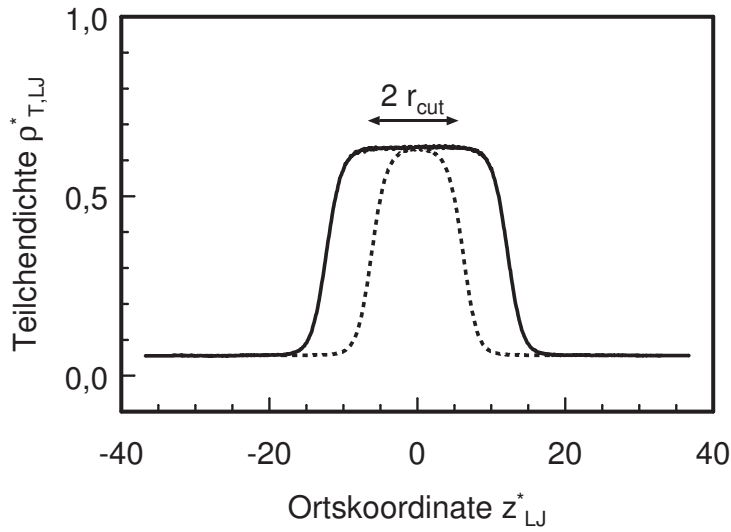


Bild 4.5: Dichteprofile vor und nach Vergrößerung des Simulationsraumes in  $z$ -Richtung bei  $T_{LJ}^* = 1,1$ . Legende: (—)  $N = 2744$ ; (- - - -)  $N = 1372$ .  $r_{\text{cut}} = r_{\text{cut,max}}$ ;  $t_{\text{Glg}} = 100.000$ ;  $t_{\text{Sim}} = 4.000.000$ ;  $\Delta t_{LJ}^* = 0,002$ .

Diese Arbeit					
$T_{LJ}^*$	$N$	$r_c^*$	$\gamma_{LJ}^*$	$\gamma_{LJ,\text{tail}}^*$	$\gamma_{LJ}^* + \gamma_{LJ,\text{tail}}^*$
0,7	1372	5,8	$1,0323 \pm 0,0016$	0,1169	1,1493
0,85	1372	5,9	$0,7433 \pm 0,0013$	0,0666	0,8099
1,1	2744	6,1	$0,2699 \pm 0,0046$	0,0345	0,3044

Tabelle 4.3: Berechnete Werte für die Grenzflächenspannung der Simulationen für das Lennard-Jones Fluid für verschiedene Temperaturen

### 4.1.2 Druckverläufe

Die berechneten Druckverläufe für das Lennard-Jones Fluid bei verschiedenen Temperaturen sind in Bild 4.9 dargestellt. Zusätzlich zu den zwei wesentlichen Komponenten des Drucks für den eindimensionalen Fall, dem Normaldruck  $p_{N,LJ}^*$  und dem Tangentialdruck  $p_{T,LJ}^*$ , sind die Differenz zwischen beiden (Integration liefert die Grenzflächenspannung) und zur Orientierung bezüglich der Lage der Phasengrenze der Verlauf der Dichte aufgetragen. Aufgrund der erheblich längeren Berechnungszeit für jeden Zeitschritt durch die Druckberechnung wurden nur ca. 500.000 Simulationszeitschritte berechnet. Die statistische Schwankung der berechneten Werte für die 100 Intervalle wirken sich bei hoher Temperatur und damit kleinen Werten für die Druckminima des Tangentialdrucks am

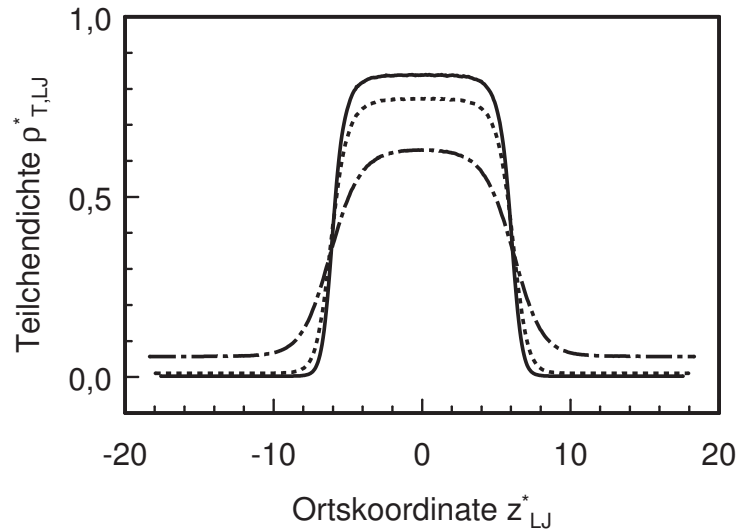


Bild 4.6: Dichteverläufe bei unterschiedlichen Temperaturen nach langer Simulationszeit.

Legende: (—)  $T_{LJ}^* = 0,7$ ; (-----)  $T_{LJ}^* = 0,85$ ; (-.-.-)  $T_{LJ}^* = 1,1$ .  $N = 1372$ ;  
 $r_{cut} = r_{cut,max}$ ;  $t_{Glg} = 100.000$ ;  $t_{Sim} = 20.000.000$ .

stärksten aus. Trotzdem ist durch die Verläufe bei allen Temperaturen deutlich zu erkennen, dass das Minimum des Tangentialdrucks, bezogen auf die lokale Lage des mittleren Wertes für die Dichte, in Richtung flüssiger Phase verschoben ist. Bei der größten Temperatur  $T_{LJ}^* = 1,1$  steigt der Tangentialdruck gerade noch auf den Kernphasenwert bzw. den Normaldruck an. Die Ausdehnung der Phasengrenze erfordert für höhere Temperaturen eine Berechnung mit größerer Teilchenzahl und somit größerer Ausdehnung des Flüssigfilms. Auch der leichte Anstieg des Normaldrucks im Filmbereich weist hierauf hin.

Mit Gleichung (2.78) ist es möglich, aus dem Verlauf  $p_{N,LJ}^* - p_{T,LJ}^*$  die Grenzflächenspannung zu berechnen. Hierbei ergeben sich für die drei Temperaturen die Werte für  $\gamma_{LJ}^*$  von 1,0467 ( $T_{LJ}^* = 0,7$ ), 0,7000 ( $T_{LJ}^* = 0,85$ ) und 0,2515 ( $T_{LJ}^* = 1,1$ ). Die Werte sind, dadurch dass keine Korrektur für den Einfluss von Teilchen außerhalb des Abschneideradius berücksichtigt werden, zur Berechnung der Druckanteile, mit den in Abschnitt 4.1.1 berechneten Werten ohne tail-Korrektur zu vergleichen. Die hier berechneten Werte weichen mit ansteigender Temperatur um 1 %, -6 % und -7 % ab. Bei größeren Temperaturen macht sich aufgrund der größeren Ausdehnung der Grenzschicht die fehlende Berücksichtigung der langen Reichweiten bemerkbar. Zudem wurden die Berechnungen mit einem etwas kleineren Abschneideradius von  $r_{cut} = 5,0$  durchgeführt.



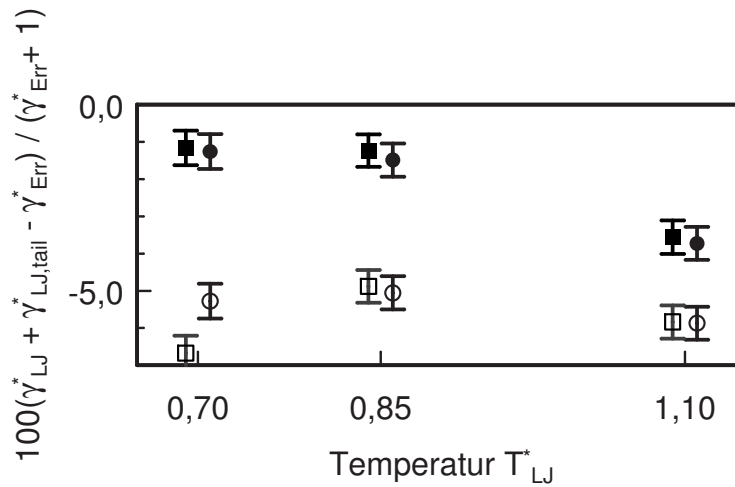


Bild 4.7: Einfluss der langreichweitigen Korrekturen ("long-range-correction" (LRC) und "tail-correction") auf die Grenzflächenspannung bei unterschiedlichen Temperaturen. Abweichung von den Berechnungen nach Errington [13] Legende:  $\gamma_{LJ}^* + \gamma_{LJ,tail}^*$  mit (■) und ohne (●) LRC;  $\gamma_{LJ}^*$  mit (□) und ohne (○) LRC.  $N = 1372$ ;  $r_{cut}^* = r_{cut,max}^*$ ;  $t_{Glg} = 100.000$ ;  $t_{Sim} = 4.000.000$ ;  $\Delta t^* = 0,002$ .

### 4.1.3 Wärmeleitfähigkeiten

Die Wärmeleitfähigkeiten auf Siede- und Taulinie wurden mit bereits bestehenden Programmroutinen des Instituts, die aus der Arbeit von Meier [35] hervorgegangen sind, berechnet.

Es wurden zwei unterschiedliche Methoden der Simulationsauswertung durchgeführt. Zum einen kann die Wärmeleitfähigkeit durch ein Green-Kubo Integral beschrieben werden, zum anderen ist sie durch die Einstein-Relation zu berechnen. Ausschlaggebend für die statistische Genauigkeit ist die Simulationszeit (durch Anzahl an Zeitschritten  $t_{sim}$  bei fester Zeitschrittweite  $\Delta t$  festgelegt), sowie bei der Auswertung des Simulationsdaten die Länge der Trajektorienabschnitte  $t_{traj}$ . Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.4 dargestellt.

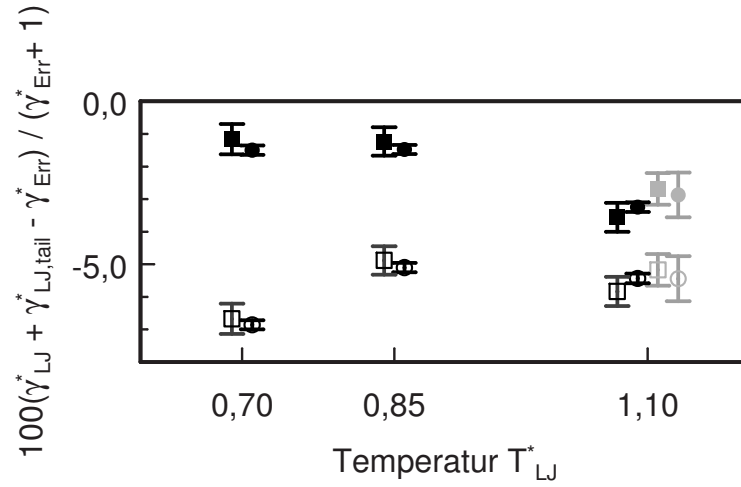


Bild 4.8: Einfluss der Simulationszeit und der Teilchenanzahl (nur für größte Temperatur) auf die Grenzflächenspannung bei unterschiedlichen Temperaturen. Abweichung von den Berechnungen nach Errington [13] Legende:  $\gamma_{LJ}^* + \gamma_{LJ,tail}^*$  mit  $t_{Sim} = 4.000.000$  (■) und  $t_{Sim} = 20.000.000$  (●);  $\gamma_{LJ}^*$  mit  $t_{Sim} = 4.000.000$  (□) und  $t_{Sim} = 20.000.000$  (○); (schwarze Linie)  $N = 1372$ , (graue Linie)  $N = 2744$ .  $r_{cut}^* = r_{cut,max}^*$ ;  $t_{Glg} = 100.000$ .

$T_{LJ}^*$	$l/g$	$t_{sim} / 10^{-6}$	$t_{traj} / 10^{-3}$	$\lambda_{LJ,CF}^*$	$\lambda_{LJ,EP}^*$	$\bar{\lambda}_{LJ}^*$
0,7	l	5	15	6,9044	6,9222	6,915
0,7	g	20	200	0,2954	XX	0,2954
0,85	l	5	15	5,7610	5,7479	5,755
0,85	g	20	50	0,38074	0,38258	0,3815
1,1	l	5	15	3,7057	3,7079	3,707
1,1	g	5	15	0,54526	0,54837	0,5468

Tabelle 4.4: Berechnete Werte für die Wärmeleitfähigkeit für das Lennard-Jones Fluid für verschiedene Temperaturen. Green-Kubo Integral, Einstein Relation und Mittelung. Die Simulationen wurden mit  $N = 1372$  Teilchen, einem Abschneideradius von  $r_{cut} = 5,5$  und einer Zeitschrittweite von  $\Delta t = 0,003$  durchgeführt. Die Bewegungsgleichungen wurden mit dem Verlet-Algorithmus gelöst.

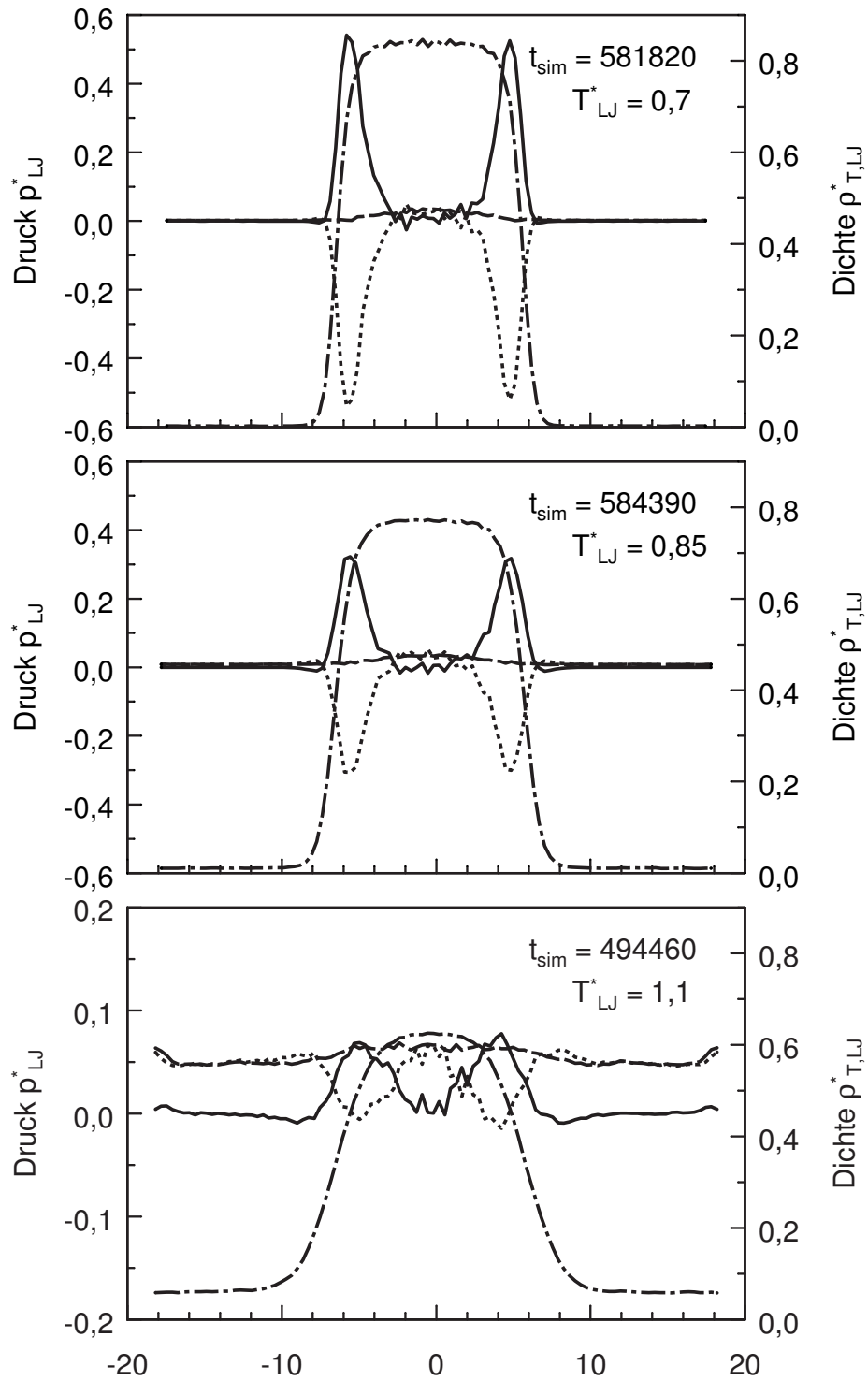


Bild 4.9: Druckverläufe bei unterschiedlichen Temperaturen  $T^*_{LJ}$ .  $N = 1372$ ;  $r_{cut} = 5,0$ ;  $t_{Glg} = 50.000$ ;  $\Delta t = 0,002$ . Legende: (---) Normaldruck  $p^*_{N,LJ}$ , (-----) Normaldruck  $p^*_{T,LJ}$ , (—)  $p^*_{N,LJ} - p^*_{T,LJ}$ ; (· · · · ·) Dichte  $\rho^*_{T,LJ}$ .

## 4.2 Zustandsgleichungen für das Lennard-Jones Modellfluid

Für die kontinuumsmechanischen Ansätze zur Beschreibung einer Grenzfläche zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen Phase werden Zustandsgleichungen benötigt, die den Zusammenhang der thermodynamischen Größen im gesamten fluiden Bereich beschreiben. Dieser beinhaltet sowohl stabile (einphasige), als auch meta- und instabile Zustände. Anhand der Herleitung der Zustandsgleichung nach van der Waals aus den Beziehungen der statistischen Thermodynamik (s. Abschnitt 4.2.1) wird ersichtlich, dass beispielsweise kubische Zustandsgleichungen auch im meta- und instabilen Bereich physikalisch begründete Zusammenhänge liefern. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen wurde eine generalisierte Zustandsgleichung vom Typ van der Waals (Kapitel 4.2.2) und eine Fundamentalgleichung für das Lennard-Jones Modellfluid nach Mecke et al. [33] gewählt (Kapitel 4.2.3). Ein Vergleich der Zustandsgleichungen wird in Kapitel 4.2.4 ausgeführt.

### 4.2.1 Ableitung einer Zustandsgleichung für das Lennard Jones Modellfluid

Der Druck  $p$  lässt sich aus der kanonischen Zustandssumme  $Q$  eines Systems mit dem Volumen  $V$ , der Teilchenzahl  $N$  und der Temperatur  $T$  aus der partiellen Ableitung nach dem Volumen bei konstanter Temperatur und Teilchenzahl nach

$$p = kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (4.2)$$

berechnen. Die statistische Theorie von Flüssigkeiten geht von einer Unabhängigkeit zwischen den inneren Freiheitsgraden und der Schwerpunktsbewegung der Moleküle aus. Dies ist für das einatomige LJ-Fluid ohne innere Freiheitsgrade voll erfüllt. Hieraus lässt sich zweierlei folgern:

1. Die Zustandssumme ist separierbar:

$$Q = Q_{\text{kin}} \cdot Q_{\text{int}} \cdot Z_N = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \cdot 1 \cdot Z_N \quad (4.3)$$

mit dem Konfigurationsintegral  $Z_N$ , das die Wechselwirkungen der Teilchen zueinander beinhaltet.

2. Die Wechselwirkungspotentiale sind paarweise addierbar.

Das Konfigurationsintegral lässt sich somit aus

$$Z_N = \exp\left(-\frac{\Phi}{k_B T}\right) V_{\text{frei}}^N \quad (4.4)$$

mit

$$\Phi = 2\pi\rho_T N \int_0^\infty \varphi(r)g(r)r^2 dr \quad (4.5)$$

berechnen. Das "freie" Volumen  $V_{\text{frei}}$  ist das Systemvolumen  $V$  abzüglich des Eigenvolumens der Teilchen. Die radiale Verteilungsdichte  $g(r)$  ist definiert als das Verhältnis der lokalen Teilchendichte im Abstand  $r$  von einem Teilchen  $\rho_T(r)$  und der mittleren Teilchendichte  $\rho_T$  im System:

$$g(r) = \frac{\rho_T(r)}{\rho_T} \quad (4.6)$$

Die einzige Unbekannte zur Herleitung einer druckexpliziten Zustandsgleichung für das LJ-Modellfluid ist die radiale Verteilungsdichte  $g(r)$ . Sie ist eine Funktion von Teilchendichte und Temperatur und lässt sich aus MD-Simulationen bestimmen. In erster Näherung wird eine Funktion der Form

$$g(r) = \begin{cases} 0 & : r < \sigma \\ 1 & : r \geq \sigma \end{cases} \quad (4.7)$$

angenommen. Für den konstanten Teil von  $\Phi$  wird die Abkürzung  $a''$  definiert zu

$$a'' = -\Phi \frac{V}{N^2} \quad (4.8)$$

$a''$  berechnet sich unter der getroffenen Annahme für  $g(r)$  (Gl. (4.7)) zu

$$a'' = -2\pi \int_\sigma^\infty 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] r^2 dr = \frac{16}{9}\pi\epsilon\sigma^3 = 5,585 \cdot \epsilon\sigma^3 \quad (4.9)$$

Mit dem Eigenvolumen eines Teilchens  $b''$  berechnet sich der Logarithmus der kanonischen Zustandssumme zu

$$\ln Q = \ln \left( \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \right) + \frac{N^2 a''}{V k_B T} + N \ln (V - N b'') \quad (4.10)$$

und somit mit Gleichung (4.2) der Druck  $p$  zu

$$p = \frac{Nk_{\text{B}}T}{V - Nb''} - \frac{N^2a''}{V^2} = \frac{RT}{\tilde{v} - \underbrace{N_{\text{A}}b''}_b} - \frac{\overbrace{N_{\text{A}}^2a''}^a}{\tilde{v}^2} \quad (4.11)$$

Dies ist die Zustandsgleichung nach van der Waals. Sie wird in Kapitel 4.2.2 mit Erweiterungen anderer Autoren beschrieben. Die Anpassung des Parameters  $a$  an den aus der Simulation bestimmten kritischen Punkt für das Lennard-Jones Fluid, liefert für  $a''$

$$a'' = \frac{a}{N_{\text{A}}^2} = \frac{a'R^2T_{\text{c}}^2}{p_{\text{c}}N_{\text{A}}^2} = \frac{a'T_{\text{LJ,c}}^{*2}}{p_{\text{LJ,c}}^*} \epsilon \sigma^3 = 5,503 \cdot \epsilon \sigma^3 \quad (4.12)$$

Die gute Übereinstimmung von Gleichung (4.9) mit Gleichung (4.12) zeigt, dass die gewählte Funktion für  $g(r)$  für den kritischen Punkt bezüglich  $a''$  eine gute Näherung darstellt. Über den Wert für  $b''$  ist aus der dargestellten Herleitung keine Information zu erhalten. Wiederum aus der Anpassung von  $b$  an den kritischen Punkt (Kapitel 4.2.2) ergibt sich für  $b''$

$$b'' = \frac{b}{N_{\text{A}}} = \frac{b'RT_{\text{c}}}{p_{\text{c}}N_{\text{A}}} = \frac{b'T_{\text{LJ,c}}^*}{p_{\text{LJ,c}}^*} \sigma^3 = 1,228 \cdot \sigma^3 = \frac{4}{3}\pi \left( \frac{1,329 \cdot \sigma}{2} \right)^3 \quad (4.13)$$

Das so berechnete Eigenvolumen entspricht dem Volumen einer (Hart-)Kugel mit dem Durchmesser  $D_{\text{HK}} = 1,329 \cdot \sigma$ . Bei der angenommenen radialen Verteilungsdichte nach Gleichung (4.7) würden sich zwei Hartkugeln mit diesem Eigenvolumen im Bereich  $1 < \sigma < D_{\text{HK}}$  überschneiden (s. Bild 4.10). Die angenommene radiale Verteilungsdichte ist in Bezug auf  $b''$  demnach als erste Näherung zu verstehen. Um eine auch für den in dieser Arbeit benötigten Bereich zwischen den Siededichten gültige thermische Zustandsgleichung nach Gleichung (4.2) ableiten zu können, müsste die radiale Verteilungsdichte in diesem Bereich für das Lennard-Jones Fluid durch Simulationen bestimmt werden. Meta- und instabile Zustände lassen sich in der Simulation aber auch nur im Phasengrenzbereich, wie sie in Abschnitt 4.1 untersucht wurden, erzeugen. Eine Auswertung von Teilchenpositionen aus Querschnitten parallel zur Phasengrenzfläche würde die gesuchten Funktionen  $g(r)$  als Funktion von Temperatur und Dichte liefern. Die Näherung aller dieser Funktionen durch analytische Funktionen (z.B. Polynome) und ihre Verwendung in Gleichung (4.2) wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht weiter verfolgt.

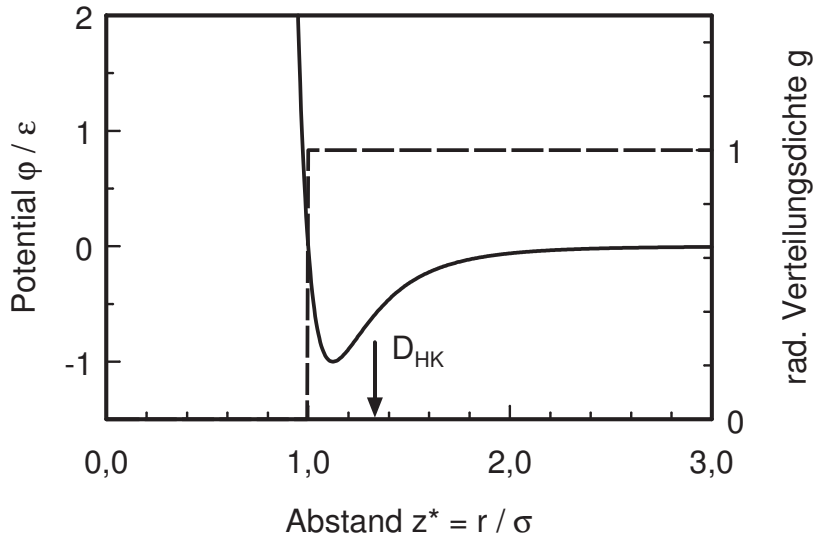


Bild 4.10: Legende: (—) Lennard-Jones Potential  $\varphi(r)/\epsilon$ ; (---) radiale Verteilungsdichte  $g(r)$ .

#### 4.2.2 Kubische Zustandsgleichungen vom Typ van der Waals

Die thermischen Zustandsgleichungen vom Typ van der Waals wurden in der generalisierten Form nach [39] verwendet. Der Druck  $p$  als Funktion von Temperatur  $T$  und molarem Volumen  $\tilde{v}$  berechnet sich nach

$$p = \frac{RT}{\tilde{v} - b} - \frac{a}{\tilde{v}^2 + ub\tilde{v} + wb^2} \quad (4.14)$$

mit den Ausdrücken für  $a$

$$a = a' \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \cdot f(T, \omega) \quad (4.15)$$

und für  $b$

$$b = b' \frac{RT_c}{p_c} \quad (4.16)$$

Nach Reduktion mit den kritischen Größen nach Abschnitt B.1 ergibt sich

$$p^* = \frac{T^*}{c'\tilde{v}^* - b'} - \frac{a'f(T^*, \omega)}{c'^2\tilde{v}^{*2} + ub'c'\tilde{v}^* + wb'^2} \quad (4.17)$$

Für die vier verwendeten Zustandsgleichungen (van der Waals, Redlich-Kwong, Peng-Robinson, Soave) ist die Funktion  $f(T^*, \omega)$  am kritischen Punkt ( $T^* = 1$ ) gleich eins. Mit den drei Gleichungen für den kritischen Punkt:

$$p^*(\tilde{v}^* = 1, T^* = 1) \stackrel{!}{=} 1 \quad (4.18)$$

$$\left(\frac{\partial p^*}{\partial \tilde{v}^*}\right)\Big|_{\tilde{v}^*=1, T^*=1} \stackrel{!}{=} 0 \quad (4.19)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p^*}{\partial \tilde{v}^{*2}}\right)\Big|_{\tilde{v}^*=1, T^*=1} \stackrel{!}{=} 0 \quad (4.20)$$

ergibt sich für die drei Konstanten  $a'$ ,  $b'$  und  $c'$  ein Gleichungssystem mit drei Gleichungen (s. Anhang A). Die Lösungen für  $a'$ ,  $b'$  und  $c'$  für die entsprechenden Werte von  $u$  und  $w$ , sowie zugehörigen Funktionen  $f(T^*, \omega)$  sind in den Tabellen 4.5 und 4.6 aufgeführt. Zum

Name	$u$	$w$	$a'$	$b'$	$c'$
van der Waals	0	0	0,421875	0,125	0,375
Redlich-Kwong	1	0	0,4274802335	0,08664034996	0,3
Peng-Robinson	2	-1	0,4572355289	0,07779607390	0,3074013087
Soave	1	0	0,4274802335	0,08664034996	0,3

Tabelle 4.5: Konstanten der verwendeten kubischen Zustandsgleichungen

Name	$f(T^*, \omega)$
van der Waals	1
Redlich-Kwong	$T^{*-0,5}$
Peng-Robinson	$\left(1 + m(\omega) \left(1 - T^{*0,5}\right)\right)^2$ mit $m(\omega) = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2$
Soave	$\left(1 + m(\omega) \left(1 - T^{*0,5}\right)\right)^2$ mit $m(\omega) = 0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2$

Tabelle 4.6: Funktionen  $f(T^*, \omega)$  der verwendeten kubischen Zustandsgleichungen

Vergleich mit dem Lennard-Jones Modellfluid, welches einatomig und somit kugelförmig ist, wird der azentrische Faktor  $\omega$  gleich Null gesetzt. Die beiden letzten Koeffizienten in den quadratischen Gleichungen  $m(\omega)$  in Tabelle 4.6 für die Gleichungen nach Peng-Robinson und Soave werden somit bedeutungslos. Der erste Koeffizient wurde erneut angepasst an die Definition des azentrischen Faktors nach [39]

$$\omega = -\log\left(p^{*S}(T^* = 0,7)\right) - 1 \stackrel{!}{=} 0 \quad (4.21)$$

Es ergaben sich dabei Werte von 0,3788288571 (Peng-Robinson) und 0,479789 (Soave).



### 4.2.3 Fundamentalgleichung für das Lennard-Jones Modellfluid

Die verwendete Fundamentalgleichung für das Lennard-Jones Modellfluid nach Mecke [33] ist als negative reduzierte Massieu-Funktion

$$\Phi = -\frac{j}{R} = \frac{\tilde{f}}{RT} \quad (4.22)$$

gegeben. Die Koeffizienten der Gleichung wurden unter Anwendung der Optimierungsmethode nach Setzmann und Wagner durch Anpassung an Simulationswerte und Virialkoeffizienten berechnet. Die Berechnung der thermischen, kalorischen und entropischen Größen aus  $\Phi$  ist durch die bekannten Beziehungen z.B. in Tillner-Roth [45] möglich.

### 4.2.4 Vergleich der Zustandsgleichungen

Um die Ergebnisse der molekulardynamischen Simulationen mit dem Lennard-Jones Modellfluid mit den Berechnungsergebnissen der kontinuumsmechanischen Betrachtung einer Grenzfläche vergleichen zu können, ist die Wahl der Zustandsgleichung von Bedeutung.

Was die Wiedergabe der makroskopischen thermodynamischen Größen Dampfdruck, Siededichten und Verdampfungsenthalpie für das Lennard-Jones Fluid angeht, soll die Fundamentalgleichung nach Mecke als beste Näherung vorausgesetzt werden und als Vergleichsgröße für die kubischen Gleichungen dienen. Da die Struktur und die Anpassungsmethode der Koeffizienten der Gleichung auf das einphasige Gebiet einschließlich Siede- und Taulinie gerichtet ist, ist eine zuverlässige Wiedergabe der Zusammenhänge im meta- und instabilen Bereich zwischen den Siededichten nicht zwingend gegeben.

In Bild 4.11 sind die Dampfdruckkurven  $p^{S^*}(T^*)$  dargestellt. Die Zustandsgleichung mit den Originalparametern nach van der Waals berechnet den Dampfdruck durchweg zu groß, im mittleren Temperaturbereich von etwa  $T^* = 0,8$  bis zu etwa 9 %. Die Gleichungen nach Redlich-Kwong, Peng-Robinson und Soave liegen unter dem Wert der Zustandsgleichung für das Lennard-Jones Fluid. Am besten beschreiben die Gleichungen von Peng-Robinson und Soave den Verlauf mit einer maximalen Abweichung im mittleren Temperaturbereich von etwa 1,3 %.

Bemerkenswert ist, dass die Grenzen des physikalischen Hintergrundes der Definition des azentrischen Faktors durch die Simulationen mit dem Lennard-Jones Fluid offensichtlich werden. Ein kugelförmiges Molekül soll definitionsgemäß einen azentrischen Faktor von

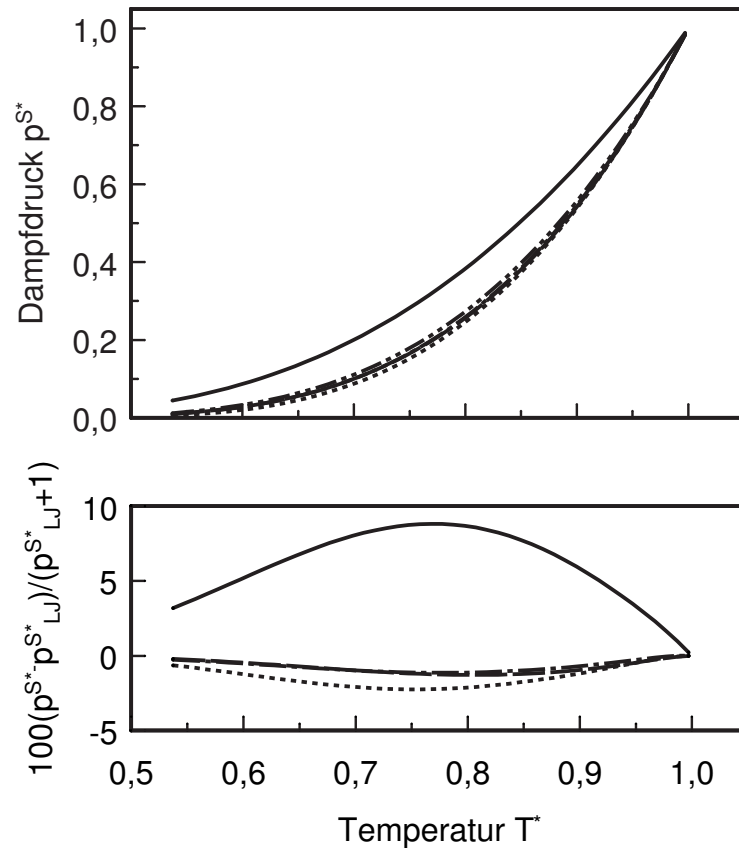


Bild 4.11: Vergleich der Dampfdrücke bei verschiedenen Zustandsgleichungen mit Abweichungen von der Fundamentalgleichung für das LJ-Modellfluid. Legende: (—) van der Waals; (-----) Redlich-Kwong; (- - -) Peng-Robinson; (- - - -) Soave; (- - - -) Fundamentalgleichung für das LJ-Modellfluid.

Null haben und bei einer Temperatur von  $T^* = 0,7$  einen Dampfdruck von  $p^{S^*} = 0,1$ . Für das kugelförmige Lennard-Jones Teilchen liefert die Gleichung nach Mecke einen Wert von  $p^{S^*} = 0,1108$ . Auf eine weitere Anpassung des azentrischen Faktors für die Gleichungen nach Soave und Peng-Robinson an den Wert des Dampfdrucks für das Lennard-Jones Fluid wurde verzichtet, da eine Verbesserung der Wiedergabe anderer Größen durch den fehlenden physikalischen Hintergrund nicht zu erwarten ist. Die Wiedergabe der Siededichten  $\tilde{\rho}^{*g}$  und  $\tilde{\rho}^{*l}$  des Lennard-Jones Fluids durch die kubischen Zustandsgleichungen wird in Bild 4.12 dargestellt. Die Gasdichten werden durch die Gleichung nach van der Waals bis zu etwa 9 % zu groß berechnet, die anderen drei Gleichungen treffen die Werte im Rahmen von etwa  $\pm 2$  %. Die Dichten der Flüssigphasen werden von allen kubischen Gleichungen nur grob beschrieben. Die Gleichung nach van der Waals berechnet

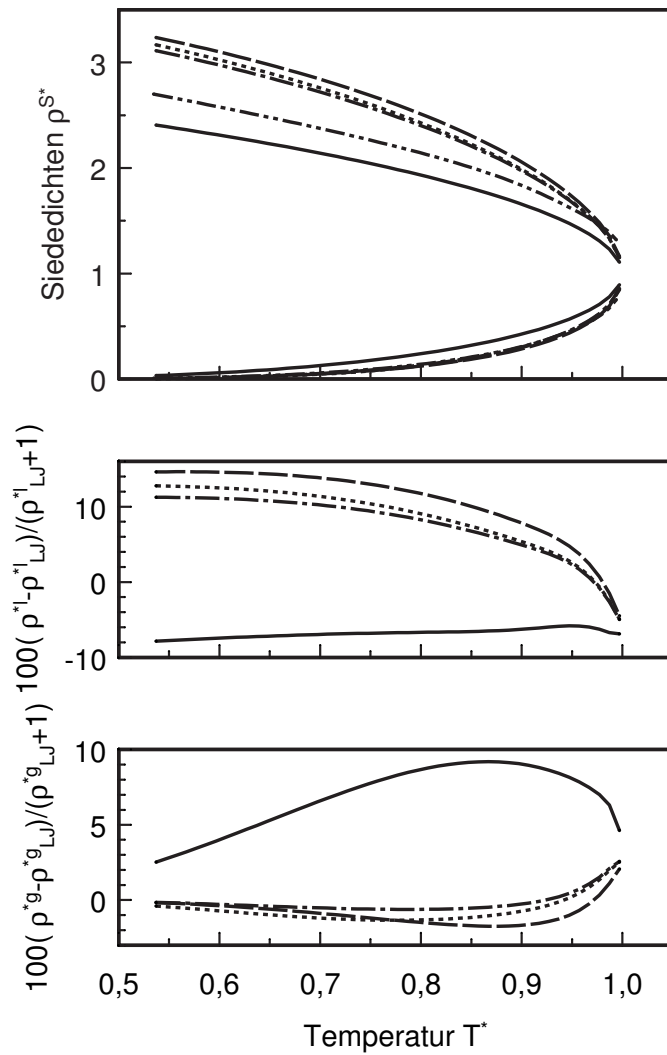


Bild 4.12: Vergleich der Siededichten bei verschiedenen Zustandsgleichungen mit Abweichungen von der Fundamentalgleichung für das LJ-Modellfluid. Legende: (—) van der Waals; (.....) Redlich-Kwong; (---) Peng-Robinson; (---) Soave; (-.-.-) Fundamentalgleichung für das LJ-Modellfluid.

die Dichte  $\tilde{\rho}^{*l}$  im dargestellten Temperaturbereich um etwa 8 % zu klein, während die anderen drei Gleichungen um bis zu 15 % über dem Wert der Zustandsgleichung nach Mecke liegen. Als weiteres Kriterium zur Beschreibung des Lennard-Jones Fluid durch

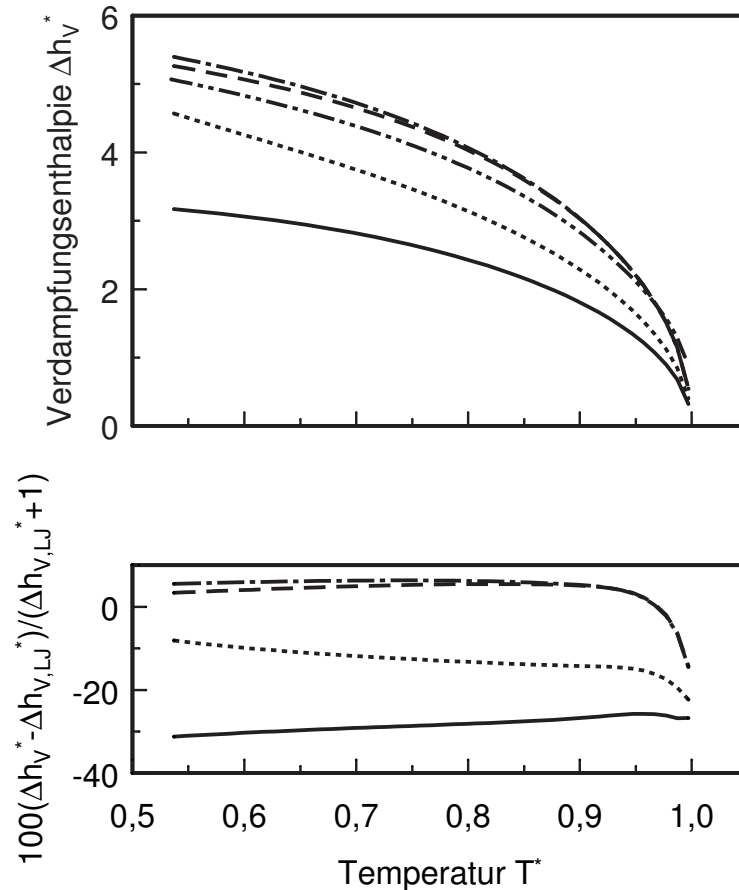


Bild 4.13: Vergleich der Verdampfungsenthalpien bei verschiedenen Zustandsgleichungen mit Abweichungen von der Fundamentalgleichung für das LJ-Modellfluid. Legende: (—) van der Waals; (- - - -) Redlich-Kwong; (- · - ·) Peng-Robinson; (· · · ·) Soave; (- - - -) Fundamentalgleichung für das LJ-Modellfluid.

kubische Zustandsgleichungen ist in Bild 4.13 die Verdampfungsenthalpie als Funktion der Temperatur dargestellt. Die Werte der Gleichung nach van der Waals liegen relativ konstant in etwa 30 % unter den Werten der Fundamentalgleichung. Die anderen drei Gleichungen liegen im Falle der Verdampfungsenthalpie nicht zusammen. Die mit der Gleichung nach Redlich-Kwong berechneten Werte sind im Bereich  $T^* < 0,95$  um etwa 10 % zu klein, die Werte der Gleichungen nach Peng-Robinson und Soave um etwa 6 % zu groß.

Mit dem Parameter  $c'$  steht ein weiterer Aspekt zur Beurteilung der Tauglichkeit der kubischen Gleichungen zur Beschreibung des Lennard-Jones Fluids zur Verfügung. Er beschreibt das Verhältnis der thermischen Zustandsgrößen am kritischen Punkt. Für das Lennard-Jones Fluid ergibt sich ein Wert von  $c'_{LJ} = 0,3277$  (Kapitel B.3, Gleichung (B.2)). Auch für die kubischen Zustandsgleichungen ist dieser Wert festgelegt (s. Tabelle 4.5). Der Wert für die van der Waalsche Gleichung liegt mit  $c' = 0,375$  am weitesten von  $c'_{LJ}$  entfernt. Die Abweichung der Peng-Robinson Gleichung ist kleiner mit  $c' = 0,307$ . Am besten wird  $c'_{LJ}$  durch die Gleichungen nach Soave und Redlich-Kwong mit einem Wert für  $c' = 0,3$  getroffen. In Bild 4.14 ist der Verlauf von Druck  $p_0^*$ , innere Energie

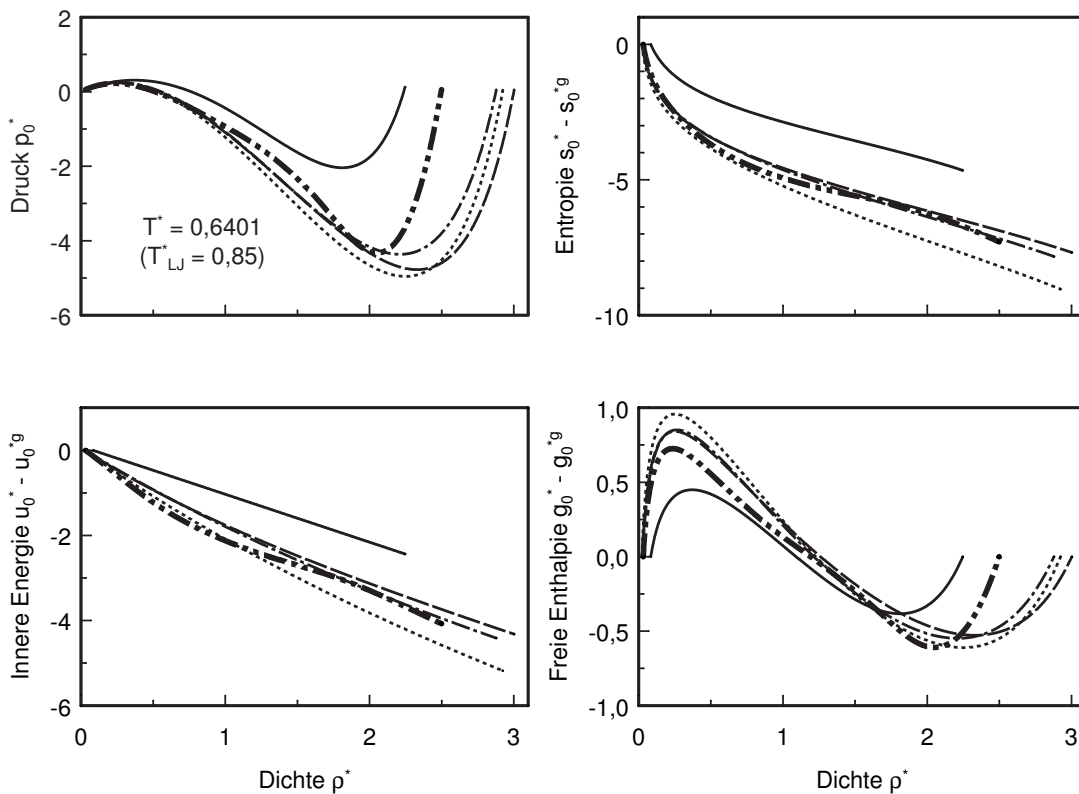


Bild 4.14: Vergleich der Zustandsgrößen Druck  $p_0^*$ , innere Energie  $u_0^*$ , Entropie  $s_0^*$  und freie Enthalpie  $g_0^*$  einer homogenen Phase im meta- und instabilen Bereich mit verschiedenen Zustandsgleichungen bei  $T_{LJ}^* = 0,85$ . Legende: (—) van der Waals; (-----) Redlich-Kwong; (- - -) Peng-Robinson; (- - -) Soave; (.....) Fundamentalgleichung für das LJ-Modellfluid.

$\tilde{u}_0^*$ , Entropie  $\tilde{s}_0^*$  und freier Enthalpie  $\tilde{g}_0^*$  bei einer Temperatur  $T_{LJ}^* = 0,85$  in Abhängigkeit der Dichte zwischen den Siededichten für die unterschiedlichen Zustandsgleichun-

gen dargestellt. Alle vier kubischen Gleichungen, sowie die Fundamentalgleichung nach Mecke zeigen für die betrachteten Größen einen gleichen qualitativen Verlauf. Quantitativ weicht die Zustandsgleichung nach van der Waals deutlich von den drei anderen Gleichungen kubischen Typs ab. Die Gleichung nach Mecke liegt für die innere Energie  $\tilde{u}_0^*$  und die Entropie  $\tilde{s}_0^*$  dicht bei den drei Gleichungen nach Redlich-Kwong, Soave und Peng-Robinson. Der Verlauf des Drucks  $p_0^*$  und der freien Enthalpie  $\tilde{g}_0^*$  liegt zwischen den drei genannten Gleichungen und der nach van der Waals. Die qualitative Übereinstimmung der Gleichung nach Mecke ist nicht zwingend. Ihr Verlauf ist durch die mathematische Form von  $\Phi$  bestimmt. Die Anpassung der Parameter durch Simulationswerte erfolgte im stabilen Bereich, also außerhalb der Siededichten. Zustandsgleichungen von ähnlicher mathematischer Struktur für reale Stoffe weisen im meta- und instabilen Bereich qualitativ sehr unterschiedliche Verläufe auf. Um dies zu demonstrieren, sind in Bild 4.15 die

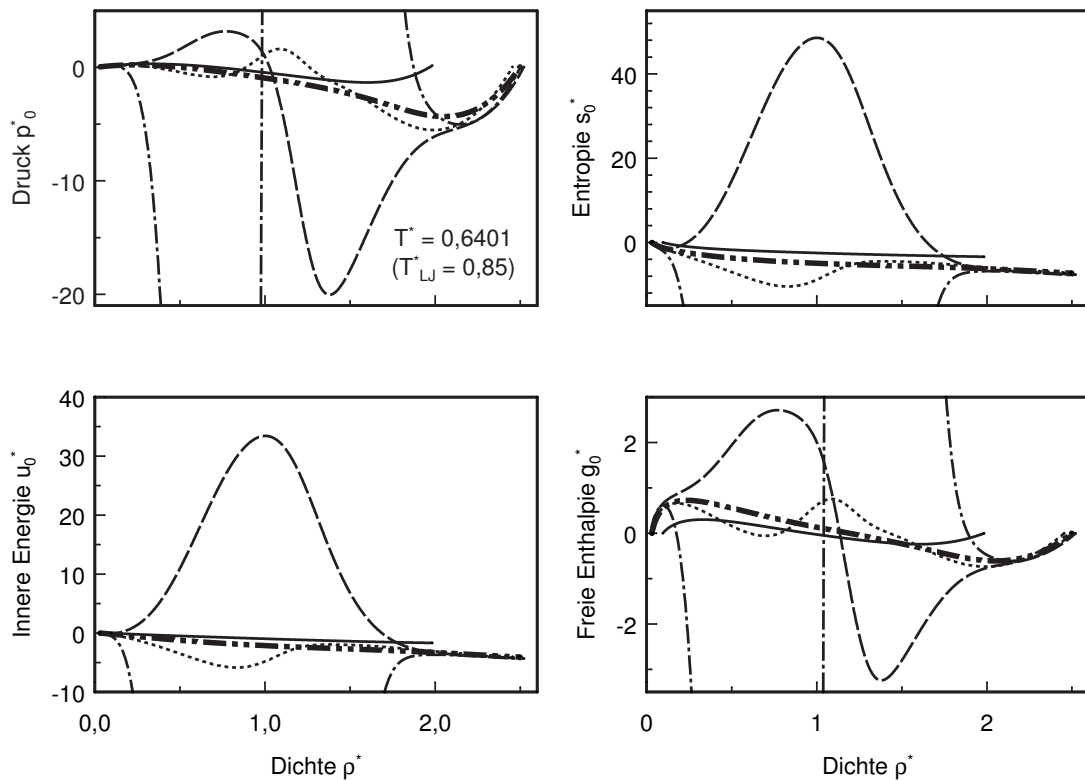


Bild 4.15: Vergleich der Zustandsgrößen Druck  $p_0^*$ , innere Energie  $u_0^*$ , Entropie  $s_0^*$  und freie Enthalpie  $g_0^*$  einer homogenen Phase im meta- und instabilen Bereich für verschiedene reale Stoffe bei  $T_{LJ}^* = 0,85$ . Legende: (—) Helium [32]; (.....) Neon [26]; (---) Argon [44]; (- - -) Methan [43]; (-----) LJ-Modellfluid [33].

analogen Verläufe zu Bild 4.14 für die drei Edelgase Helium, Neon und Argon (einatomig und somit kugelförmig) und für Methan dargestellt. Hierfür wurden Zustandsgleichungen für die negative reduzierte Massiefunktion  $\Phi(T^*, \rho^*)$  verwendet (s. Tillner-Roth [45]). Zum Vergleich ist auch die Zustandsgleichung für das Lennard-Jones Fluid aufgetragen. Nur die Gleichung für Helium zeigt den gleichen qualitativen Verlauf für die dargestellten Größen. Neon liegt quantitativ in derselben Größenordnung, weist qualitativ aber andere Verläufe auf. Die Zustandsgleichung für Argon liegt quantitativ und qualitativ weit von dem Verlauf des Modellfluids entfernt. Die Gleichung für Methan, dass durch seine Tetraederstruktur mit dem Schwerpunkt im zentralen und schwersten Kohlenstoffatom in grober Näherung als Kugel betrachtet werden könnte, liegt quantitativ so weit vom Verlauf des Lennard-Jones Fluids entfernt, dass es in der gewählten Darstellung nicht vollständig abgebildet ist.

Zusammenfassend sind zur Wiedergabe der betrachteten Größen Dampfdruck, Siededichten, Verdampfungsenthalpie und dem Parameter  $c'$  von den kubischen Gleichungen die beiden Gleichungen nach Peng-Robinson und Soave am besten geeignet, um das Lennard-Jones Modellfluid zu beschreiben. Der auch quantitativ gut übereinstimmende Verlauf von Druck, innerer Energie, Entropie und freier Enthalpie im meta- und instabilen Bereich der Gleichung nach Mecke mit den kubischen Gleichungen vom Typ van der Waals, der, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, physikalisch begründet ist, zeigt, dass die Anwendung der Gleichung nach Mecke in Ansätzen wie denen nach Cahn und Hilliard oder Morgner, sinnvoll ist.

## 4.3 Vergleich MD-Simulation und Ansätze der Kontinuumsmechanik - Gleichgewicht

### 4.3.1 Ansatz nach Cahn und Hilliard

Zur Berechnung der Dichte- und Druckverläufe, sowie der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit der Temperatur für das thermodynamische Gleichgewicht mit dem Ansatz nach Cahn und Hilliard, wurde der Parameter  $\kappa$  aus Gleichung (2.90) an einen Wert für die Grenzflächenspannung angepasst. Hierzu wurde die mittlere Simulationstemperatur von  $T^* = 0,85$  gewählt und der aus der Simulation berechnete Wert von  $\gamma_{LJ}^* = 0,8099 \pm 0,0013$  ( $\gamma^* = 4,057 \pm 0,007$ ) verwendet. Die Werte für  $\kappa$  für die in Abschnitt 4.2.2 vorgestellten kubischen Zustandsgleichungen und die Fundamentalgleichung für das Lennard-Jones Fluid nach Mecke (Abschnitt 4.2.3) sind in Tabelle 4.7 aufgeführt. Insbesondere die Werte für die Gleichungen nach Redlich-Kwong, Peng-Robinson und Soave liegen mit Werten um 0,5 in guter Übereinstimmung mit dem Wert, der sich nach einer Beziehung nach Enders [12] bzw. Poser und Sanchez [38] für eine Beziehung, die für das Sutherlandpotential (Hartkugel mit Anziehungsterm wie Lennard-Jones Fluids) hergeleitet, von  $\kappa^* = 0,5$  ergibt.

Zustandsgleichung	$\kappa^*$
Fundamentalgleichung nach Mecke [33]	0,88825
van der Waals	2,3481
Redlich-Kwong	0,47467
Peng-Robinson	0,46570
Soave	0,56191

Tabelle 4.7: Parameter  $\kappa^*$  des Ansatzes nach Cahn-Hilliard für verschiedene Zustandsgleichungen. Anpassung an den Simulationswert für die Grenzflächenspannung des LJ-Modellfluids bei  $T_{LJ}^* = 0,85$ .

**Grenzflächenspannung** In Bild 4.16 ist für alle verwendeten Zustandsgleichungen der Verlauf der Grenzflächenspannung über der Temperatur aufgetragen. Die Abweichungen von den Simulationswerten sind in Bild 4.17 dargestellt. Deutlich am besten gibt die Fundamentalgleichung nach Mecke et al. den Verlauf der Simulationswerte mit Abwei-



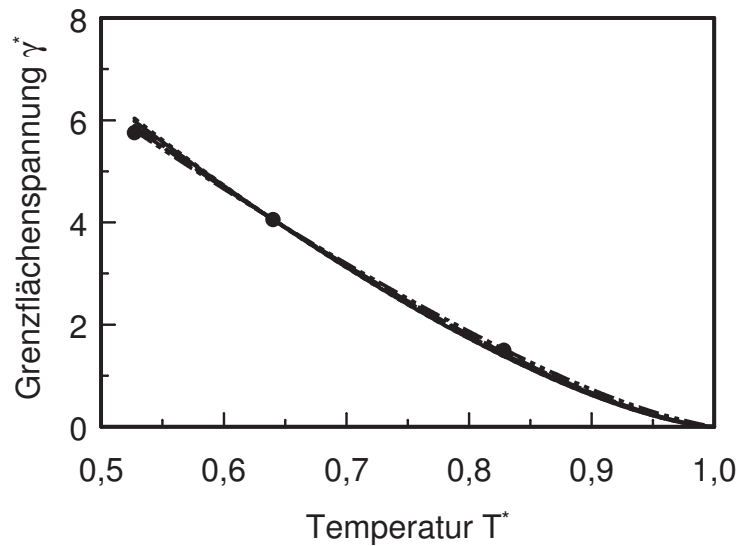


Bild 4.16: Vergleich der Grenzflächenspannungen. Legende: (●) MD-Simulation mit LJ-Potential; Ansatz nach Cahn und Hilliard mit kubischer Zustandsgleichung nach (—) van der Waals; (- - - -) Redlich-Kwong; (- - -) Peng-Robinson; (—) Soave; (- - - -) Fundamentalgleichung für das LJ-Modellfluid.

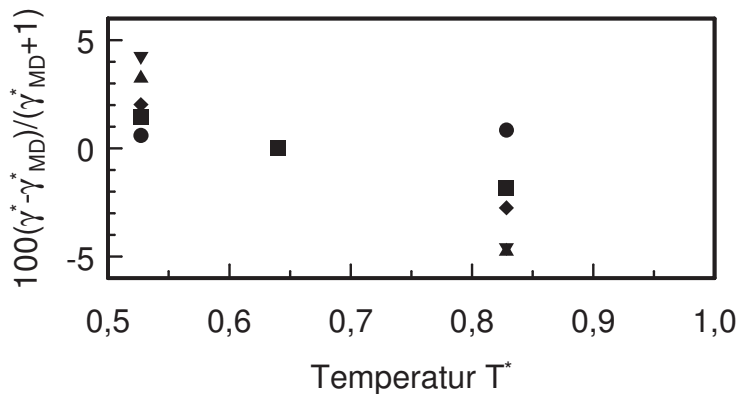


Bild 4.17: Abweichungen der berechneten Grenzflächenspannungen mit den Zustandsgleichungen und Ansatz nach Cahn und Hilliard von den Simulationenwerten. Legende: (▲) van der Waals; (▼) Redlich-Kwong; (■) Peng-Robinson; (◆) Soave; (●) Fundamentalgleichung für das LJ-Modellfluid.

chungen bei den nicht zur Anpassung verwendeten Temperaturen von  $T^* = 0,7$  und  $T^* = 1,1$  von weniger als 1% wieder. Die Zustandsgleichungen nach van der Waals und Redlich-Kwong weisen mit bis zu  $\pm 5\%$  die größten Abweichungen auf. Die Gleichungen nach Peng-Robinson und Soave liegen dazwischen.

Besser als ein integral gebildeter Wert über den gesamten Phasengrenzbereich wie die Grenzflächenspannung ist zur Abschätzung der Ungenauigkeit aufgrund der Vereinfachung eines Ansatzes wie dem von Cahn und Hilliard der Verlauf von makroskopischen Größen durch die Grenzfläche geeignet. Hierzu stehen Dichte und Tangentialdruck zur Verfügung.

**Dichteverläufe** Die Berechnung der Dichteverläufe aus Gleichung (2.89) für die verschiedenen Zustandsgleichungen ist in Bild 4.18 dargestellt. Der Bezugswert der Ortskoordinate wurde hierbei  $z_0^* = 0$  gesetzt, der Bezugswert der Dichte  $\tilde{\rho}_0^* = \frac{1}{2}(\tilde{\rho}^{1*} + \tilde{\rho}^{g*})$  gewählt. Als Referenz ist ebenso der Verlauf der Dichte aus der MD-Simulation als graue Linie aufgetragen. Der Verlauf wurde soweit verschoben, dass auch hier gilt  $z_0^*(\tilde{\rho}_0^*) = 0$ . Die Zustandsgleichung nach van der Waals berechnet den Phasengrenzbereich bei allen betrachteten Temperaturen deutlich größer, als die Simulation. Der optische Vergleich der berechneten Verläufe wird erschwert durch die Tatsache, dass die verschiedenen Zustandsgleichungen unterschiedlich gut die beiden Werte für die Dichte in den Kernphasenbereichen,  $\tilde{\rho}^{g*}$  und  $\tilde{\rho}^{1*}$ , wiedergeben. Dies soll zur Beurteilung der Qualität des Cahn-Hilliardschen Ansatzes in Verbindung mit der Information aus der Zustandsgleichung für den metastabilen Bereich, aber bewusst getrennt betrachtet werden. Nur für die Fundamentalgleichung für das Lennard-Jones Fluid nach Mecke ist ein Vergleich gut möglich. Bei der höchsten Temperatur von  $T_{LJ}^* = 1,1$  ist eine sehr gute Übereinstimmung mit der Simulation erkennbar. Mit abnehmender Temperatur ist jedoch der Anstieg der Dichte in die Flüssigkeit hinein in der Simulation steiler. Der Phasengrenzbereich wird durch den Cahn-Hilliardschen Ansatz in diesem Fall als zu groß berechnet.

Zwei Möglichkeiten sollen im folgenden untersucht werden, um für alle Zustandsgleichungen eine Beurteilung verlässlich vornehmen zu können.

Die erste Möglichkeit zum Vergleich der berechneten Dichteverläufe mit dem Simulationsergebnis ist die Angabe einer Dicke  $\delta z^*$  des Grenzschichtbereichs. Hierfür wurden für die Zustandsgleichungen für Temperaturen zwischen  $T_{LJ}^* = 0,7$  ..  $T_{LJ,c}^*$  unter Verwendung

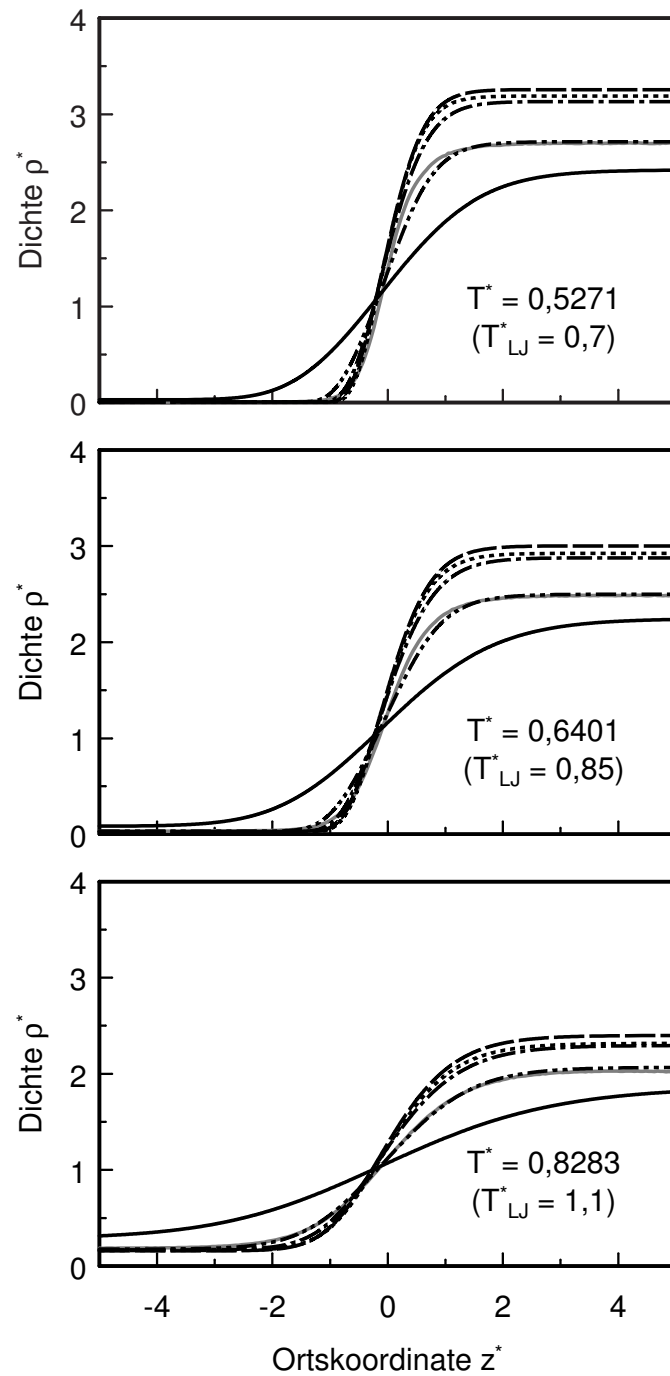


Bild 4.18: Vergleich der Dichteverläufe bei Temperaturen von  $T_{LJ}^* = 0,7/0,85/1,1$ . Legende: Ansatz nach Cahn und Hilliard mit kubischer Zustandsgleichung nach (—) van der Waals; (-----) Redlich-Kwong; (---) Peng-Robinson; (---) Soave; (----) Fundamentalgleichung für das LJ-Modellfluid; (—) MD-Simulation (graue Linie).

der Definition

$$\delta z_{0,05}^* = z^* \left( (1 - 0,05) \tilde{\rho}^{l*} \right) - z^* \left( (1 + 0,05) \tilde{\rho}^{g*} \right) \quad (4.23)$$

Grenzschichtdicken  $\delta z_{0,05}^*$  berechnet. Für die Dichteverläufe aus der MD-Simulation wurden anhand der in Abschnitt 4.1.1 bestimmten Kernphasendichten grafisch die Grenzschichtdicken  $\delta z_{0,05}^*$  bestimmt. Die Wahl von 5% als Abweichung von den Gleichgewichtsdichten ist willkürlich. Eine zu kleine Abweichung führt jedoch wie im Fall der Simulationsergebnisse bereits bei kleinen Schwankungen im Dichteverlauf in der Nähe der Kernphasen (insbesondere in der Gasphase) zu erheblicher Ungenauigkeit bezüglich der Ergebnisse für die Grenzschichtdicke. Die Ergebnisse für  $\delta z_{0,05}^*$  sind in Bild 4.19 dargestellt. Die Beschreibung durch diesen Parameter zugrunde gelegt, beschreibt die

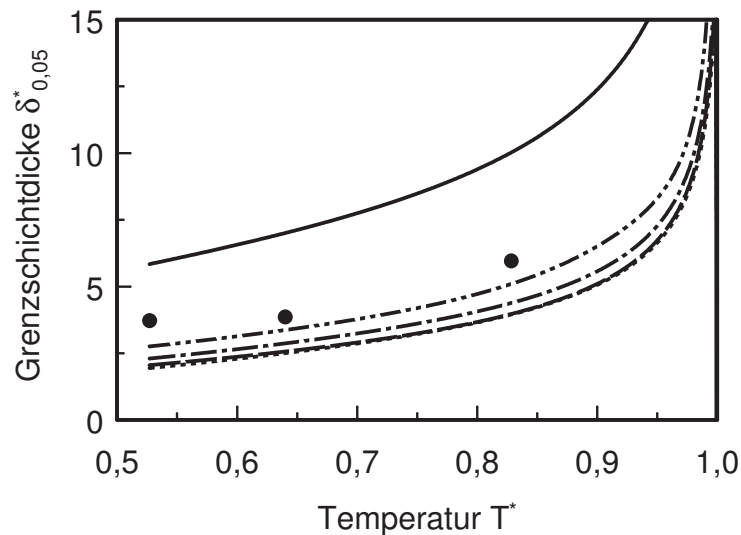


Bild 4.19: Grenzschichtdicke  $\delta z_{0,05}^*$  als Funktion der Temperatur  $T^*$ . Legende: Ansatz nach Cahn und Hilliard mit kubischer Zustandsgleichung nach (—) van der Waals; (-----) Redlich-Kwong; (- - -) Peng-Robinson; (- - -) Soave; (- - -) Fundamentalgleichung für das LJ-Fluid; (●) MD-Simulation.

Zustandsgleichung nach van der Waals den Grenzschichtbereich für alle Temperaturen um mehr als 50 % zu groß. Alle anderen verwendeten Gleichungen liefern einen Verlauf, dass durch  $\delta z_{0,05}^*$  als zu klein im Vergleich zur Simulation beschrieben wird. Dies steht im Fall der Fundamentalgleichung nach Mecke für die kleinste betrachtete Temperatur von  $T_{LJ}^* = 0,7$  im Widerspruch zum o.b. Verlauf. Die Reduzierung auf einen Parameter zur Beschreibung der Grenzschichtinformation ist offensichtlich zu grob, da zwei Werte

der Dichte an den Rändern der Grenzschicht noch nichts über den qualitativen Verlauf innerhalb der Grenzschicht aussagen.

Als zweite Möglichkeit wird die unterschiedliche Wiedergabe der Flüssigkeitsdichte  $\tilde{\rho}^l$  durch eine Normierung auf eben diese aus dem Diagramm entfernt. Die Anzahl an Graphen wird dadurch nicht reduziert, lässt jedoch bessere Aussagen über die Ergebnisse der Berechnungen zu (s. Bild 4.20). Durch die Definition des Nullpunktes der Ortskoordinate und durch die Normierung laufen alle Graphen in der Mitte der Grenzschicht durch einen Punkt. Für die Auswertung ist es zweckdienlich, eine Einteilung des Phasengrenzbereichs in einen gasseitigen und einen flüssigkeitsseitigen Teil vorzunehmen. Die Reihenfolge der Zustandsgleichungen geordnet nach der Größe des Phasengrenzbereichs ist in beiden Teilen und für alle Temperaturen gleich. Die Gleichungen nach Redlich-Kwong und Peng-Robinson berechnen fast gleiche Verläufe und die Größe der Grenzschicht am kleinsten. Darauf folgt die Zustandsgleichung nach Soave, dann die Fundamentalgleichung nach Mecke. Mit großem Abstand liefert die Gleichung nach van der Waals die größte Ausdehnung der Grenzschicht.

Zum Vergleich mit den Simulationsergebnissen: Wie schon oben beschrieben berechnet die Fundamentalgleichung nach Mecke bei einer Temperatur von  $T_{LJ}^* = 1,1$  eine sehr gute Übereinstimmung in beiden Bereichen. Die Gleichung nach van der Waals beschreibt die Ausdehnung der Grenzschicht deutlich zu groß bei allen drei betrachteten Temperaturen. Alle anderen Zustandsgleichungen beschreiben den Phasengrenzbereich kleiner als die Simulation. Mit abnehmender Temperatur "rutscht" der Dichteverlauf der Simulation in das Bündel der anderen Verläufe hinein (van der Waals ausgenommen). Bei der Anpassungstemperatur des Parameters  $\kappa$  von  $T_{LJ}^* = 0,85$  befindet sich der Simulationsverlauf in beiden Bereichen inmitten der anderen Verläufe. Bei der kleinsten Temperatur von  $T_{LJ}^* = 0,7$  weist die MD-Simulation im flüssigkeitsseitigen Bereich einen steileren Anstieg auf als alle Zustandsgleichungen. Im gasseitigen Bereich wird Simulation vom steilsten Anstieg, dem der Gleichungen nach Peng-Robinson und Redlich-Kwong gut beschrieben.

Zusammenfassend ist die Verkleinerung des Phasengrenzbereichs mit abnehmender Temperatur in der MD-Simulation stärker ausgeprägt, als sie durch den Cahn-Hillardschen Ansatz mit konstantem  $\kappa$  beschrieben wird. Ein temperaturabhängiger Parameter  $\kappa$  (s. z.B. Cornelisse [10]) erscheint zur Anpassung an Messwerte bzw. Simulationswerte brauchbar, ist aber nicht physikalisch motiviert.

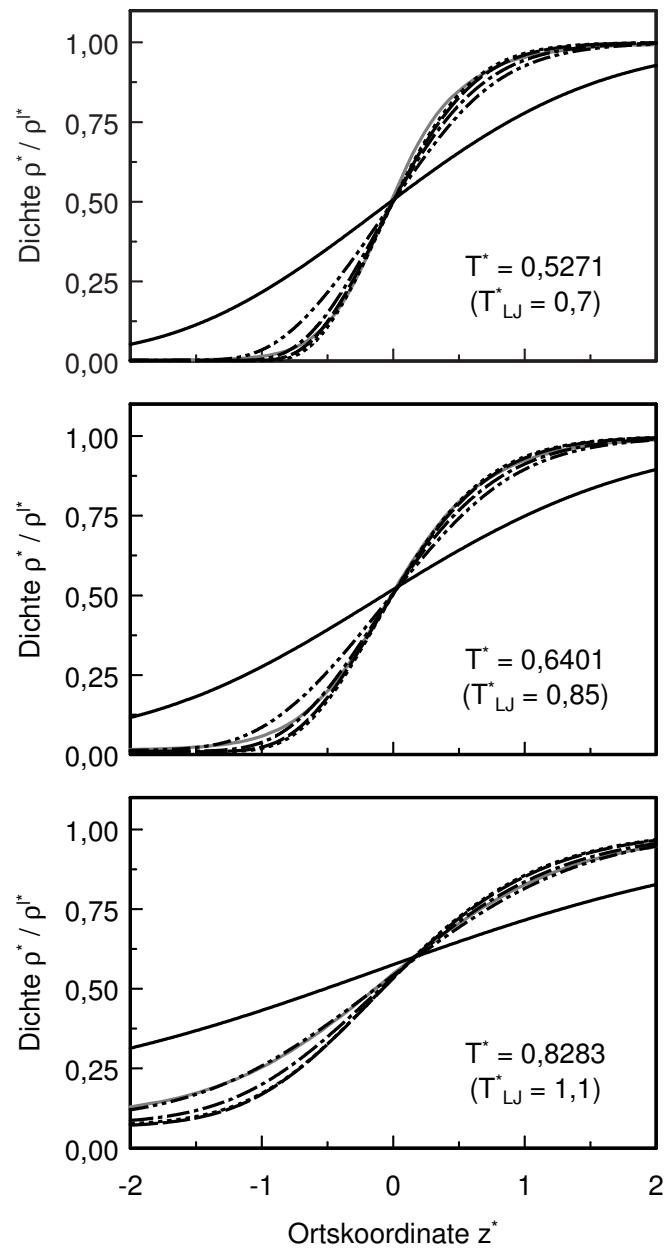


Bild 4.20: Vergleich der normierten Dichteverläufe bei Temperaturen von  $T_{LJ}^* = 0,7/0,85/1,1$ . Legende: Ansatz nach Cahn und Hilliard mit kubischer Zustandsgleichung nach (—) van der Waals; (-----) Redlich-Kwong; (---) Peng-Robinson; (---) Soave; (-----) Fundamentalgleichung für das LJ-Modellfluid; (—) MD-Simulation (graue Linie).

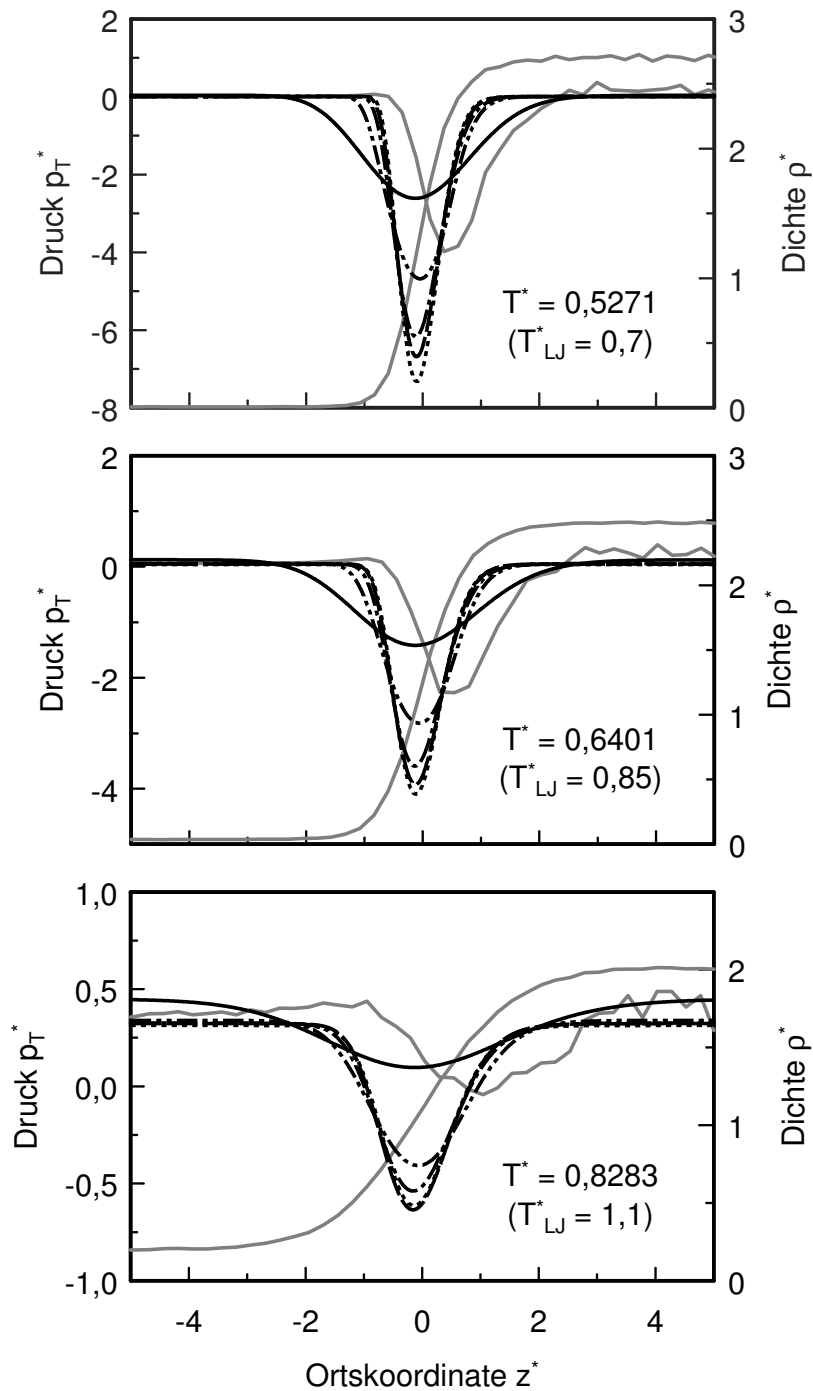


Bild 4.21: Vergleich der Druckverläufe bei Temperaturen von  $T_{LJ}^* = 0,7/0,85/1,1$ .  
 Legende: Ansatz nach Cahn und Hilliard mit kubischer Zustandsgleichung nach (—) van der Waals; (·····) Redlich-Kwong; (---) Peng-Robinson; (— · —) Soave; (----) Fundamentalggleichung für das LJ-Fluid; (——) MD-Simulation.

**Druckverläufe** Zur Berechnung der Tangentialkomponente des Drucks  $p_T^*$  nach der verkürzten Form des Ansatzes von Cahn und Hilliard für den Gleichgewichtsfall wird Gleichung (2.92) ( $\kappa_1 = 0$ ) verwendet. Zum Vergleich mit den Ergebnissen aus der molekulardynamischen Simulation wurden wiederum die drei Temperaturen  $T_{LJ}^* = 0,7, 0,85$  und  $1,1$  berechnet. In Bild 4.21 sind die Berechnungsergebnisse dargestellt. Zur Orientierung bezüglich der Ortskoordinate wurde auch der berechnete Dichteverlauf aus der Simulation aufgetragen.

Für alle Graphen verläuft der Tangentialdruck von den beiden Kernphasen ausgehend mit einem Wert des Dampfdruckes bei dieser Temperatur zu einem Minimum innerhalb des Phasengrenzbereichs. Die Zustandsgleichungen mit der Theorie nach Cahn und Hilliard weisen eine mittige Ausrichtung des Minimums in der Grenzschicht auf. Die Größe des Minimums ist abhängig von der Temperatur; bei der kleinsten Temperatur wird der größte Wert des Minimums erreicht. Bei gleicher Temperatur werden von den Zustandsgleichungen deutlich unterschiedliche Werte für die Minima berechnet. Die Reihenfolge von großem zu kleinem Minimum verhält sich umgekehrt zur Größe der berechneten Grenzschichtdicken (s. Bild 4.20). Die Gleichungen nach Redlich-Kwong und Peng-Robinson liegen ungefähr gleich, danach folgen die Gleichungen nach Soave, die Fundamentalgleichung nach Mecke und mit dem kleinsten Minimum die Gleichung nach van der Waals. Der Wert des Minimums aus den Simulationen liegt bei allen Temperaturen zwischen dem Wert der Gleichungen nach van der Waals und der Gleichung nach Mecke. Wichtigste Differenz zwischen allen Werten aus der Kontinuumstheorie und der MD-Simulation ist die Verschiebung der Lage des Minimums in Richtung der Flüssigkeitsseite. Dies ist offensichtlich ein Indiz für die Notwendigkeit einer Berechnung des Phasengrenzbereichs mit dem vollständigen Ansatz nach Cahn und Hilliard.

Die Hinzunahme des Summanden mit  $\kappa_1$  in Gleichung (2.92) ( $-\kappa_1 \tilde{\rho}'' = -\frac{\kappa_1}{\kappa_2}(\tilde{g}_0 - \tilde{g}_0^S)$ , s. Gleichung (2.91)) ist in seiner Möglichkeit hinsichtlich der Anpassung an den Verlauf des Tangentialdrucks an die Simulationsergebnisse jedoch begrenzt. Der Verlauf der Dichte und somit deren Ableitungen nach dem Ort sind unabhängig von der Wahl von  $\kappa_1$  durch die Anpassung von  $\kappa_2$  an den Wert für die Grenzflächenspannung festgelegt. Die in Bild 4.21 dargestellten Verläufe werden also um die vorgegebene Funktion von  $\tilde{g}_0 - \tilde{g}_0^S$  in Ordinate richtung verschoben, gewichtet mit dem Faktor  $-\frac{\kappa_1}{\kappa_2}$ . Der Verlauf  $\tilde{g}_0 - \tilde{g}_0^S$  über der Dichte (in reduzierter Form) ist bereits in Bild 4.14 für die Temperatur  $T_{LJ}^* = 0,85$  und für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Zustandsgleichungen



dargestellt. Verbunden mit den Verläufen der Dichte als Funktion des Ortes ergibt sich ein Verlauf, der in Bild 4.22 dargestellt ist. Die Lage des Nulldurchgangs von  $\tilde{g}_0 - \tilde{g}_0^S$  ist

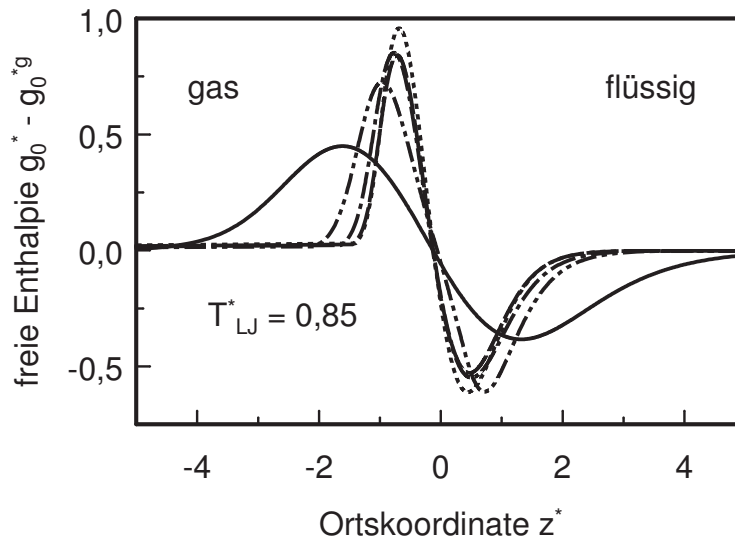


Bild 4.22: Verlauf von freier Enthalpie  $g_0^* - g_0^{*S}$  der homogenen Phase im meta- und instabilen Bereich mit verschiedenen Zustandsgleichungen bei  $T_{LJ}^* = 0,85$  als Funktion des Ortes. Legende: (—) van der Waals; (-----) Redlich-Kwong; (---) Peng-Robinson; (---) Soave; (---) Fundamentalgleichung für das LJ-Modellfluid.

mit der Lage des Minimums im Verlauf von  $p_T$  mit verkürztem Ansatz identisch. Dies führt bei Variation von  $\kappa_1$  mit dem vollständigen Ansatz immer zu einer betragsmäßigen Vergrößerung des Wertes für das Minimum. Bei positiven Werten von  $\kappa_1$  verschiebt sich das Minimum in gaseitiger Richtung, der Zugewinn im Integral (Grenzflächenspannung) wird durch ein entstehendes flüssigseitiges Maximum ausgeglichen. Bei negativen Werten für  $\kappa_1$ , und dies ist der mit Blick auf die Ergebnisse der Simulationen hier vorliegende Fall, wandert die Lage des Minimums in Richtung flüssiger Kernphase. Dabei bildet sich ein gaseitiges Maximum heraus.

Zwei Kriterien bieten sich zur Anpassung von  $\kappa_1$  an den Simulationsverlauf bei der mittleren Temperatur  $T_{LJ}^* = 0,85$  an:

1. Verschiebung des Minimums zu einem gleichen relativen Wert für die Dichte nach

$$\tilde{\rho}_{\text{Min}} = \tilde{\rho}^g + x_{\text{Min,MD}}(\tilde{\rho}^l - \tilde{\rho}^g) \quad (4.24)$$

mit  $x_{\text{Min,MD}} = 0,78$ . Die gleiche relative Lage des Minimums  $z_{\text{Min,rel}}$  lässt sich dann für

alle Zustandsgleichungen berechnen.

## 2. Anpassung an den Wert des Minimums.

Für die Zustandsgleichung nach van der Waals ist in Bild 4.23 eine Parameterstudie von  $\kappa_1$  für die Temperaturen  $T_{LJ}^* = 0,7, 0,85$  und  $1,1$  dargestellt. Um die Lage des Minimums in Richtung flüssiger Kernphase zu verschieben, sind negative Werte für  $\kappa_1$  notwendig. Von den in Bild 4.21 dargestellten Zustandsgleichungen ist sie die einzige, deren Wert für das Minimum betragsmäßig kleiner ist als der durch die Simulation berechnete Wert. Nur hier ist also eine Anpassung nach Kriterium 2 möglich. Für die mittlere Temperatur sind Werte für  $\kappa_1^*$  von 0 (verkürzter Ansatz), -1, -7 und -25 dargestellt. Bei einem Wert von -1 verschiebt sich das Minimum nur leicht nach links, es wird aber noch kein mit dem Simulationsergebnis nicht zu vereinbarendes gasseitiges Maximum berechnet. Bei einem Wert von -7 wird Kriterium 2 erfüllt. Die relative Lage des Minimums entspricht dabei noch nicht der der MD-Simulation. Gasseitig wird ein Maximum berechnet, welches in der Simulation nicht beobachtet wird. Erst bei einem Wert von  $\kappa_1^* = 25$  verschiebt sich das Minimum bis zur relativ gleichen Lage  $z_{\text{Min,rel}}^* = 1,22$  (Kriterium 1). Das Minimum wird für diesen Fall im Vergleich zum Simulationsergebnis um mehr als das Doppelte berechnet, das gasseitige Extremum steigt ebenfalls auf einen Wert, der sehr stark abweicht. Kriterium 1 scheint offenbar nicht zur Anpassung geeignet zu sein. Für die beiden anderen Temperaturen sind deshalb nur Werte für  $\kappa_1^*$  von 0, 1 und 7 dargestellt. Qualitativ sind die Verläufe identisch. Für die kleinere Temperatur  $T_{LJ}^* = 0,7$  wird auch für  $\kappa_1^* = 7$  Kriterium 2 erfüllt. Bei der größeren Temperatur  $T_{LJ}^* = 1,1$  wird Kriterium 2 schon für einen Wert von  $\kappa_1^* < 7$  erfüllt. Die Parameterstudie zeigt, dass beide o.b. Kriterien nicht gleichzeitig erfüllbar sind und ein gasseitiges Maximum hervorrufen, das durch die Simulation nicht beschrieben wird.

Beispielhaft ist in Bild 4.24 die Variation von  $\kappa_1^*$  für die Zustandsgleichung nach Mecke und die Peng-Robinson Gleichung für die mittlere Temperatur  $T_{LJ}^* = 0,85$  dargestellt. Kriterium 2 kann für keinen Wert von  $\kappa_1^*$  erfüllt werden und auch Kriterium 1 wird nur für Werte erfüllt, die die Extrema im Vergleich zur Simulation quantitativ zu groß wiedergeben. Um die Sensitivität bezüglich  $\kappa_1^*$  zu demonstrieren sind Druckverläufe für Werte von 0, 1 und 2 dargestellt. Eine Anpassung ist nicht zufriedenstellend möglich. Auffallend ist, dass sowohl die weiterentwickelte Zustandsgleichung bezüglich der makroskopischen Größen Dampfdruck, Siededichten und Verdampfungsenthalpie nach Peng und Robinson, als auch die direkt für das Lennard-Jones Modellfluid angepasste Gleichung nach Mecke

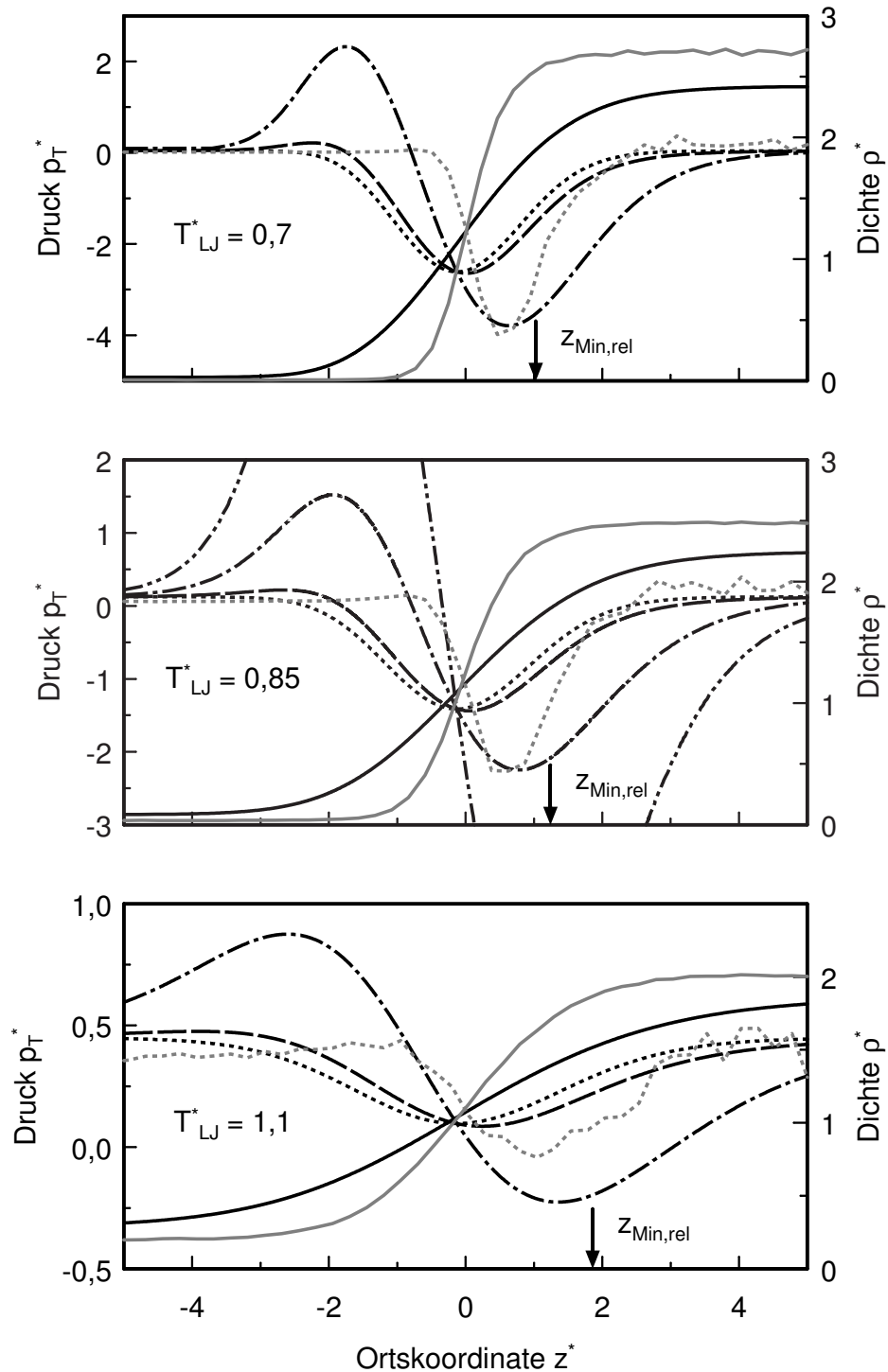


Bild 4.23: Parameterstudie von  $\kappa_1$  für den vollständigen Ansatz nach Cahn und Hilliard mit den Verläufen des Tangentialdrucks bei  $T_{LJ}^* = 0,7/0,85/1,1$  für die Zustandsgleichung nach van der Waals im Vergleich zu den molekulardynamischen Simulationsergebnissen. Legende: (—) Dichte (grau: MD, schwarz: vdW); (-----)  $p_T^*$  (grau: MD, schwarz:  $\kappa_1 = 0$ ); (---)  $\kappa_1 = -1$ ; (- - -)  $\kappa_1 = -7$ ; (----)  $\kappa_1 = -25$  (nur für  $T_{LJ}^* = 0,85$ ).

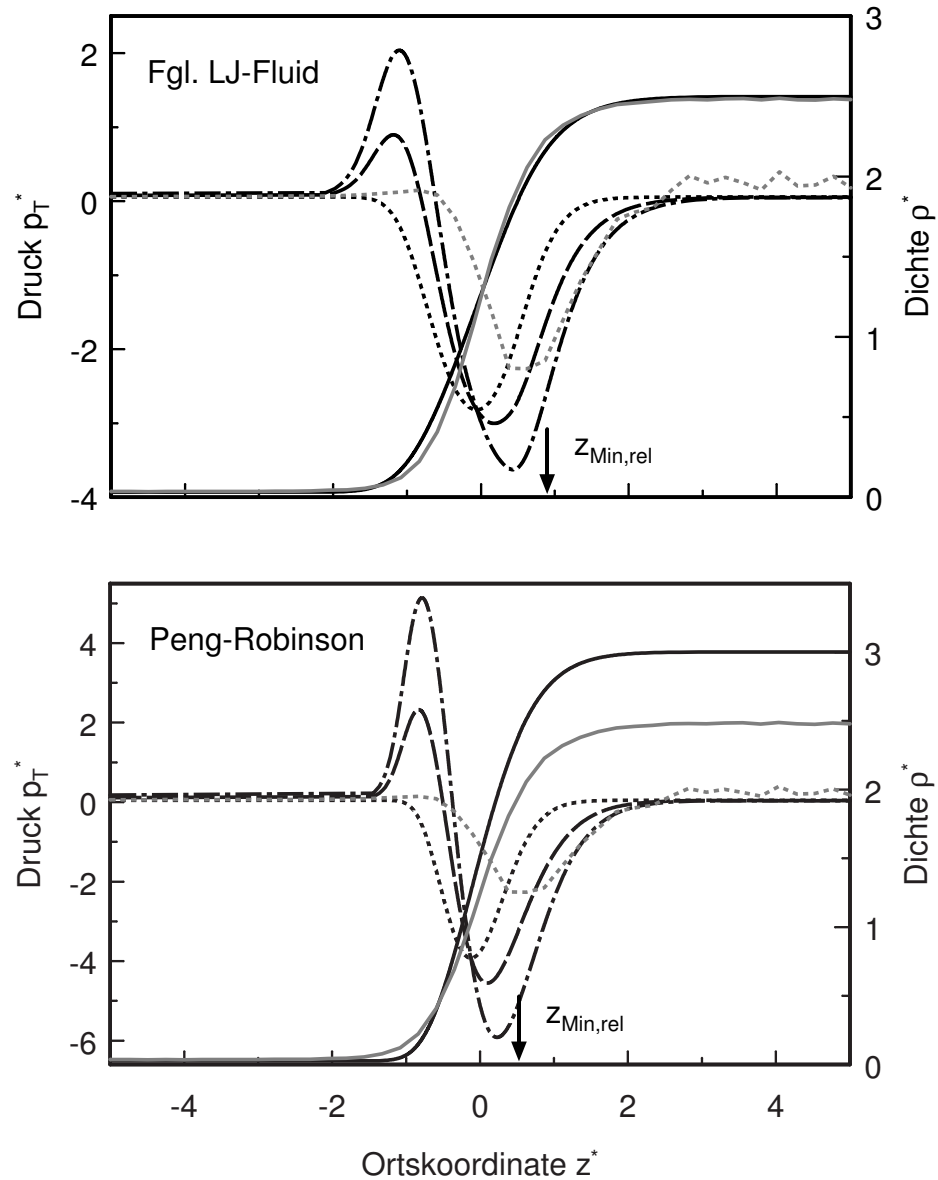


Bild 4.24: Variation von  $\kappa_1$  für den vollständigen Ansatz nach Cahn und Hilliard und Vergleich mit den Verläufen des Tangentialdrucks an die Simulationsergebnisse bei  $T_{\text{LJ}}^* = 0,85$  für die Zustandsgleichungen nach Mecke und Peng-Robinson. Legende: (—) Dichte (grau: MD, schwarz: Zgl.); (-----)  $p_T^*$  (grau: MD, schwarz:  $\kappa_1 = 0$ ); (---)  $\kappa_1 = 1$ ; (-.-)  $\kappa_1 = 2$ .

quantitativ nicht durch eine Variation von  $\kappa_1^*$  an den Wert des Minimums angepasst werden können. Die physikalisch nicht motivierte Weiterentwicklung der Gleichungen beschreibt die Zustände im meta- und instabilen Bereich offenbar weniger gut als die, auch für das Lennard-Jones Fluid (s. radiale Verteilungsdichte  $g(r)$ ) zu einfache, aber dafür mikroskopisch ableitbare Gleichung nach van der Waals.

### 4.3.2 Ansatz nach Morgner

**Berechnungsablauf** Ziel ist es, den nach Gleichung (2.78) berechenbaren Wert für die Grenzflächenspannung durch Variation der Breite der Gewichtungsfunktion  $\sigma_N$  an das Ergebnis der MD-Simulation für das Lennard-Jones Modellfluid bei einer Temperatur von  $T_{LJ}^* = 0,85$  anzupassen und anschließend die beiden anderen simulierten Temperaturen von  $T_{LJ}^* = 0,7$  und  $T_{LJ}^* = 1,1$  zu berechnen.

Zur Berechnung von Dichte- und Druckverläufen, sowie Werten für die Grenzflächenspannung bei einer Temperatur  $T$  wird von der Definition des chemischen Potentials  $\mu$  (Gleichung (2.62)) ausgegangen. Im Gleichgewicht muss gelten  $\mu = \mu^S$ . Zur Lösung dieser Integro-Differentialgleichung wird ein iterativer Ansatz zur Berechnung des Dichteverlaufs gemacht. Startwert ist ein willkürlich gewählter Dichteverlauf. Ausgehend von diesem Verlauf wird der Verlauf des chemischen Potentials nach Gleichung (2.62) berechnet.

Der Definitionsbereich von  $z_1$  bis  $z_2$  (Systemgrenze) wurde in den durchgeführten Berechnungen in  $N$  gleich große Intervalle aufgeteilt (s. Bild 4.25). Die Ortskoordinaten der Intervallmitten ergeben sich dann zu

$$z(i) = z_1 + \Delta z \left( \frac{1}{2} + i - 1 \right) \quad (4.25)$$

mit der Intervallbreite  $\Delta z = (z_2 - z_1)/N$ . Als Startverlauf wurde eine Funktion der Form

$$\tilde{\rho}(z(i)) = \frac{\tilde{\rho}^g + \tilde{\rho}^l}{2} + (\tilde{\rho}^l - \tilde{\rho}^g) \cdot \tanh(a \cdot z(i)) \quad (4.26)$$

verwendet. Der Parameter  $a$  zur Skalierung der Ortskoordinate wurde abhängig von Temperatur und verwendeter Zustandsgleichung an die Größenordnung des zu erwartenden Ergebnisses angepasst. Außerhalb des Definitionsbereichs wurden homogene Phasen mit den Kernphasendichten angenommen ( $\tilde{\rho} = \tilde{\rho}^g$  für  $z < z_1$  und  $\tilde{\rho} = \tilde{\rho}^l$  für  $z > z_1$ ).

Die Integration zur Berechnung der gewichteten Dichte  $\bar{\rho}$  erfolgte zwischen  $z_1 - \frac{\Delta z}{2}$  und

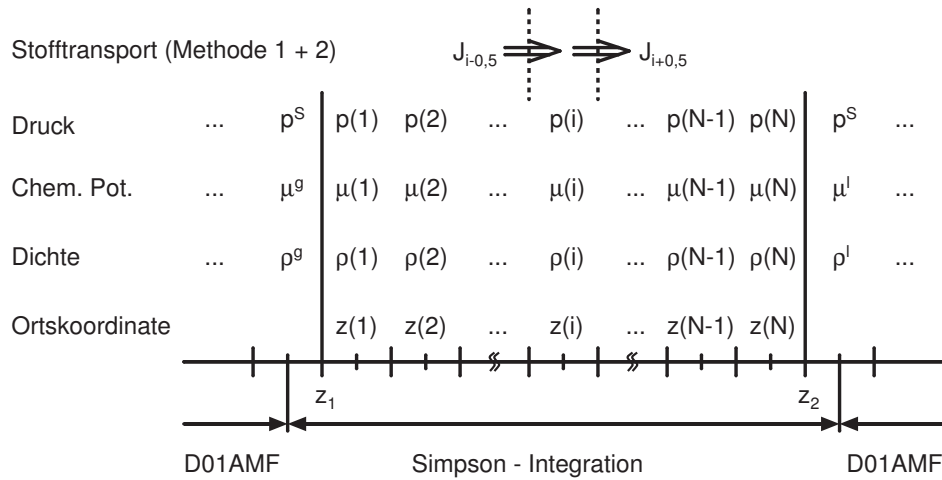


Bild 4.25: Diskretisierung des Phasengrenzbereichs zur Lösung des Morgnerschen Ansatzes.

$z_2 + \frac{\Delta z}{2}$  mit der Simpson-1/3-Regel, im Kernphasenbereich wurde mit der *D01AMF*-Routine der *NAG Fortran 77 Library* gearbeitet, die eine Integration bis  $z \rightarrow \pm\infty$  ermöglicht.

Um von diesem (virtuellen) Dichteverlauf zur gesuchten Lösung zu gelangen, muss die Dichte in den einzelnen Intervallen verändert werden. Hierzu wurden verschiedene Methoden untersucht.

**Methode 1** Als erste Methode wurde von einer Anregung von Prof. Morgner ausgegangen, die Stoffmenge durch einen (virtuellen) Stofftransport mit dem phänomenologischen Ansatz

$$\dot{n}_z = -L \cdot \frac{d\mu}{dz} \quad (4.27)$$

(z.B. Groot und Mazur [17]) umzuverteilen. Da nur der Endzustand dieses zeitlichen Ausgleichsprozesses von Interesse ist, spielt der tatsächliche Wert des stoffabhängigen Koeffizienten  $L$  keine Rolle und wird in den Berechnungen  $L = 1$  gesetzt. Die örtliche Stoffstromdichte in  $z$ -Richtung  $\dot{n}_z$  führt nach einem endlichen Zeitschritt zu einem neuen Dichteverlauf, aus welchem der Verlauf des chemischen Potentials berechnet werden kann. Dieser ist das treibende Gefälle für einen erneuten Stofftransport. Der Prozess wird bis zu einer beliebig genauen Annäherung an den Gleichgewichtsverlauf durchgeführt.

Nach der Berechnung des chemischen Potentials  $\mu$  an allen Gitterpunkten  $N$  können

die Stoffstromdichten rechts und links des Intervalls  $i$  berechnet werden aus

$$\dot{n}_{z,i+0,5} = -\frac{\mu_{i+1} - \mu_i}{\Delta z} = \frac{\Delta n_{i+0,5}}{\Delta t \cdot A} \quad (4.28)$$

und

$$\dot{n}_{z,i-0,5} = -\frac{\mu_i - \mu_{i-1}}{\Delta z} = \frac{\Delta n_{i-0,5}}{\Delta t \cdot A} \quad (4.29)$$

Innerhalb eines Zeitschrittes  $\Delta t$  wird die Dichte im Intervall  $i$   $\tilde{\rho}_i$  mit

$$\tilde{\rho}_i = \frac{n_i}{A \Delta z} \quad (4.30)$$

um den Wert

$$\Delta \tilde{\rho}_i = \frac{\Delta n_{i-0,5}}{A \cdot \Delta z} - \frac{\Delta n_{i+0,5}}{A \cdot \Delta z} = \frac{\dot{n}_{i-0,5} \cdot \Delta t}{\Delta z} - \frac{\dot{n}_{i+0,5} \cdot \Delta t}{\Delta z} \quad (4.31)$$

durch die angrenzenden Stoffströme geändert. Die Gleichungen (4.28) bis (4.31) zusammengefasst ergeben für die neue Dichte  $\tilde{\rho}_i$  im Intervall  $i$  nach einem Zeitschritt  $\Delta t$

$$\tilde{\rho}_i \stackrel{\Delta t}{=} \tilde{\rho}_i + \frac{\Delta t}{\Delta z^2} (\mu_{i+1} + \mu_{i-1} - 2\mu_i) \quad (4.32)$$

Gleichung (4.32) zeigt, dass für einen gleich großen Zuwachs zu  $\tilde{\rho}_i$  bei Erhöhung der Intervallzahl die Zeitschrittweite  $\Delta t$  proportional zur Intervallbreite  $\Delta z$  verkleinert werden muss. Die Zeitschrittweite wurde so gewählt, dass die Änderung der Dichte in den einzelnen Intervallen durch die Umverteilung von Stoffmenge maximal 10 % beträgt. Dies ist insbesondere für die ersten Zeitschritte und bei kleineren Temperaturen (kleine Dichte in der Gasphase) wichtig. Hier tritt ansonsten bei zu großer Zeitschrittweite ein Auseinanderlaufen des Dichteverlaufs ein, negative Werte für die Dichte werden berechnet und die Berechnung muss abgebrochen werden.

Zwei unterschiedliche Randbedingungen sind für die Berechnung möglich:

1. Offenes System. Stofftransport zwischen den Kernphasen und Intervall 1 und  $N$  wird zugelassen. Für die Randintervalle 1 und  $N$ , die in Kontakt mit den Kernphasen stehen, gilt entsprechend

$$\tilde{\rho}_1 \stackrel{\Delta t}{=} \tilde{\rho}_1 + \frac{\Delta t}{\Delta z^2} (\mu_2 + \mu^g - 2\mu_1) \quad (4.33)$$

und

$$\tilde{\rho}_N \stackrel{\Delta t}{=} \tilde{\rho}_N + \frac{\Delta t}{\Delta z^2} (\mu^l + \mu_{N-1} - 2\mu_N) \quad (4.34)$$

Durch den ständigen Stoffaustausch mit den angekoppelten Kernphasen bleibt die Stoffmengendichte im Definitionsbereich nicht konstant. Die Lage der Phasengrenzfläche stellt sich während der Berechnung ein und sollte bei hinreichend großem Definitionsbereich von der Anfangsdichteverteilung abhängen. Durch den Ausgleichsvorgang mit den Kernphasen ist im Fall einer Lösung  $\mu_i = \mu^l = \mu^g = \mu^s$  gegeben.

2. Geschlossenes System. Stofftransport an den Rändern der Grenzschicht ist nicht möglich. Die Randintervalle 1 und  $N$  stehen fiktiv mit Phasen desselben Wertes für das chemische Potential in Kontakt. Es gilt dann

$$\tilde{\rho}_1 \stackrel{\Delta t}{=} \tilde{\rho}_1 + \frac{\Delta t}{\Delta z^2} (\mu_2 - \mu_1) \quad (4.35)$$

und

$$\tilde{\rho}_N \stackrel{\Delta t}{=} \tilde{\rho}_N + \frac{\Delta t}{\Delta z^2} (\mu_{N-1} - \mu_N) \quad (4.36)$$

Die Stoffmengendichte im Definitionsbereich bleibt konstant. Die Existenz der benachbarten Kernphasen geht in die Berechnung des Grenzschichtverlaufs nur über die Integration zur Berechnung der gewichteten Dichte  $\tilde{\rho}$  ein. Im Fall der Gleichgewichtslösung ( $\mu_i = \mu^l = \mu^g = \mu^s$ ), d.h. ohne Stofftransport geht dadurch keine Information verloren. Die Anfangsstoffmengendichte muss in einem Bereich liegen, in dem die Ausbildung eines Grenzschichtverlaufs möglich ist. Die Lage der Grenzfläche wird durch die „Füllung“ bestimmt, und eine Ausrichtung vorzugsweise auf die Mitte des Definitionsraums ist möglich.

Die Berechnung des Drucks  $p_i$  an der Gitterstelle  $i$  erfolgte nach Gleichung (2.46). Die Integration über  $p^s - p$  zur Berechnung der Grenzflächenspannung  $\gamma$  im Bereich  $z_1 - \frac{\Delta z}{2}$  und  $z_2 + \frac{\Delta z}{2}$  wurde ebenfalls mit der Simpson-1/3-Regel durchgeführt.

Berechnungsergebnisse: Um die Ergebnisse der Dichte- und Druckverläufe einordnen zu können, sollen sie mit Ergebnissen aus MD-Simulationen verglichen werden. Es wurde zunächst die einfachste kubische Zustandsgleichung nach van der Waals in reduzierter Form verwendet. Die Anpassung der Breite der Normalverteilung  $\sigma_N$  wurde bei  $T_{LJ}^* = 0,85$  vorgenommen. Dies entspricht einer Temperatur  $T^* = 0,640$ . Der zur Anpassung verwendete Wert von  $\gamma_{LJ}^* = 0,815 \pm 0,02$  entspricht einem in kritischer Konvention reduzierten Wert von  $\gamma^* = 4,082$  und liegt somit um 0,6 % über dem (genaueren) Wert,



der zur Anpassung für die Berechnungen mit der Theorie nach Cahn und Hilliard zugrunde liegen. Der Grund der Verwendung liegt in der zeitlichen Abfolge der durchgeführten Berechnungen.

Zur Beurteilung, wann eine Berechnung als genau genug abgebrochen werden kann, wurde eine Grenze von  $\Delta\mu_1^* = \mu_{\max}^* - \mu_{\min}^* = 10^{-8}$  festgelegt. Wie im folgenden ausgeführt wird, wurde diese Grenze nicht bei allen Berechnungen erreicht. Zur Anpassung

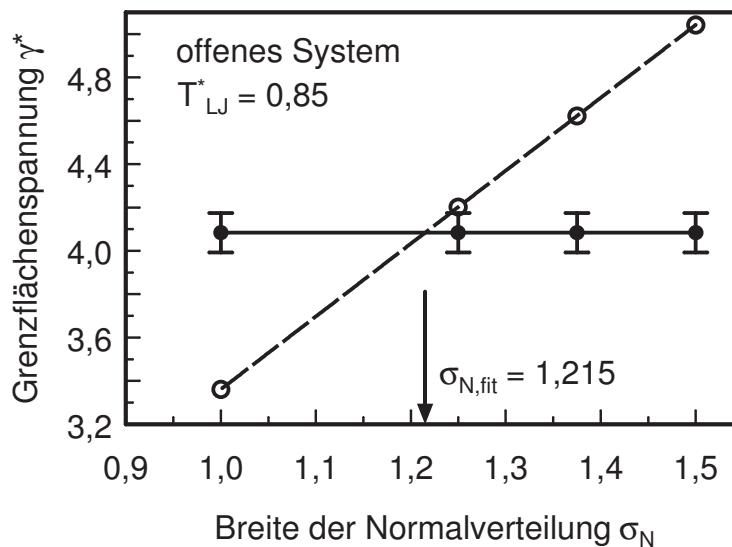


Bild 4.26: Anpassung der Gewichtungsbreite  $\sigma_N$  an die Grenzflächenspannung des LJ-Modellfluids bei  $T_{LJ}^* = 0,85$ , Berechnung mit offenem System. Legende: (—) MD-Simulation mit LJ-Potential; (---) Ansatz nach Morgner mit Zustandsgleichung nach van-der-Waals.

der Gewichtungsbreite  $\sigma_N^*$  wurden Berechnungen mit der Methode des offenen Systems durchgeführt. Es wurden Werte für  $\sigma_N^* = 1 \dots 1,5$  berechnet und daran ein Wert von  $\sigma_N^* = 1,215$  ermittelt (s. Bild 4.26). Die gefittete Gerade ist eine Ursprungsgerade. Dies ist durch den Grenzfall  $\sigma_N^* \rightarrow 0$  im Modell zu erklären. Hier verschwindet der Einfluss der Umgebung eines Ortes im Phasengrenzbereich. Der Dichteverlauf geht in eine Stufenfunktion über, und der Druck entspricht in beiden Phasen dem Dampfdruck des Fluids. Mit der mechanischen Definition der Grenzflächenspannung ergibt sich eine Grenzflächenspannung von Null. Die Genauigkeit der durchgeführten Berechnungen blieb für den Wert von  $\sigma_N^* = 1$  mit  $\Delta\mu^* < 3 \cdot 10^{-5}$  und einer Intervallanzahl von  $N = 201$  oberhalb der gewünschten Genauigkeit.

Mit der so angepassten Gewichtungsbreite wurden für alle drei Temperaturen, für die

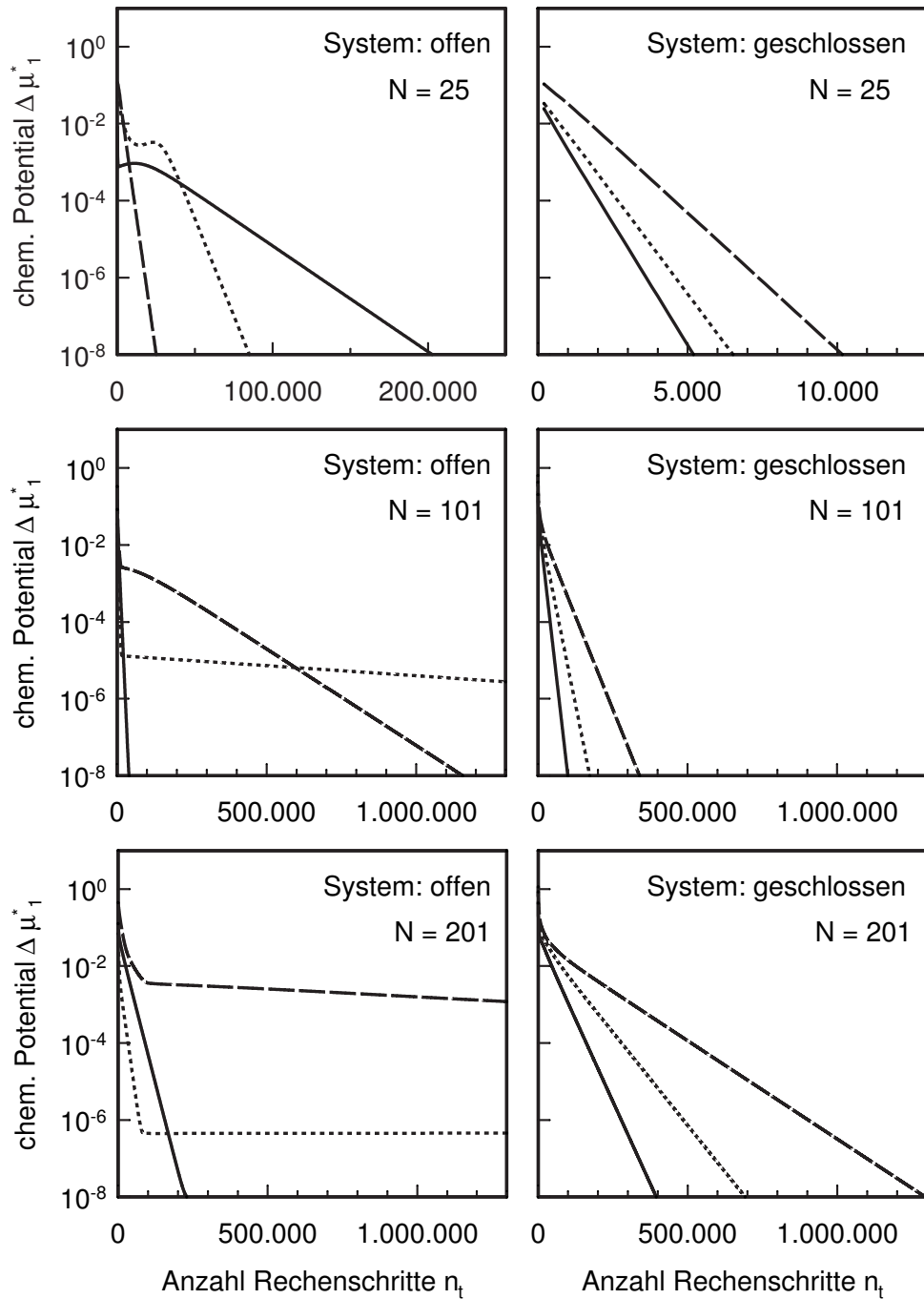


Bild 4.27: Anzahl der Zeitschritte in Abhängigkeit von der Intervallanzahl  $N$ . Zustandsgleichung nach van der Waals, Breite der Normalverteilung  $\sigma_N = 1,215$ ,  $z_1^* = -10$ ,  $z_2^* = 10$ . Legende: (—)  $T_{LJ}^* = 1,1$ ; (.....)  $T_{LJ}^* = 0,85$ ; (---)  $T_{LJ}^* = 0,7$ .

auch molekulardynamische Simulationen vorliegen ( $T_{LJ}^* = 0,7 \dots 0,85 \dots 1,1$ ), mit jeweils 25, 101 und 201 Intervallen zunächst mit offenem System berechnet. Die Systemgrenzen wurden zu  $z_1^* = -10$  und  $z_2^* = 10$  festgelegt. Der Verlauf der Schwankungsbreite des chemischen Potentials  $\Delta\mu_1^*$  in Abhängigkeit der Rechenschritte  $n_t$  ist in Bild 4.27 in der linken Hälfte dargestellt. Mit 25 Intervallen wird bei allen Temperaturen, wenn auch teilweise erst nach Durchlaufen einer "Plateau"-phase, die gewünschte Genauigkeit erreicht. Mit 101 und 201 Intervallen dehnt sich diese Phase teilweise aus und nicht für alle Temperaturen wird bis zur maximal gerechneten Anzahl an Zeitschritten die Genauigkeit von  $10^{-8}$  erreicht. Berechnungen mit anderen kubischen Zustandsgleichungen und der Fundamentalgleichung für das Lennard-Jones Fluid führten mit offenem System zu einer Verschiebung des Grenzschichtbereichs in eine der beiden Kernphasen hinein und somit zu einer unbrauchbaren, weil physikalisch nicht sinnvollen, Lösung. Im geschlossenen System ist eine solche Verschiebung nicht möglich. Um die prinzipiellen Mechanismen zu verstehen, wurden Berechnungen mit geschlossenem System auch für die Zustandsgleichung nach van der Waals durchgeführt. Die Gesamtstoffmengendichte wurde hierbei auf einen Wert gesetzt, der einer Füllung mit einer Hälfte Gasphase und einer Hälfte Flüssigphase entspricht. Die Ergebnisse sind in Bild 4.27 in der rechten Hälfte dargestellt. Bei allen Temperaturen und allen Anzahlen an Intervallen konvergiert die Differenz  $\Delta\mu_1^*$  bei logarithmischer Auftragung mit konstanter Steigung gegen Null. Mit ansteigender Temperatur verkürzt sich die Anzahl der Rechenschritte. Im geschlossenen System ist jedoch ein weiterer Punkt zu beachten. Während im offenen System die Annäherung an den Wert des chemischen Potentials im Gleichgewicht ( $\mu^{*S} = \mu^{*G} = \mu^{*L}$ ) durch den Stoffaustausch mit den homogenen Phasen über die Ränder des Systems gewährleistet ist, kann die Iteration im geschlossenen System auch auf Werte führen, die nicht dem Gleichgewichtswert entsprechen. Zur Beurteilung der Berechnung wird ein weiterer Differenzwert des chemischen Potentials  $\Delta\mu_2^*$  eingeführt, der die Differenz des Mittelwertes  $\bar{\mu}^* = (\sum \mu_i^*)/N$  und des Gleichgewichtswertes  $\mu^{*S}$  angibt ( $\Delta\mu_2^* = |\bar{\mu}^* - \mu^{*S}|$ ). Die Werte für  $\Delta\mu_2^*$  der Berechnungen mit offenem und geschlossenem System sind in Tabelle 4.8 dargestellt. Für das offene System entsprechen alle Werte  $\Delta\mu_1^*$  den Werten von  $\Delta\mu_2^*$ . Die drei Verläufe, deren "Plateau" nur sehr langsam abklingen, weisen Werte auf, die größer als  $10^{-8}$  sind. Für das geschlossene System erreichen nur bei der höchsten Temperatur von  $T_{LJ}^* = 1,1$  die Berechnungen mit 101 und 201 Intervallen die gewünschte Genauigkeit. Bei gleicher Intervallzahl wird  $\Delta\mu_2^*$  zu kleineren Temperaturen hin größer

$T_{LJ}^* \rightarrow$	0,7	0,85	1,1
Intervallanzahl $N \downarrow$	offenes System		
25	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$
101	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$
201	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$
	geschlossenes System		
25	$1 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-4}$
101	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-8}$
201	$4 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-8}$
501	$4 \cdot 10^{-4}$		

Tabelle 4.8: Erzielte Genauigkeiten  $\Delta\mu_2^*$  bei den Berechnungen mit offenem und geschlossenem (Gasphasenanteil: 0,5) System in Abhängigkeit von Temperatur und Intervallanzahl.

und mit steigender Anzahl an Intervallen, bei konstanter Temperatur, kleiner.

Der Einfluss der erzielten Genauigkeiten bezüglich eines konstanten Wertes für das chemische Potential im Phasengrenzbereich auf die berechneten Werte für die Grenzflächenspannung wird in Bild 4.28 deutlich. Die Grenzflächenspannung ist in Abhängigkeit der Anzahl an Intervallen im gewählten Ortsbereich für offenes und geschlossenes System aufgetragen. Die Werte, bei denen am Ende der Berechnung nicht die vorgegebene Genauigkeit  $\Delta\mu_2^* < 10^{-8}$  erreicht wurde, sind in Klammern gesetzt. Durch Variation der Stoffmenge der Berechnungen mit geschlossenem System konnten einige Werte unter die vorgegebene Genauigkeitsgrenze gedrückt werden. Die Sensitivität der Grenzflächenspannung (und damit auch der Tangentialdruckverlauf) besonders bei kleiner Temperatur bezüglich der Genauigkeit des berechneten Verlaufs des chemischen Potentials zeigt, dass eine genaue Berechnung notwendig ist. Der hier verwendete Ansatz nach Gleichung (4.27) in Verbindung mit den oben beschriebenen Lösungswegen (offenes oder geschlossenes System) führt nicht zwingend zur gesuchten Lösung.

Hypothese: Die Umverteilung von Stoffmenge erfolgt nicht zielführend genug. Ein direkter Zusammenhang zwischen den Stoffstromdichten und den Änderungen des chemischen Potentials an allen Orten im System ist jedoch aufgrund des integralen Einflusses der Dichteverteilung und somit wechselseitiger Abhängigkeit nicht bekannt.

Untersuchungen mit anderen kubischen Zustandsgleichungen und der Fundamental-

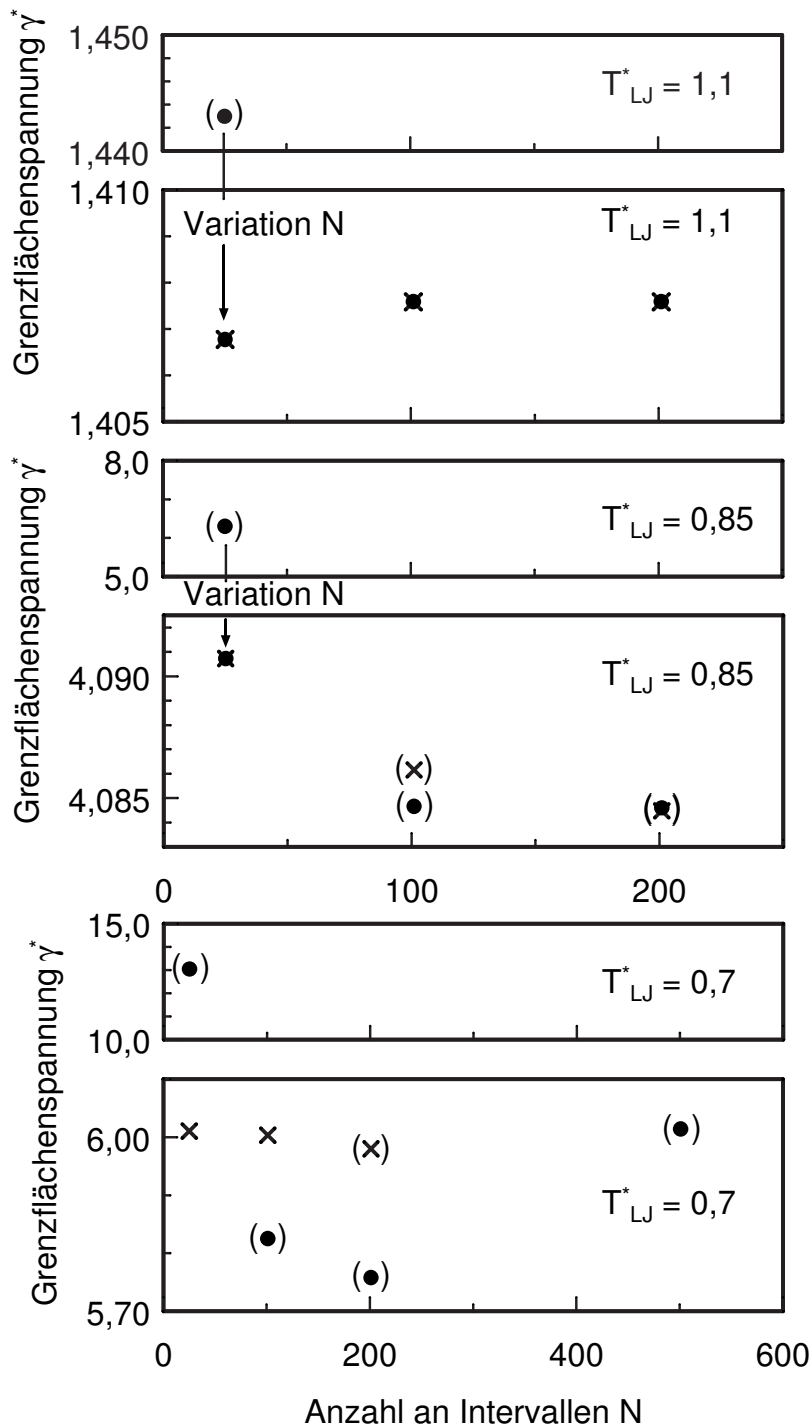


Bild 4.28: Untersuchung der Genauigkeit der Grenzflächenspannungsberechnung in Abhängigkeit von der Intervallanzahl  $N$  - nach Temperatur separiert. Zustandsgleichung nach van der Waals, Breite der Normalverteilung  $\sigma_N = 1,215$ ,  $z_1^* = -10$ ,  $z_2^* = 10$ . Legende: (●) geschlossenes System; (⊗) offenes System. Marker in Klammern:  $\Delta\mu_2^* > 10^{-8}$ .

gleichung nach Mecke führten zu keinem brauchbaren Ergebnis. Bei Verwendung des offenen Systems verschob sich der Dichteverlauf zu einer Seite (der Berechnungsraum läuft "voll" bzw. "leer"). Dies wird auch nicht durch sehr kleine Werte von  $\Delta t$  verhindert. Im geschlossenen System werden große Ungenauigkeiten bezüglich  $\Delta\mu_2^*$  berechnet, die auch durch eine Variation der Gesamtstoffmengenichte nicht verbessert werden können.

**Methode 2** Ein zweiter untersuchter Ansatz, um eine Lösung für einen konstanten Verlauf des chemischen Potentials zu erhalten, sah vor, statt des (empirischen) Ansatzes nach Gleichung (4.27) und einer (impliziten) Massenbilanz nach Gleichung (4.32) (Methode 1) die vollständigen Bilanzgleichungen (Impuls- und Energiebilanz) zu verwenden. Die Gleichungen ergeben sich wie folgt (instationär und eindimensional analog zum stationären Fall aus den Gleichungen (2.97), (2.101) und (2.115):

Massenbilanz:

$$\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} + \frac{\partial \dot{n}_z}{\partial z} = 0 \quad (4.37)$$

Impulsbilanz:

$$\frac{\partial \dot{n}_z}{\partial t} = \frac{\dot{n}_z^2}{\tilde{\rho}^2} \cdot \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial z} - \frac{1}{M} \frac{\partial p_N}{\partial z} \quad (4.38)$$

Energiebilanz: Da die Gleichungen für den instationären Fall hier nur als Hilfsmittel zur Berechnung des stationären Gleichgewichtsfalls benutzt werden, kann die Wärmeleitung vernachlässigt werden. Die Wärmeleitfähigkeit wurde auf den fiktiven Wert Null gesetzt, die Temperatur behält überall ihren Anfangswert  $T_0$ . Ersetzen der Geschwindigkeit  $w$  durch Dichte und Stoffstrom ( $w = \frac{\dot{n}_z}{\tilde{\rho}}$ ) liefert

$$\tilde{\rho} \cdot \frac{\partial \tilde{u}}{\partial t} + \dot{n}_z \cdot \frac{\partial \tilde{u}}{\partial z} = -p_N \cdot \frac{\frac{\partial \dot{n}_z}{\partial z} \cdot \tilde{\rho} - \dot{n}_z \cdot \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial z}}{\tilde{\rho}^2} \quad (4.39)$$

Gleichung (4.39) nach der Normalkomponente des Drucks  $p_N$  aufgelöst und in Gleichung (4.38) eingesetzt ergibt

$$\frac{\partial \dot{n}_z}{\partial t} = \frac{\dot{n}_z^2}{\tilde{\rho}^2} \cdot \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial z} - \frac{1}{M} \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\tilde{\rho} \cdot \frac{\partial \tilde{u}}{\partial t} + \dot{n}_z \cdot \frac{\partial \tilde{u}}{\partial z}}{\frac{\dot{n}_z}{\tilde{\rho}^2} \cdot \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial z} - \frac{1}{\tilde{\rho}} \cdot \frac{\partial \dot{n}_z}{\partial z}} \right) \quad (4.40)$$

Das Resultat ist somit die Massenbilanz und ein Ausdruck für die zeitliche Änderung der Stoffströme.

Der Berechnungsablauf wurde wie folgt durchgeführt:

1. Vorgabe eines Dichteverlaufs zum Zeitpunkt  $t_0$ .
2. Berechnung der Verläufe von innerer Energie und chemischem Potential nach Mor-gner zum Zeitpunkt  $t_0$ .
3. Schätzung der Stoffströme nach herkömmlichem phänomenologischem Ansatz nach Gleichung (4.27) und Berechnung von neuer Dichteverteilung nach einem (nullten) Zeitschritt.
4. Berechnung der Verläufe von innerer Energie und chemischem Potential nach Mor-gner zum Zeitpunkt  $t_1$ .
5. Berechnung der ersten Ableitung der inneren Energie nach der Zeit zum Zeitpunkt  $t_0$  (Differenzenbildung).
6. Berechnung der ersten Ableitung der Stoffströme nach der Zeit mit Gleichung (4.40).
7. Berechnung der neuen Stoffströme zum Zeitpunkt  $t_1$ .
8. Berechnung des ersten Zeitschritts von  $t_1$  nach  $t_2$  usw.

Die Stoffmengen-dichte im System variiert hier. Es handelt sich um ein offenes System. Um die Gleichungen zu erfüllen, ist auch kein Einfluss auf die Gesamtstoffmengen-dichte möglich. Auch diese Methode führte nicht zu einem konstanten Verlauf des chemischen Potentials.

**Methode 3** Die dritte untersuchte Methode zur Berechnung der gesuchten Gleichgewichtsverläufe lässt alle physikalischen Kenntnisse einer Phasengrenzschicht außer Acht. Mit einer gezielten Variation der Dichte in den Intervallen bezüglich des chemischen Potentials wird versucht, die Konstanz des chemischen Potentials zu erreichen. Wie auch bei den beiden anderen Methoden wird ein willkürlicher Verlauf in der Form nach Gleichung (4.26) vorgegeben. Nach der Berechnung des Verlaufs des chemischen Potentials wird das Intervall ermittelt, welches die maximale Abweichung vom Gleichgewichtswert  $\Delta\mu_{i,\max}^*$  aufweist. Die Dichte in diesem Intervall wird anschließend durch Intervallschachtelung solange variiert, bis der Gleichgewichtswert der Kernphasen bis auf eine Genauigkeit von  $\Delta\mu_i^* < 10^{-12}$  erreicht ist, die deutlich unter der für alle Intervalle angestrebten Genauigkeit von  $\Delta\mu^* = 10^{-8}$  liegt. Anschließend wird erneut das aufgrund der Dichteänderung

in Intervall  $i, max$  auch in allen anderen Intervallen veränderte chemische Potential berechnet. Diese Prozedur wird iterativ fortgeführt. Wie die durchgeführten Berechnungen zeigen, führt auch diese Methode nicht zwingend zum Ziel. Für die Zustandsgleichung nach van der Waals konnte jedoch eine Anpassung des Modellparameters  $\sigma_N$  und eine Berechnung der beiden anderen Temperaturen durchgeführt werden. Die erzielte Genauigkeit für den Wert der Grenzflächenspannung lag dabei deutlich über der mit Methode 1 erzielten Genauigkeiten und über der der zur Anpassung verwendeten Simulationswerte. Damit mit der Minimierung des jeweiligen  $\Delta\mu_{i,max}^*$  eine sukzessive Verringerung von  $\Delta\mu^*$  einhergeht, darf die Veränderung der Dichte im Intervall  $i, max$  keine gleich große oder größere Änderung im chemischen Potential der Nachbarintervalle hervorrufen. Wenn dies dennoch passiert, "läuft" sich die Berechnung "fest". Bei einigen berechneten Fällen konnte durch leichte Veränderung der Startdichteverteilung diese Situation vermieden werden, in anderen Fällen musste durch Erhöhung der Intervallzahl eine etwas längere Berechnungszeit pro Iterationsschritt in Kauf genommen werden, die Berechnung konnte dann aber mit gewünschter Genauigkeit beendet werden.

Für die Genauigkeit der berechneten Verläufe (Dichte, Tangentialkomponente des Druckes) wird der Wert für die Grenzflächenspannung als Maß herangezogen. Zwei Größen beeinflussen bei der Berechnung die Genauigkeit des Ergebnisses. Die endliche Intervallbreite bewirkt mit der Simpson-Integration einen Fehler, und die endliche Begrenzung des Phasengrenzbereichs führt durch die Abweichung der Randintervallgrößen von den Kernphasenwerten zu einem weiteren Fehler. Diesen Fehlern wurde bei den Berechnungen durch Erhöhung des Ortsbereichs, also der Wahl von  $z_1^*$  und  $z_2^*$  und Verringerung der Intervallbreite Rechnung getragen und so eine Fehlerabschätzung vorgenommen.

Die Anpassung von  $\sigma_N$  erfolgte wiederum an dem aus der Simulation gewonnenen Wert von  $\gamma^* = 4,057 \pm 0,007$ . Es wurden Werte für  $\sigma_N^*$  von 1, 1,215 (der mit Methode 1 an einen 0,6 % höheren Wert angepassten Verteilungsbreite) und 1,5 berechnet und daraus ein Wert von  $\sigma_N^* = 1,2068$  ermittelt (s. Bild 4.29). Die Genauigkeit der durchgeführten Berechnungen zeigt sich auch am y-Achsenabschnitt der gefitteten (Ursprungs-) Geraden von ca.  $4 \cdot 10^{-5}$ .

Die Ergebnisse der Berechnungen wurden für alle drei Temperaturen, für die auch molekulardynamische Simulationen vorliegen ( $T_{LJ}^* = 0,7 \dots 0,85 \dots 1,1$ ) mit  $\sigma_N^* = 1,2068$  durchgeführt. Zur Ermittlung des notwendigen Wertes  $\Delta\mu^*$  wurde  $\gamma^*$  über  $\Delta\mu^*$  aufgetragen und bei asymptotischen Einlaufen die Berechnung abgebrochen. Bei allen Be-



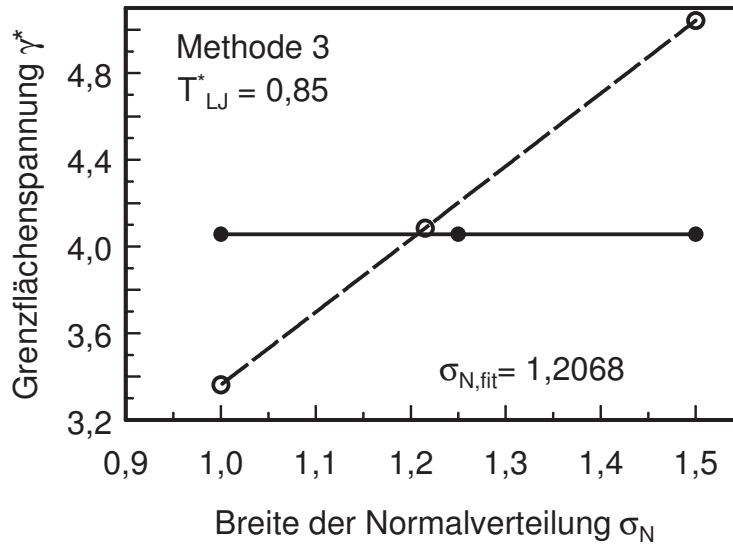


Bild 4.29: Anpassung der Gewichtungsbreite  $\sigma_N$  an die Grenzflächenspannung des LJ-Modellfluids bei  $T_{LJ}^* = 0,85$ , Berechnung nach Methode 3. Legende: (—) Bezugswert aus MD-Simulation mit LJ-Potential; (---) Ansatz nach Mörner mit Zustandsgleichung nach van der Waals.

rechnungen zeigte sich ein Wert von  $\Delta\mu^* = 10^{-7}$  als ausreichend für die abgeschätzten Genauigkeiten. Zur Fehlerabschätzung wurden die Intervallbreiten verkleinert, der Ortsbereich vergrößert und die Differenz zum genauesten Wert aufgetragen. Hierdurch wurde eine Abschätzung des Fehlers dieses Wertes durch Extrapolation möglich.

Da alle thermodynamischen Funktionen analytisch berechenbar sind, liegt die Fehlerquelle bei ausreichend großem Ortsbereich  $z_2^* - z_1^*$  alleine in den Integrationen mit der Simpsonregel zur Berechnung der gewichteten Dichte  $\bar{\rho}$  für den Druck  $p$  und der Berechnung der Grenzflächenspannung  $\gamma$  selbst. Für die Integration zur Berechnung von  $\gamma$  wurde eine Fehlerrechnung durchgeführt. Mit der Kenntnis eines maximalen Wertes für die 4. Ableitung des Integranden ( $p^S - p$ ) im Integrationsbereich  $M_4$  lässt sich ein maximaler Fehler von

$$\Delta\gamma_{\max} = \frac{(z_2 - z_1 + \Delta z)}{180} \Delta z^4 \cdot M_4 \quad (4.41)$$

angeben [6]. In Bild 4.30 ist beispielhaft für die Temperatur  $T_{LJ}^* = 1,1$  der Einfluss des gewählten Ortsbereichs  $z_2^* - z_1^*$  und der Intervallbreite  $\Delta z^*$  auf den Fehler dargestellt. In der linken Hälfte sind bei konstanter Intervallbreite  $\Delta z^* = 0,1$  die berechneten Werte für die Grenzflächenspannung und die aus der Differenz zum letzten Wert ( $z_2^* - z_1^* = 50$ ,

## 4 Ergebnisse

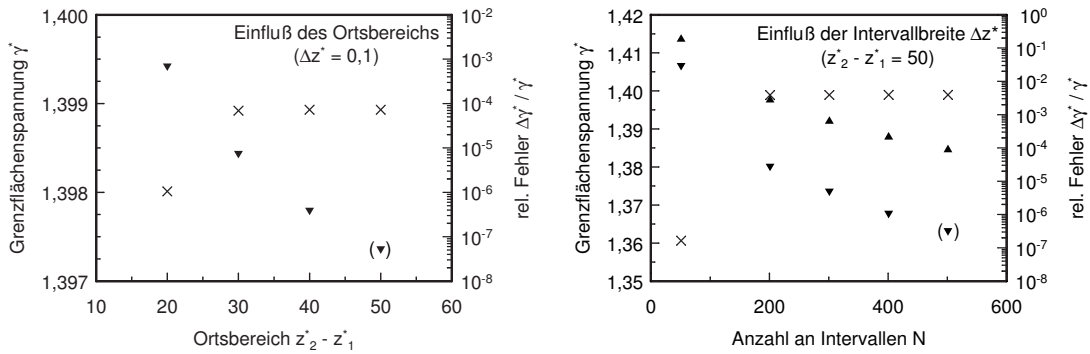


Bild 4.30: Fehlerbetrachtung des Wertes für die Grenzflächenspannung bei  $T_{LJ}^* = 1,1$  mit dem Ansatz nach Morgner und der Zustandsgleichung nach van der Waals. Berechnung nach Methode 3. Legende: (x) Grenzflächenspannung; (v) relativer Fehler zu letztem Wert in der Reihe; (▲) relativer Fehler durch Fehlerberechnung nach Gleichung (4.41); geschätzte Werte in Klammern.

$N = 501$ ) gebildeten relativen Fehler über dem Ortsbereich aufgetragen. Solange die Größenordnung des Fehlers deutlich über der des Bezugswertes liegt, ist dies unproblematisch. Bei Annäherung an den Bezugswert tritt durch den Fehler des Bezugswertes wiederum ein Fehler auf. Durch nicht zu dicht liegende Werte kann der Fehler des Bezugswertes unter Annahme einer systematischen Abweichung aller berechneten Werte abgeschätzt werden. Es ergibt sich eine relative Unsicherheit des Bezugswertes von  $5 \cdot 10^{-8}$ . In der rechten Hälfte sind bei konstantem Ortsbereich von  $z_2^* - z_1^* = 50$  die berechneten Werte für die Grenzflächenspannung, die aus der Differenz zum letzten Wert ( $N = 501$ , wie in der linken Hälfte) gebildeten relativen Fehler und die aus Gleichung (4.41) berechneten relativen Fehler über der Intervallzahl aufgetragen. Erneut wird ein relativer Fehler für den Bezugswert abgeschätzt. Der Wert von  $3 \cdot 10^{-7}$  addiert sich mit dem anderen abgeschätzten Wert zu  $4 \cdot 10^{-7}$ . Auffallend ist die deutliche und zu kleineren Intervallabständen steigende Überschätzung des Fehlers durch Gleichung (4.41). Für den Bezugswert liegt die Angabe des Fehlers um 3 Größenordnungen über dem durch die Reihe abgeschätzten Fehler und ist somit praktisch unbrauchbar. Zur Abschätzung der Ungenauigkeit eines berechneten Wertes ist die Durchführung einer Reihe von Berechnungen unumgänglich. Tabelle 4.9 zeigt die berechneten Werte für die Grenzflächenspannung und die abgeschätzten relativen Fehler für alle drei berechneten Temperaturen, sowie die gewählten Ortsbereiche und die Anzahl an Intervallen. Mit steigender Temperatur ist aufgrund des ausgedehnteren Phasengrenzbereichs ein größerer Ortsbereich

Temperatur $T_{LJ}^*$	Grenzflächenspannung $\gamma^*$	relativer Fehler	$z_2 - z_1$	$N$
0,7	5,94867	$2 \cdot 10^{-5}$	20	801
0,85	4,05698772	$2 \cdot 10^{-8}$	40	801
1,1	1,3989304	$4 \cdot 10^{-7}$	50	501

Tabelle 4.9: Grenzflächenspannungen berechnet mit dem Ansatz nach Morgner und der Zustandsgleichung nach van der Waals mit  $\sigma_N = 1,2068$ .

zu wählen. Trotz kleinerer Intervallanzahl lässt sich bei der größten Temperatur eine höhere Genauigkeit bezüglich der Grenzflächenspannung erreichen. Dies ist durch den Verlauf des Integranden zur Berechnung der Grenzflächenspannung in Gleichung (2.78), des Drucks  $p$ , zu erklären. Der Wert des Minimums und damit die Steigungen sind zu tieferen Temperaturen hin größer (s. a. Druckverläufe in Bild 4.32), wodurch eine bessere Auflösung des Bereichs notwendig wird.

Zusammenfassend erweist sich Methode 3 somit als leistungsfähiger, um für die Zustandsgleichung nach van der Waals den Verlauf der Dichte für verschiedenen Temperaturen zu bestimmen. Berechnungen mit den anderen kubischen Gleichungen konnten jedoch auch mit Methode 3 nicht zu einer annähernd brauchbaren Genauigkeit gebracht werden. Auch hier verschieben sich die Dichteverläufe zu den Kernphasen hin.

**Eigene Herleitung für das chemische Potential** Da drei verschiedene numerische Lösungsversuche von Gleichung (2.62) nicht zum Ziel führten, wurde mit Gleichung (2.58) eine eigene Herleitung für das chemische Potential entwickelt. Die originale Gleichung geht durch eine Vereinfachung aus der neu entwickelten Beziehung hervor (s. Abschnitt 2.3). Zur Lösung von Gleichung (2.58) wurde erneut Methode 3 verwendet. Mit der neuen Beziehung für das chemische Potential lassen sich für alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten kubischen Zustandsgleichungen Lösungen für den Verlauf der Dichte als Funktion des Ortes berechnen. Die Anpassung der Verteilungsbreite  $\sigma_N$  an den aus der Simulation gewonnenen Wert von  $\gamma^* = 4,057 \pm 0,007$  wurde in o.b. Weise durchgeführt, die Werte für die verschiedenen Zustandsgleichungen zeigt Tabelle 4.10.

Um zunächst die Auswirkungen der unterschiedlichen Formulierungen für das chemische Potential des Ansatzes nach Morgner zu demonstrieren, sind in Bild 4.31 für die Zustandsgleichung nach van der Waals die Abweichungen der berechneten Werte für die Grenzflächenspannung von denen des Lennard-Jones Modellfluids aus den MD-

Zustandsgleichung	$\sigma_N^*$
van der Waals	1,3141
Redlich-Kwong	0,50298
Peng-Robinson	0,53534
Soave	0,58829

Tabelle 4.10: Parameter  $\sigma_N^*$  des Ansatzes nach Morgner mit neuer Herleitung für das chemische Potential für verschiedene Zustandsgleichungen. Anpassung an den Simulationswert für die Grenzflächenspannung des LJ-Modellfluids bei  $T_{LJ}^* = 0,85$ .

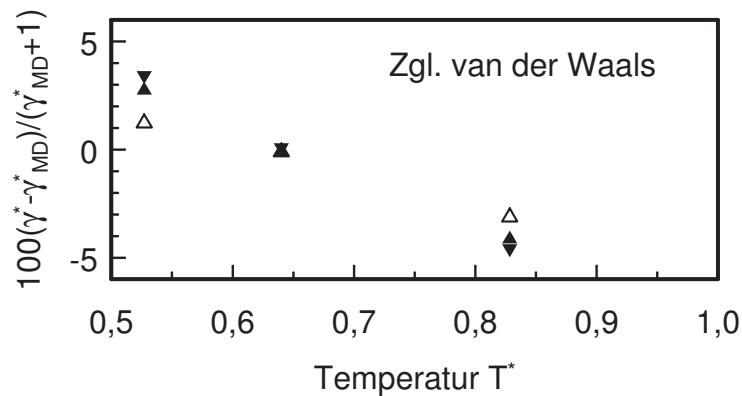


Bild 4.31: Abweichungen der berechneten Grenzflächenspannungen von den MD-Simulationswerten. Legende: Zustandsgleichung nach van der Waals mit Ansatz nach Morgner ( $\blacktriangle$ ) original; ( $\triangle$ ) eigene Ableitung; ( $\blacktriangledown$ ) Ansatz nach Cahn und Hilliard.

Simulationen über der Temperatur aufgetragen. Zusätzlich sind hier auch die Ergebnisse des konkurrierenden Ansatzes nach Cahn und Hilliard dargestellt. Bei der Anpassung der Modellparameter  $\sigma_N$  bzw.  $\kappa$  im mittleren Temperaturbereich werden die Werte der kleineren Temperatur zu groß wiedergegeben, die Werte der größeren Temperatur hingegen zu klein. Das Bild zeigt, dass mit der originalen Formulierung für das chemische Potential der Ansatz nach Morgner bezüglich des Parameters Grenzflächenspannung um ca. 0,5 % näher an den Simulationswerten liegt als der verkürzte Ansatz nach Cahn und Hilliard. Eine weitere Annäherung um 2 bzw. 1,5 % ergibt die Berechnung mit der neuen Formulierung des chemischen Potentials des Ansatzes nach Morgner.

Ebenfalls mit der Zustandsgleichung nach van der Waals berechnet, sind die Verläufe

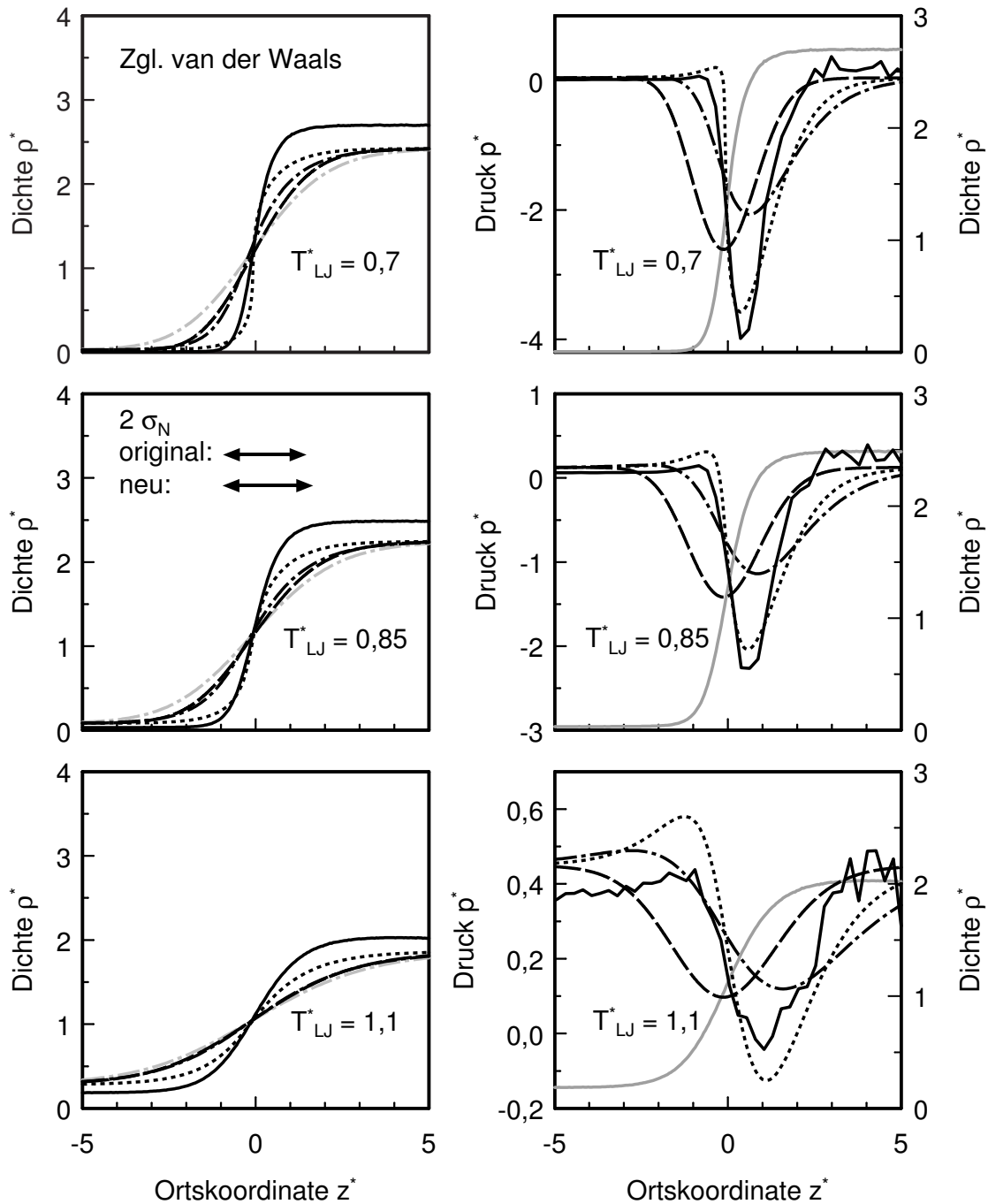


Bild 4.32: Vergleich der Dichte- und Tangentialdruckverläufe von MD-Simulation und Berechnungen mit der Zustandsgleichung nach van der Waals bei Temperaturen  $T_{LJ}^*$  von 0,7, 0,85 und 1,1. Legende: (—) MD-Simulation; Ansatz nach Morgner (-----) original; (---) neue Herleitung (grau: gewichtete Dichte  $\bar{\rho}^*$ ); (---) verkürzter Ansatz Cahn und Hilliard; (—) (grau) Dichteverlauf MD-Simulation zur Orientierung.

von Dichte und Tangentialdruck bei drei Temperaturen für die zwei Formulierungen des Ansatzes nach Morgner und dem verkürzten Ansatz nach Cahn und Hilliard im Vergleich zu den Ergebnissen der Simulation dargestellt.

Der originale Morgnersche Ansatz liefert wesentlich kleinere Grenzschichtausdehnungen, als die neue Herleitung und der Ansatz nach Cahn und Hilliard. Im Vergleich zu den MD-Simulationen gibt der originale Ansatz nach Morgner den Verlauf am besten wieder, die Verengung des Phasengrenzbereichs bei abnehmender Temperatur ist jedoch stärker als es die Simulation berechnet. Die gute Übereinstimmung muss jedoch als Zufallsergebnis gewertet werden. Sowohl der Ansatz nach Cahn und Hilliard als auch die Herleitung für den Ansatz nach Morgner beschreiben mit der Gleichung nach van der Waals den Phasengrenzbereich wesentlich größer als die Simulation. Bei den Berechnungen mit Zustandsgleichungen, die die kalorischen Größen und die Siededichten wesentlich besser wiedergeben, wird die Ausdehnung der Phasengrenze dann kleiner und in guter Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen berechnet. Auch die Berechnungen mit dem originalen Ansatz nach Morgner und den höherwertigen kubischen Gleichungen, die sich wie o.b. nicht genau genug berechnen ließen, weisen in erster Abschätzung dann einen wesentlich kleineren Grenzschichtbereich auf als die Simulationsergebnisse. Der Verlauf mit der neuen Herleitung des Ansatzes nach Morgner gibt den Dichteverlauf bei größter Temperatur fast identisch wie die Cahn-Hilliardsche Lösung wieder, mit abnehmender Temperatur wird der Phasengrenzbereich etwas kleiner berechnet.

Zusätzlich zur tatsächlichen Dichte ist für den Morgnerschen Ansatz mit neuer Herleitung für das chemische Potential die gewichtete Dichte  $\bar{\rho}$  eingezeichnet. Durch  $\bar{\rho}$  wird der Einflussbereich der "Nachbarteilchen" deutlich. Der Parameter  $\sigma_N$ , in dessen Einflussbereich in beide Richtungen, also auf einer Länge von  $2\sigma_N$  etwa 68 % des Gewichtungsintegrals fallen ( $4\sigma_N$ : 95 %), ist im Modell temperaturunabhängig gewählt und wirkt sich bei unterschiedlichen Temperaturen, also unterschiedlicher Ausdehnung des Phasengrenzbereichs entsprechend unterschiedlich aus. Bei kleinen Temperaturen und enger Phasengrenze ist die Abweichung  $\bar{\rho}$  von  $\tilde{\rho}$  groß.  $2\sigma_N$  erstreckt sich über fast den gesamten Bereich der Phasengrenze; ein Teilchen (trotz der im Modell als kontinuierlich betrachteten Phase soll hier dieses Bild zur Anschauung gewählt werden) in der Mitte der Grenzschicht wechselwirkt mit Teilchen in beiden Kernphasen. Bei großer Temperatur in Annäherung an den kritischen Punkt wird der Phasengrenzbereich breiter und die Abweichung  $\bar{\rho}$  von  $\tilde{\rho}$  kleiner.  $2\sigma_N$  decken nur noch einen Teil der Phasengrenze ab

und ein Teilchen wechselwirkt nur noch sehr schwach über den gesamten Bereich der Grenzschicht mit anderen Teilchen.

In der rechten Hälfte von Bild 4.32 sind die Verläufe der Tangentialkomponente des Drucks  $p_T$  dargestellt. Bei Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Ergebnissen des Morgnerschen Ansatzes (originale und neue Form) wird die Übereinstimmung der Lage des Minimums im Verlauf deutlich. Bei beiden ist bei allen betrachteten Temperaturen das Minimum deutlich in Richtung flüssiger Phase verschoben. Der weitere Phasengrenzbereich mit der neuen Herleitung für das chemische Potential liefert als Folge zu den Kernphasen hin breiter auslaufende Druckverläufe und führt durch die Anpassung des Integrals der Kurve (Grenzflächenspannung) zu einer kleineren Wiedergabe des Minimums als die Simulation. Die sehr gute Übereinstimmung des Wertes für das Minimum mit der neuen Herleitung für das chemische Potential ist durch die zufällige Übereinstimmung der Ausdehnung des Phasengrenzbereichs bestimmt. Die Ergebnisse mit dem Ansatz nach Cahn und Hilliard sind für den verkürzten Ansatz dargestellt. Für die mittige Positionierung des Minimums ist durch die Hinzunahme von  $\kappa_1$  nur eine bedingte Anpassungsmöglichkeit gegeben (s. Abschnitt 4.3.1). Die Darstellung erfolgte in erster Linie zur Demonstration des übereinstimmenden Verlaufs der Dichte im Vergleich zu der neuen Herleitung des Morgnerschen Ansatzes.

Zur Abschätzung des Einflusses der Zustandsgleichung sind die Ergebnisse der Berechnungen mit den weiterentwickelten kubischen Gleichungen und der Fundamentalgleichung für das Lennard-Jones Fluid, kombiniert mit der neuen Ableitung des chemischen Potentials des Ansatzes nach Morgner, in den Bildern 4.33, 4.34 und 4.35 dargestellt. Die Berechnungen mit den kubischen Gleichungen wurden für einen Ortsbereich von  $z_1^* = -10$  bis  $z_2^* = 10$  mit 401 Intervallen durchgeführt. Die Werte für die Grenzflächenspannungen in Bild 4.33 zeigen für die Gleichungen nach Peng-Robinson und Soave eine weitere Verbesserung zur Beschreibung der Simulationsergebnisse im Vergleich zur einfachen Gleichung nach van der Waals. Für alle drei Gleichungen wird im Vergleich zum Ansatz nach Cahn und Hilliard die Abweichung zur Simulation verbessert. Die Gleichung nach Redlich-Kwong liefert im Unterschied zum Ergebnis des Ansatzes nach Cahn und Hilliard größere Abweichungen als die Ausgangsgleichung nach van der Waals. Zur Erklärung dieses Sachverhalts sind die Bilder 4.11 bis 4.14 in Abschnitt 4.2 hilfreich. Die Abweichungen der Siededichten von der Fundamentalgleichung sind bei allen drei Gleichungen ungefähr gleich, während bei Dampfdruck und Verdampfungsenthalpie mit der

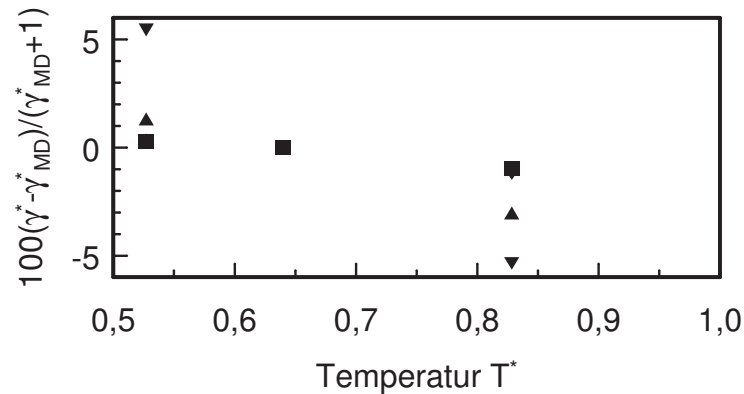


Bild 4.33: Abweichungen der berechneten Grenzflächenspannungen von den MD-Simulationen. Legende: Ansatz nach Morgner (eigene Ableitung) mit den Zustandsgleichungen nach (▲) van der Waals; (▼) Redlich-Kwong; (■) Peng-Robinson; (◆) Soave.

Gleichung nach Redlich-Kwong größere Abweichungen zu beobachten sind. Der tatsächliche Verlauf der kalorischen Größen im meta- und instabilen Gebiet des Lennard-Jones Fluid ist nicht bekannt, die Verläufe von innerer Energie und Entropie und somit der freien Energie werden von der Gleichung nach Redlich-Kwong jedoch deutlich verschieden zu den beiden anderen kubischen Gleichungen und der Fundamentalgleichung nach Mecke beschrieben (Bild 4.14). Dies ist offensichtlich ausschlaggebend für die Berechnung der Grenzflächenspannung.

Für die Fundamentalgleichung nach Mecke wurden erste Berechnungen mit einem Ortsintervall  $z_1^* = -5$  bis  $z_2^* = 5$  mit 101 Intervallen durchgeführt. Die Ergebnisse bezüglich der Grenzflächenspannung sind für einen quantitativen Vergleich in Bild 4.33 nicht genau genug, sollen aber für einen ersten Vergleich der Verläufe von Dichte und Tangentialdruck in den Bildern 4.34 und 4.35 herangezogen werden.

In Bild 4.34 ist der Verlauf der Dichte sowie der reduzierten Dichte dargestellt. Die Verläufe zeigen eine sehr ähnliche Beschreibung der Ausdehnung des Phasengrenzbereichs wie die des Ansatzes nach Cahn und Hilliard in den Bildern 4.18 und 4.20. Bezüglich des qualitativen Abweichens von der Simulation (reduzierte Dichte) beschreiben alle höherwertigen kubischen Gleichungen den Verlauf der Simulation bei allen Temperaturen in erster Näherung gut. Tendenziell wird mit zunehmender Temperatur der Phasengrenzbereich kleiner wiedergegeben im Vergleich zur Simulation. Die Zustandsgleichung nach Mecke weist im flüssigseitigen Bereich einen deutlich schwächeren An-



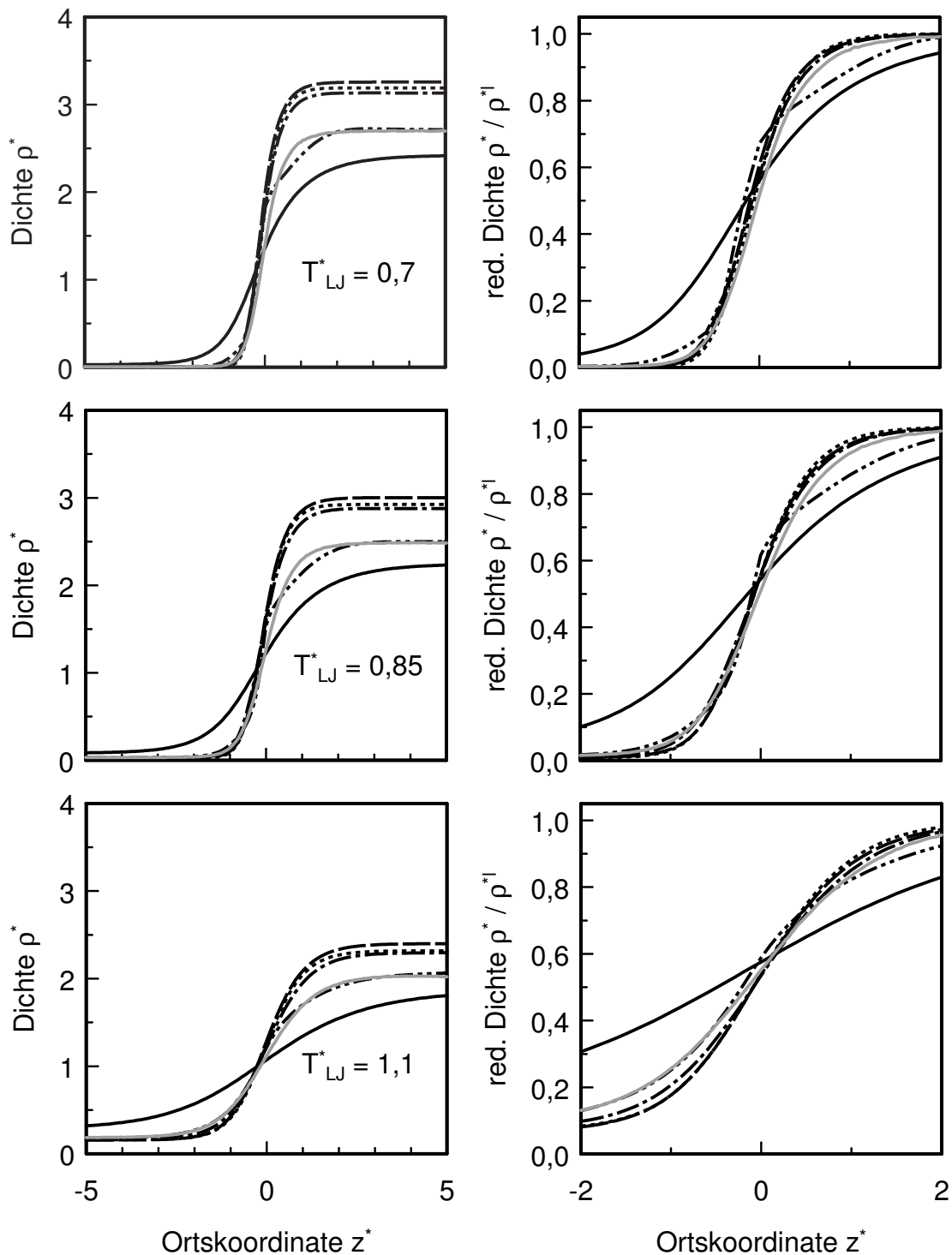


Bild 4.34: Vergleich des Verlaufs der Dichte mit dem Ansatz nach Morgner (eigene Herleitung) bei Temperaturen  $T_{LJ}^*$  von 0,7, 0,85 und 1,1. Legende: (—) (grau) MD-Simulation Lennard-Jones Fluid; Zustandsgleichung nach (—) van der Waals; (-----) Redlich-Kwong; (- - -) Peng-Robinson; (- - -) Soave; (· · · ·) Fundamentalgleichung nach Mecke.

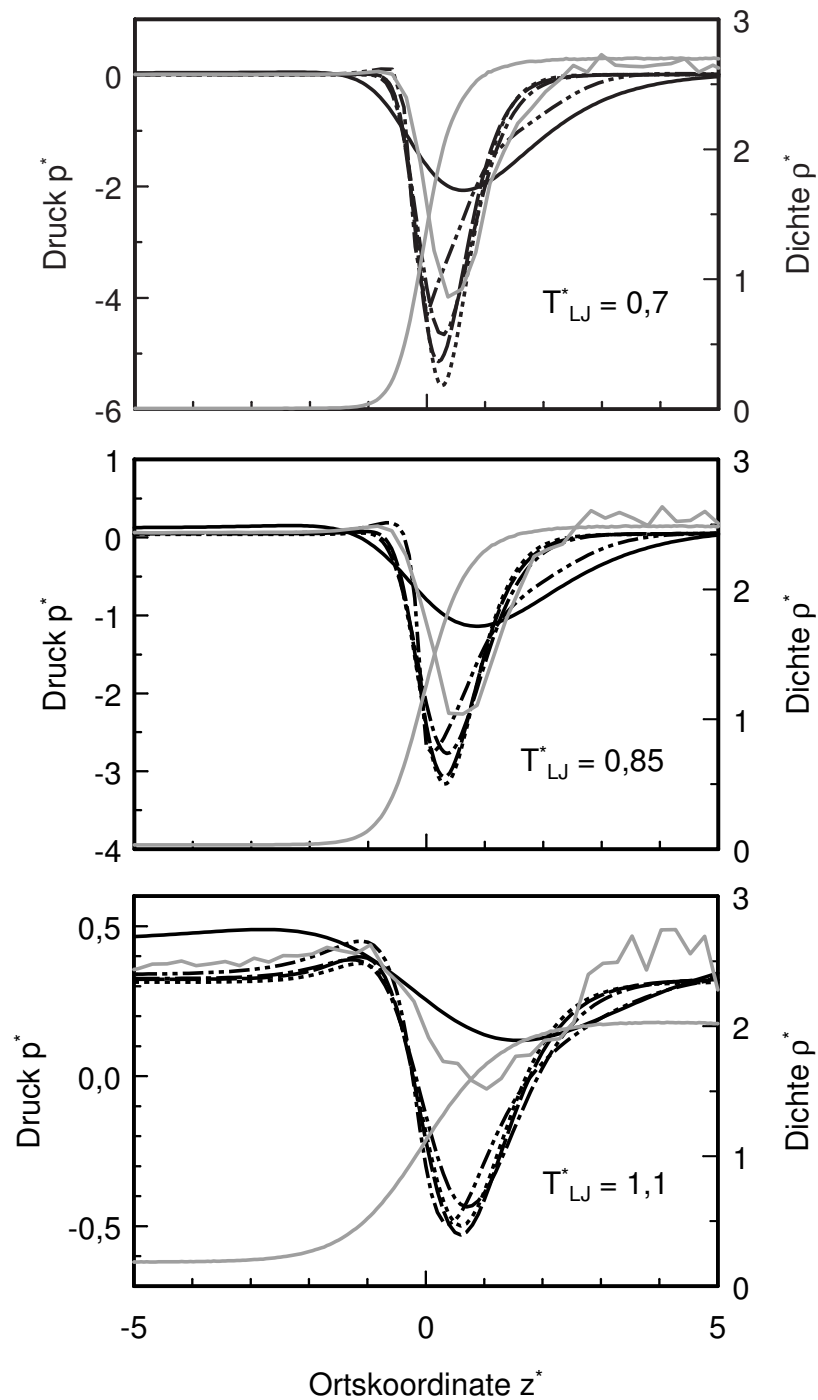


Bild 4.35: Vergleich des Verlaufs des Tangentialdrucks mit dem Ansatz nach Morgner (eigene Herleitung) bei Temperaturen  $T_{LJ}^*$  von 0,7, 0,85 und 1,1. Legende: (—) (grau) MD-Simulation Lennard-Jones Fluid; Zustandsgleichung nach (—) van der Waals; (-----) Redlich-Kwong; (- - -) Peng-Robinson; (· · ·) Soave; (- - - -) Fundamentalgleichung nach Mecke.

stieg zum Wert der Kernphasendichte auf. Die Gleichung nach van der Waals beschreibt den Phasengrenzbereich wie auch mit Verwendung des Ansatzes nach Cahn und Hilliard deutlich zu groß.

Die berechneten Tangentialdruckverläufe sind in Bild 4.35 dargestellt. Im Gegensatz zu den Ergebnissen des Ansatzes nach Cahn und Hilliard wird die von der Simulation beschriebene flüssigseitige Verschiebung des Minimums vom Ansatz nach Morgner wiedergegeben. Die Simulationsergebnisse für die drei berechneten Temperaturen passen sich in Abhängigkeit von Lage und Größe des Minimums in die Ergebnisse der kubischen Gleichungen ein. Die drei weiterentwickelten kubischen Gleichungen weisen einen größeren Wert für das Minimum auf als die Simulation, der etwas gasseitiger liegt. Die Gleichung nach van der Waals liefert kleinere Minima die flüssigseitiger liegen. Bei Verwendung der Gleichung nach Mecke ist die Lage des Minimums gasseitiger, als es die Simulation beschreibt und die temperaturabhängige Vertiefung und Abweichung des Wertes für das Minimum zu größeren Temperaturen hin stärker.

## 4.4 Stationäres Nichtgleichgewicht

### 4.4.1 Lösung der Bilanzgleichungen

Die Bilanzgleichungen für Masse (2.122), Impuls (2.123) und Energie (2.124) aus Abschnitt 2.5 sowie Gleichung (2.125), die die Beschreibung der Inhomogenität einer Phase nach der Theorie von Cahn und Hilliard beiträgt, liefern ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen für die Variablen Dichte  $\tilde{\rho}^*$ , Normaldruck  $p_N^*$ , Temperatur  $T^*$  und Stoffstromdichte  $\dot{n}_z^*$  in Bezug auf die Ortskoordinate  $z^*$ . Die Differentialgleichungen für Dichte und Temperatur sind zweiter Ordnung und können durch Einführung der ersten Ableitung als neue unabhängige Variable auf ein System von Differentialgleichungen erster Ordnung reduziert werden. Zusätzlich wird zur Festlegung der Gesamtstoffmengen im Definitionsbereich zwischen  $z_1^*$  und  $z_2^*$  das Integral über die Dichte  $\tilde{\rho}^*$  als weitere Variable eingeführt.

Es ergeben sich somit sieben Variablen, die durch den Vektor  $\mathbf{y}$  dargestellt werden mit

$$y(1) = \tilde{\rho}^* \quad (4.42)$$

$$y(2) = \frac{d\tilde{\rho}^*}{dz^*} = \tilde{\rho}^{*'} \quad (4.43)$$

$$y(3) = p_N^* \quad (4.44)$$

$$y(4) = T^* \quad (4.45)$$

$$y(5) = \frac{dT^*}{dz^*} = T^{*'} \quad (4.46)$$

$$y(6) = \int_{z_1^*}^{z^*} \tilde{\rho}^* dz^* \quad (4.47)$$

$$y(7) = \dot{n}_z^* \quad (4.48)$$

Die erste Ableitung nach  $z^*$  dieser Größen  $\mathbf{y}'$  sind dann gegeben durch

$$y'(1) = \frac{dy(1)}{dz^*} = y(2) \quad (4.49)$$

$$y'(2) = \frac{dy(2)}{dz^*} = \frac{p_0^* - y(5)}{2\kappa^* y(1)} + \frac{y(2)^2}{2y(1)} \quad (4.50)$$

$$y'(3) = \frac{dy(3)}{dz^*} = y(7)^2 \frac{y(2)}{y(1)^2} \frac{1}{c'} \quad (4.51)$$

$$y'(4) = \frac{dy(4)}{dz^*} = y(5) \quad (4.52)$$

$$y'(5) = \frac{dy(5)}{dz^*} = \frac{1}{\lambda^*} \left[ y(7) \left( \left( \frac{\partial \tilde{u}_0^*}{\partial T^*} \right)_{\tilde{\rho}^*} y(5) + \left( \frac{\partial \tilde{u}_0^*}{\partial \tilde{\rho}^*} \right)_{T^*} y(2) + \right. \right. \\ \left. \left. + (p_0^* - 2y(3)) \frac{y(2)}{y(1)^2} c' \right) - y(5) \left( \left( \frac{\partial \lambda^*}{\partial T^*} \right)_{\tilde{\rho}^*} y(5) + \left( \frac{\partial \lambda^*}{\partial \tilde{\rho}^*} \right)_{T^*} y(2) \right) \right] \quad (4.53)$$

$$y'(6) = \frac{dy(6)}{dz^*} = y(1) \quad (4.54)$$

$$y'(7) = \frac{dy(7)}{dz^*} = 0 \quad (4.55)$$

Der Druck der homogenen Phase  $p_0^*$ , die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda^*$  und die partiellen Ableitungen der molaren inneren Energie  $\tilde{u}_0^*$  und der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda^*$  nach der Temperatur  $T^*$  und der Dichte  $\tilde{\rho}^*$  sind hierbei Funktionen von  $y(3)$  und  $y(1)$ .

Für  $\lambda^*$  wurde ein Ansatz nach [5] gewählt:

$$\lambda^*(T^*, \tilde{\rho}^*) = \left( \frac{1}{\lambda^{*g}} + \frac{\tilde{\rho}^* - \tilde{\rho}^{*g}}{\tilde{\rho}^{*l} - \tilde{\rho}^{*g}} \left( \frac{1}{\lambda^{*l}} - \frac{1}{\lambda^{*g}} \right) \right)^{-1} \quad (4.56)$$

mit  $\lambda^{*g}(T^*)$  und  $\lambda^{*l}(T^*)$  bzw.  $\tilde{\rho}^{*g}(T^*)$  und  $\tilde{\rho}^{*l}(T^*)$  als den Werten für  $\lambda^*$  und  $\tilde{\rho}^*$  auf der Tau- und auf der Siedelinie bei der Temperatur  $T^*$ . Die partiellen Ableitungen von  $\lambda^*$  nach  $T^*$  und  $\tilde{\rho}^*$  sind im Anhang F zu finden.

Um ein Differentialgleichungssystem mit sieben Gleichungen erster Ordnung lösen zu können, müssen sieben Anfangs- oder Randbedingungen vorgegeben werden. Ausgangspunkt ist das Phasengleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigphase bei der Temperatur  $T^{*S}$  und dem dazugehörigen Dampfdruck  $p^{*S}$ . Die homogenen Gas- und Flüssigphasen sollen sich an den beiden Rändern  $z_1^*$  und  $z_2^*$  befinden. Für den Gleichgewichtsfall bieten sich somit die beiden Bedingungen  $\tilde{\rho}'(z_1^*) = 0$  und  $\tilde{\rho}'(z_2^*) = 0$  an. Im Nichtgleichgewichtsfall ändert sich aufgrund eines möglichen Gradienten der Temperatur dort auch die Dichte. Der Normaldruck  $p_N^*$  unterscheidet sich also vom Druck der homogenen Phase bei gleicher Dichte und Temperatur. Es wird in Anlehnung an Bedeaux [5] zur Charakterisierung einer Kernphase der Ansatz

$$\frac{dp_N^*}{dz^*} = \frac{dp_0^*}{dz^*} \quad (4.57)$$

gewählt. Mit Gleichung (2.123) folgt daraus

$$\left( \frac{\partial p_0^*}{\partial T^*} \right)_{\tilde{\rho}} T^{*'} + \left( \left( \frac{\partial p_0^*}{\partial \tilde{\rho}} \right)_{T^*} - \dot{n}_z^{*2} \frac{1}{\tilde{\rho}^{*2}} \right) \tilde{\rho}^{*'} = 0 \quad (4.58)$$

Der Grenzfall des Gleichgewichts, d.h. Stoffstromdichte und die erste Ableitung der Temperatur sind gleich Null, ist hierin enthalten. Für  $\dot{n}_z^* = 0$  und  $T^{*'} = 0$  folgt  $\tilde{\rho}' = 0$ . Zwei weitere Randbedingungen sind durch Festlegung der Stoffmengenichte gegeben. Am linken Rand gilt definitionsgemäß  $z^* = z_1^* \Rightarrow y(6) = 0$ . Am rechten Rand wird die Gesamtstoffmengenichte im Definitionsbereich festgelegt. Hierzu wird zur Ausrichtung der Grenzfläche im Definitionsbereich ein hypothetisches 2-Phasen-System, bestehend aus zwei Phasen mit den Gleichgewichtsdichten  $\tilde{\rho}^{*g}(T_0^*)$  und  $\tilde{\rho}^{*l}(T_0^*)$  bei der Basistemperatur  $T_0^*$  und Grenze am Nullpunkt und damit dem Ansatz für  $z^* = z_2^*$

$$y(6) = \int_{z_1^*}^{z_2^*} \tilde{\rho}^* dz^* = \int_{z_1^*}^0 \tilde{\rho}^{*g} dz^* + \int_0^{z_2^*} \tilde{\rho}^{*l} dz^* = \tilde{\rho}^{*l}(T_0^*) z_2^* - \tilde{\rho}^{*g}(T_0^*) z_1^* \quad (4.59)$$

verwendet. Zur mittigen Positionierung der Phasengrenze, kann eine symmetrische Lage des Ortsbereichs ( $z_1^* = -z_2^*$ ) gewählt werden. Die Lage des Nullpunkts lässt sich auch graphisch interpretieren. Gleichung (4.59) lässt sich umschreiben zu

$$\int_{z_1^*}^0 \tilde{\rho}^* - \tilde{\rho}^{*g}(T_0^*) dz^* = \int_0^{z_2^*} \tilde{\rho}^{*l}(T_0^*) - \tilde{\rho}^* dz^* \quad (4.60)$$

Die beiden "Differenzstoffmengenichten" im Vergleich zum hypothetischen System sind auf beiden Seiten des Nullpunktes gleich groß.  $z^* = 0$  ist also die Lage der "equimolar surface" des Systems. In graphischer Darstellung wird hieraus eine Flächengleichheit in

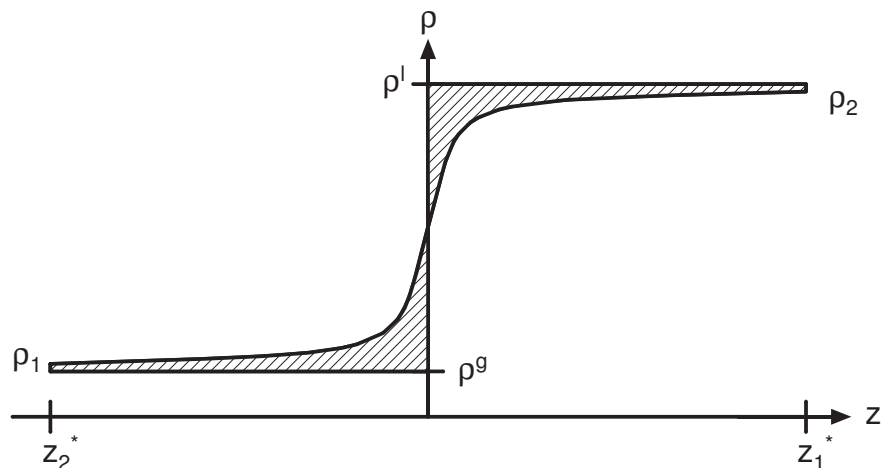


Bild 4.36: Definition der Gesamtstoffmengenichte; Position der "equimolar surface".

beiden Hälften (s. Bild 4.36). Bedeaux et al. [5] definieren die Position des Nullpunkts

ähnlich, verwenden jedoch als Bezugsdichten nicht die Gleichgewichtsdichten  $\tilde{\rho}^{*g}(T_0^*)$  und  $\tilde{\rho}^{*l}(T_0^*)$ , die sich im Gleichgewichtsfall erst im Unendlichen einstellen. Stattdessen werden die tatsächlich aus der Simulation gewonnenen Dichten an den Rändern  $\tilde{\rho}_1$  und  $\tilde{\rho}_2$  herangezogen (Bild 4.37). Die Wahl der Bezugsdichten ist willkürlich, bei hinrei-

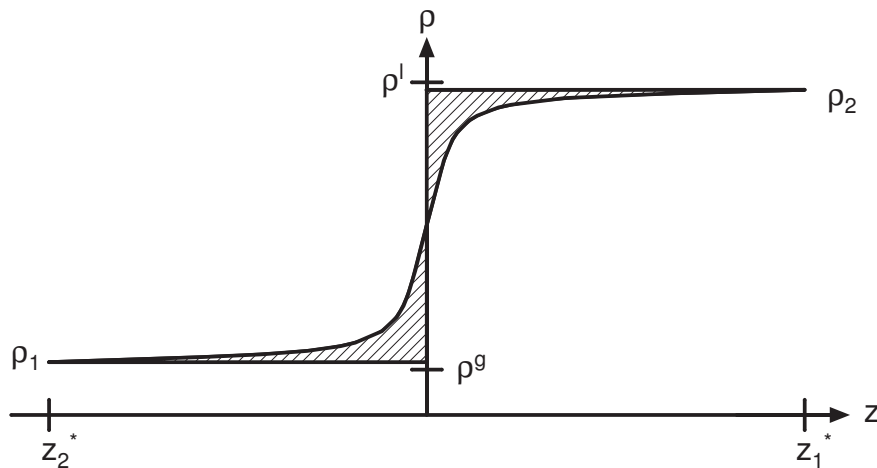


Bild 4.37: Definition der Gesamtstoffmengendichte nach Bedeaux et al. [5].

chend großem Definitionsbereich unterscheiden sie sich nur unwesentlich. Für den Fall des Nichtgleichgewichts sind die beiden Gleichgewichtsdichten  $\tilde{\rho}^{*g}$  und  $\tilde{\rho}^{*l}$  u. U. fiktive Zustände, die an keiner Stelle vorhanden sind. Auch Bedeaux verwendet zur Festlegung der Stoffmengendichte im Nichtgleichgewichtsfall den aus der Gleichgewichtsberechnung gewonnenen Wert für  $y(6)$  an der Stelle  $z_2^*$ . Mit der hier getroffenen Definition muss der berechnete Wert der Gleichgewichtsberechnung nicht übertragen werden und kann auch für den Fall des Stofftransports direkt verwendet werden, so dass die hier vorgestellte Methode pragmatischer erscheint.

Die verbleibenden drei weiteren Randbedingungen sind zur Festlegung der Lösung notwendig bzw. frei, um  $\mathbf{y}(z)$  für unterschiedliche physikalische Situationen zu bestimmen. Aus technischer und physikalischer Sicht bieten sich für den Verdampfungs- und den Kondensationsfall zunächst folgende Möglichkeiten an:

1. Verdampfung / Kondensation durch Normaldruckabsenkung / -erhöhung auf der Gasseite bei Festlegung der Temperatur an beiden Rändern auf  $T^{*S}$ ,
2. Verdampfung / Kondensation durch Temperaturerhöhung / absenkung auf der Flüssigseite,

3. Mischformen, beispielsweise Druckabsenkung und Vorgabe des Temperaturgradienten gasseitig.

**Anmerkung zu Gleichung (4.51)** Die Differentialgleichung für die Normalkomponente des Drucks (Gleichung 4.51) lässt sich vereinfachen zu

$$y'(3) = \frac{dy(3)}{dz^*} = \frac{dp_N^*}{d\tilde{\rho}^*} \underbrace{\frac{d\tilde{\rho}^*}{dz^*}}_{\tilde{\rho}^{*'}} = \dot{n}_z^{*2} \frac{\tilde{\rho}^{*'}}{\tilde{\rho}^{*2}} \frac{1}{c'} \quad (4.61)$$

$\tilde{\rho}^{*'}$  lässt sich auf beiden Seiten der Gleichung kürzen und der Normaldruck  $p_N^*$  an einer beliebigen Stelle  $z^*$  in der Grenzschicht kann allein aus der lokalen Dichte  $\tilde{\rho}^*$  und der Dichte  $\tilde{\rho}_0^*$  und dem Normaldruck  $p_{N,0}^*$  an einer beliebigen anderen Stelle, vorzugsweise einem Kernphasenwert, berechnet werden.

$$\int_{p_{N,0}^*}^{p_N^*} dp_N^* = p_N^* - p_{N,0}^* = \frac{\dot{n}_z^{*2}}{c'} \int_{\tilde{\rho}_0^*}^{\tilde{\rho}^*} \frac{1}{\tilde{\rho}^{*2}} d\tilde{\rho}^* = \frac{\dot{n}_z^{*2}}{c'} \left( \frac{1}{\tilde{\rho}_0^*} - \frac{1}{\tilde{\rho}^*} \right) \quad (4.62)$$

also

$$p_N^* = p_{N,0}^* + \frac{\dot{n}_z^{*2}}{c'} \left( \frac{1}{\tilde{\rho}_0^*} - \frac{1}{\tilde{\rho}^*} \right) \quad (4.63)$$

Das zu lösende Differentialgleichungssystem  $\mathbf{y}'$  reduziert sich aber nur dann um eine Gleichung, wenn die Randwerte auf einer Seite für die Dichte und den Normaldruck bekannt sind. Dies ist bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen nicht der Fall. Gleichwohl lässt sich das Ergebnis benutzen, wenn Zusammenhänge der in Gleichung (4.63) benutzten Variablen bekannt ist (s. Abschnitt 4.4.3).

**Berechnungsdetails** Zur Lösung des o.b. Differentialgleichungssystems wurde ein Programmcode in FORTRAN 95 entwickelt. Hierbei wurde auf Programmpakete der Firma NAG (The Numerical Algorithms Group) zurückgegriffen, insbesondere auf die *NAG Fortran 77 Library*.

Es werden zur Lösung eines Randwertproblems drei unterschiedliche Verfahren angeboten :

1. Schießverfahren
2. Kollokationsverfahren



### 3. Finite-Differenzen Verfahren.

Das Schießverfahren behandelt das Randwertproblem als Anfangswertproblem. Die fehlenden Randwerte an einer Seite müssen geschätzt werden, die Gleichungen werden bis zur anderen Seite integriert und die Lösungen mit den geforderten Randwerten dort verglichen. Iterativ werden die Randwerte auf der Startseite so lange verändert, bis der "Schuss" auf der Zielseite die Bedingungen erfüllt. Es ist somit eine vergleichsweise genaue Vorgabe der fehlenden Randwerte auf der Startseite notwendig. Die Methode wurde aus diesem Grund nicht weiter verfolgt.

Das Kollokationsverfahren nähert die Lösung der einzelnen Variablen durch abschnittsweise definierte Polynome in einem Gitter. Die Koeffizienten der Polynome sind die zu berechnenden Unbekannten. Die Näherung der Lösung muss die Randwerte und die Differentialgleichungen an einzelnen Kollokationspunkten zwischen den Gitterpunkten erfüllen. Eine Korrekturform des Newtonverfahrens wird zur Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems verwendet. Eine Gitterverfeinerung wird so vorgenommen, dass der geschätzte Fehler gleichverteilt wird über das Intervall. Eine Anfangslösung über das Gitter ist erforderlich. Mit der Programmroutine *D02TKF* und der ihr zugehörigen Routinen (*D02TVF* (setup), *D02TXF* (Fortsetzungsmethode - optional), *D02TYF* (Interpolation) und *D02TZF* (Fehlerdiagnose)) ist das Kollokationsverfahren verfügbar. Insbesondere die Möglichkeit der separaten Vorgabe der relativen Genauigkeit für alle Variablen und die anschließende Lokalisierung des maximalen relativen Fehlers in der berechneten Lösung lassen dieses Verfahren als geeignet erscheinen.

Die Programmroutine *D02RAF* löst ein Randwertproblem für ein System von gewöhnlichen Differentialgleichungen unter Anwendung des Differenzenverfahrens. Das nichtlineare Gleichungssystem wird mit einer Korrekturform des Newtonverfahrens gelöst. Für diese Routine müssen zusätzlich zu den eigentlichen Gleichungen  $y'(i)$  partielle Ableitungen dieser Gleichungen nach den unabhängigen Variablen  $\frac{\partial y'(i)}{\partial y(j)}$  bereitgestellt werden (Jacobi-Matrix). Die Gleichungen hierfür sind in Kapitel E aufgeführt (Gleichungen (E.1) bis (E.13)). Desweiteren benötigt man einen Schätzwert für die gesuchte Lösung  $\mathbf{y}(z^*)$ . Die Genauigkeit kann nur absolut und für alle Variablen gleich vorgegeben werden.

Die durchgeführten Berechnungen kamen zum Ergebnis, dass die Routine *D02RAF* des Differenzenverfahrens und die Routine *D02TKF* des Kollokationsverfahrens gleichermaßen Vor- und Nachteile aufweisen. Das Differenzenverfahren ist hinsichtlich des Schätzwertes für die gesuchte Lösung toleranter als das Kollokationsverfahren. Ein mehr-

maliges Einsetzen der Lösung führte zur Verbesserung der Genauigkeit. Das selbstständige Erhöhen der Gitterpunkte bei Bedarf übernahm die Routine nur unzureichend, um die Genauigkeit zu erhöhen. Die Berechnungszeit mit Routine *D02RAF* ist kleiner als die von *D02TKF*, außerdem ist der Berechnungsprozess durch Zwischenergebnisse besser nachzuvollziehen. Für das "fine tuning" erwies sich die Kollokationsroutine aus den o.b. Gründen vorteilhafter. Bei den Berechnungen zum Vergleich mit den molekulardynamischen Simulationen nach Lotfi wurde sukzessiv der Dampfdruck abgesenkt und gefundene Lösungen als Startwert für die nächste Absenkungsstufe benutzt. Hierbei kamen berechnete "splines" (abschnittsweise definierte Ausgleichspolynome) zum Einsatz, für deren Berechnung die Programmroutinen *E02BAF* und *E02BCF* zur Verfügung standen.

### 4.4.2 Beispielhafte Berechnung von Verdampfung und Kondensation

Im Folgenden soll der Fall der Normaldruckabsenkung als Ursache für stationäres Nichtgleichgewicht an einem Beispiel demonstriert werden. Als weitere Randbedingungen werden somit die Basistemperatur  $T_0$  an beiden Rändern und der Normaldruck auf der Gasseite vorgegeben. Implizit ist auch die Vorgabe des Definitionsbereichs mit  $z_1$  und  $z_2$  ein weiterer Freiheitsgrad.

Als Zustandsgleichung wurde in Anlehnung an Bedeaux die kubische Zustandsgleichung nach van der Waals mit Parametern für Wasser verwendet. Es wurde eine Berechnung bei einer Temperatur von  $T_0 = 561,65$  K gewählt, dies entspricht bei der gewählten Zustandsgleichung einem Dampfdruck von  $p^S = 200$  bar. Die Berechnungsergebnisse sind in Bild 4.38 dargestellt. Der Dichteverlauf variiert bei Druckabsenkung (Verdampfung) bzw. -erhöhung (Kondensation) von  $\pm 2$  % nur unwesentlich. Die Temperatur sinkt bzw. steigt um ca. 1,5 K pro % Druckänderung im Phasengrenzbereich. Das chemische Potential verläuft in Richtung der homogenen Phasen annähernd linear. Im Phasengrenzbereich jedoch stellt sich eine Umkehr des Vorzeichens der ersten Ableitung ein. Dies ist in der unteren Grafik in Bild 4.38 für den Fall der Druckerhöhung um 2 % exemplarisch noch einmal größer aufgelöst. Zusätzlich ist dort auch der Verlauf des Normaldrucks dargestellt. Für einen fast gleichbleibenden Dichteverlauf folgt aus der Impulsbilanz (Gleichung (2.108)), dass unabhängig vom Vorzeichen der Stoffstromdichte (Verdampfung oder Kondensation) der Normaldruck in Richtung der dichteren Phase

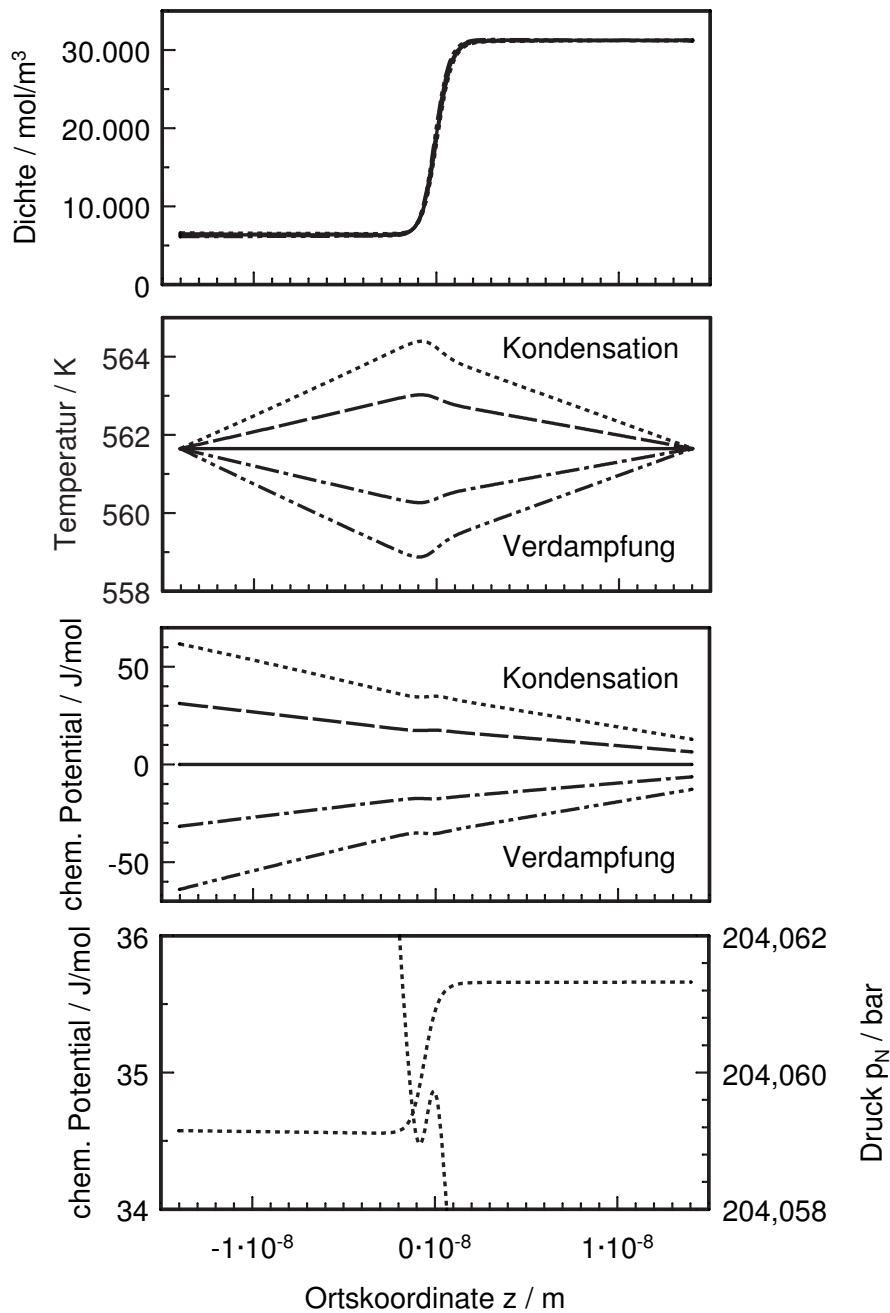


Bild 4.38: Auswirkung einer gaseitigen Normaldruckvariation auf den Phasengrenzbe-  
 reich. Verlauf von Temperatur, Dichte und chemischem Potential. Beispiel-  
 hafte Untersuchung des Verlaufs von chemischem Potential und Normaldruck  
 der Druckerhöhung um 2 %. Legende ( $p_{N,1}/p^S =$ ): (----) 0,98; (---) 0,99;  
 (—) 1; (---) 1,01; (-----) 1,02.

ansteigt. Die sich einstellende Stoffstromdichte ist in etwa proportional zur vorgegebenen Druckänderung.

### 4.4.3 Vergleich mit molekulardynamischen Simulationen

Die Berechnung von Nichtgleichgewichtszuständen mit molekulardynamischen Simulationen sind Thema der Arbeit von Lotfi [31]. Er untersuchte Verdampfungssituationen und unterteilt diese in zwei Bereiche: Verdampfung ohne Gegendruck (Vakuum) und Verdampfung mit unterschiedlichen Gegendrücken. Zur Realisierung eines Gegendrucks führt er eine Absorptionsrate  $r$  ein. Diese gibt den Anteil an Teilchen wieder, die auf der Gasseite den Simulationsraum verlassen und als verdampft angesehen werden. Für die Vakuumverdampfung gilt somit  $r = 1$ . Durch statistische Reflektion einzelner Teilchen in den Gasraum werden Absorptionszahlen von 1 bis 0 eingestellt. Es wurden Simulationen mit  $N = 1372$  Teilchen bei drei Basistemperaturen  $T_{LJ,0}^* = 0,7, 0,85$  und  $1,1$  durchgeführt. Der cut-off Radius betrug  $r_{LJ,cut}^* = 5,0$ .

Ziel der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen ist es, die Verdampfungsbedingungen der molekulardynamischen Simulationen nachzubilden, die Ergebnisse zu vergleichen und somit Aufschluss über die Güte der Beschreibung der Struktur des Phasengrenzbereichs durch die verkürzte Theorie nach Cahn und Hilliard in Verbindung mit den Bilanzgleichungen zu erhalten. Die Absorptionsrate wird hierzu mit der relativen Absenkung des Normaldrucks durch  $r = 1 - p_N^*/p^{*S}$  in Verbindung gebracht. Eine Absorptionsrate von  $r = 1$  ist rechnerisch nicht möglich zu realisieren, da dies einem Druck und somit einer Dichte von Null entspricht. Die Grenze der Druckabsenkung ist aber auch aus einem anderen Grund, der im Laufe der Diskussion der Ergebnisse näher erläutert wird, begrenzt.

Für die Simulationen mit Gegendruck wurden von Lotfi die unterschiedlichen Boxgeometrien für die berechneten Temperaturen angegeben. Die Größe des Definitionsbereichs  $z_{LJ,2}^* - z_{LJ,1}^*$  ergibt sich aufgrund der zwei Grenzflächen in den Simulation zu  $L_{LJ,z}^*/2$  und für die berechneten Temperaturen in aufsteigender Reihenfolge zu 23,1, 23,65 und 24,15. Aus den Abmessungen der Simulationsbox in die beiden Tangentialrichtungen der Grenzfläche  $L_{LJ,xy}^*$  lässt sich mit der Teilchenzahl  $N$  der Wert für die aufintegrierte Dichte an der rechten Seite des Definitionsbereichs berechnen. Für die verschiedenen Temperaturen wurden die Werte 10,3, 10,5 und 10,7 verwendet.

Zur Bestimmung der verbleibenden drei Randbedingungen wurde sich am qualitativen

Ergebnis der Simulationen orientiert. Das gemeinsame Resultat aller Simulationen ist das Absinken der Temperatur von der Basistemperatur  $T_0$  in der flüssigen Phase durch den Phasengrenzbereich in die Gasphase auf einen im Kernphasenbereich konstanten Wert  $T_{LJ}^{*g}$ . Lotfi unterscheidet hier bezüglich der Temperatur gebildet aus der kinetischen Energie in  $z$ -Richtung  $T_{LJ,z}^*$  und der Temperatur aus der kinetischen Energie in Tangentialrichtung  $T_{LJ,xy}^*$ . Beide Temperaturen wurden zum Vergleich mit den in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen zur Temperatur  $T_{LJ}^* = (2 \cdot T_{LJ,xy}^* + T_{LJ,z}^*)/3$  zusammengefasst. Für die Vakuumverdampfung bei hoher Temperatur (höchste Stoffstromdichten) zeigt Lotfi, dass auch die Temperatur aus Tangentialanteilen der Geschwindigkeit in die Gasphase absinkt und führt Simulationen mit größerer Boxgeometrie durch (Teilchengeschwindigkeiten bis zu  $2/3$  der Schallgeschwindigkeit). Für die hier durchgeführten Berechnungen mit Absorptionsraten  $r < 1$  ist dies nach seinen Angaben nicht der Fall, so dass gilt  $T_{LJ,xy}^*(z_{LJ}^*) = T_{LJ,0}^*$ . Die Ergebnisse für  $T_{LJ,z}^{*g}$  sind für die unterschiedlichen Absorptionsraten angegeben. Als Randbedingungen für die Temperatur stehen somit die Basistemperatur auf der Flüssigseite ( $z_{LJ,2}^*$ :  $T_{LJ}^* = T_{LJ,0}^*$ ) und die erste Ableitung der Temperatur nach dem Ort auf der Gasseite ( $z_{LJ,1}^*$ :  $\frac{dT_{LJ}^*}{dz^*} = 0$ ) zur Verfügung. Die dritte Randbedingung ist durch den, auf den Dampfdruck bei Basistemperatur bezogenen, abgesenkten Normaldruck gegeben ( $z_{LJ,1}^*$ : zunächst  $p_{N,LJ}^* = (1 - r) \cdot p_{LJ}^{*S}$ ).

Berechnet wurden die Absorptionsraten bzw. Dampfdruckabsenkungen, die von Lotfi simuliert worden sind für die drei (Flüssig- oder Basis-) Temperaturen  $T_{LJ,0}^* = 0,7, 0,85$  und  $1,1$ . Beispielhaft wurden Berechnung mit zwei Zustandsgleichungen durchgeführt, den Gleichungen nach van der Waals und Peng-Robinson. Die Bilder 4.39 bis 4.44 zeigen die Ortsverläufe von Dichte, den Druckkomponenten, der Temperatur und des chemischen Potentials.

Die Dichteverläufe zeigen mit zunehmender Druckabsenkung einen Anstieg der maximalen Steigung in der Grenzschicht. Der Effekt ist bei der größten Temperatur ausgeprägter, bei den kleineren Temperaturen kaum mehr sichtbar. Bei einer Temperatur  $T_{LJ,0}^* = 1,1$  wirkt sich der Temperaturgradient in der Flüssigphase zunächst in einem Dichteanstieg in den Phasengrenzbereich hinein aus. Die Dichteänderung am flüssigen Rand  $z_2^*$  ist durch die Randbedingung der konstant gehaltenen Basistemperatur (auch hier aber Druckabsenkung) praktisch nur bei der größten berechneten Temperatur bemerkbar. Die Dichte verringert sich um 4,5 % (van der Waals bei 35 % Druckabsenkung) und 1,7 % (Peng-Robinson bei 80 % Druckabsenkung). Schon bei der mittleren Temperatur beträgt

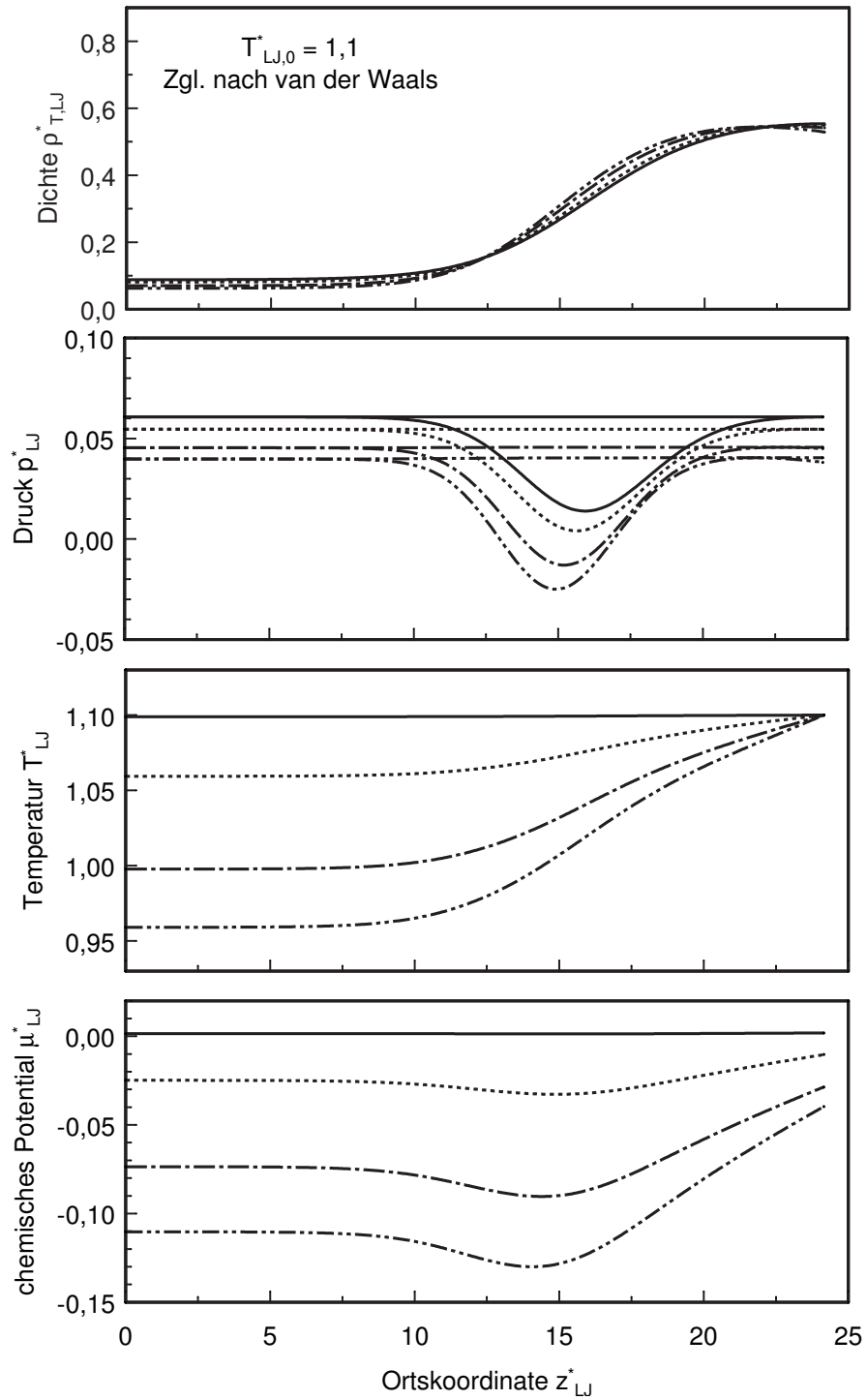


Bild 4.39: Örtlicher Verlauf von Dichte, Druckkomponenten, Temperatur und chemischem Potential bei verschiedenen Verdampfungszuständen. Berechnung mit Zustandsgleichung nach van der Waals und flüssigseitiger Temperatur  $T_{LJ}^* = 1,1$ . Legende (gasseitige Normaldruckabsenkung  $p_{LJ,N}^{*g}/p_{LJ}^{*S}$ ): (—) 1,0; (- - - -) 0,899; (- · - ·) 0,747; (· · · ·) 0,655.

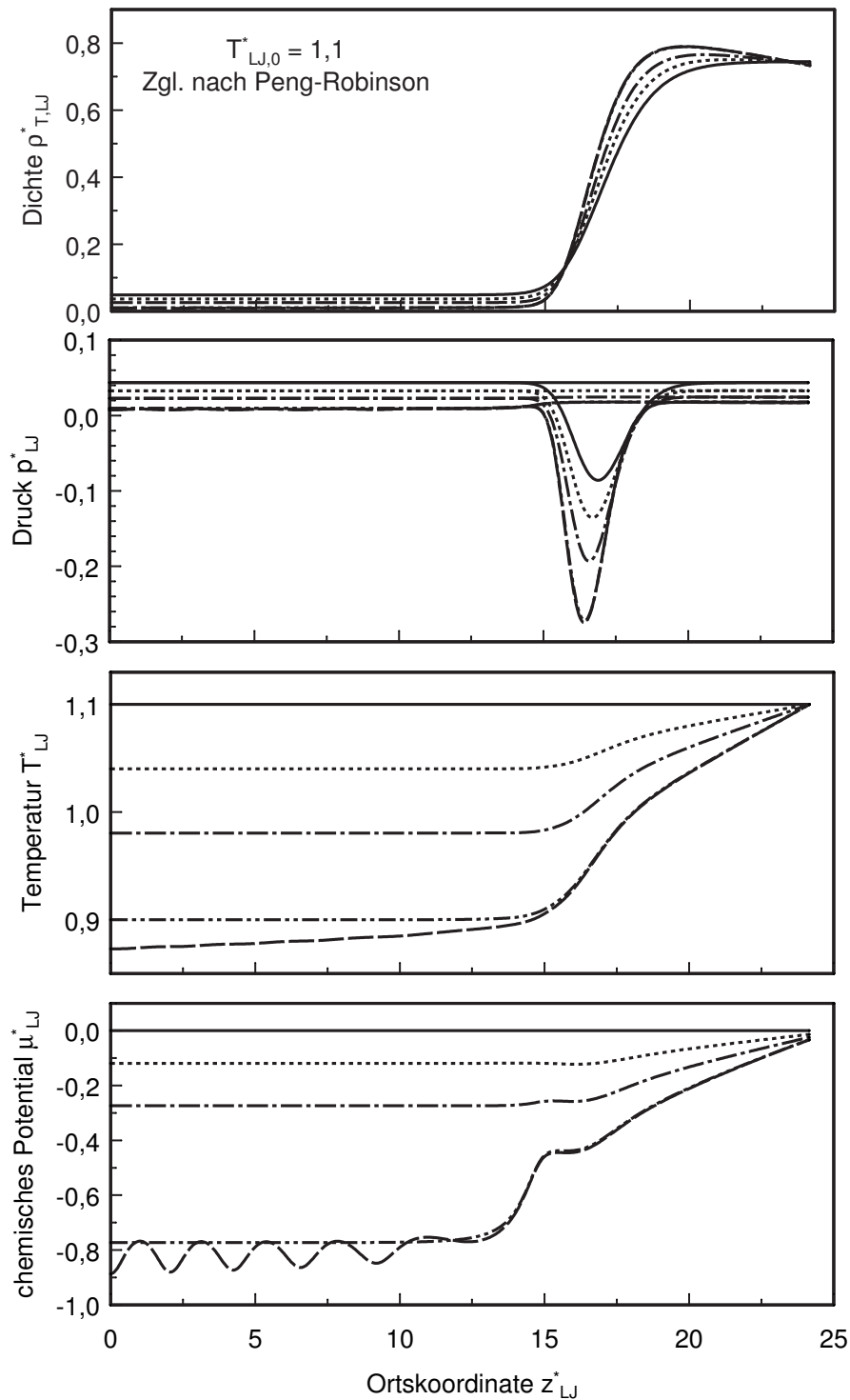


Bild 4.40: Örtlicher Verlauf von Dichte, Druckkomponenten, Temperatur und chemischem Potential bei verschiedenen Verdampfungszuständen. Berechnung mit Zustandsgleichung nach Peng und Robinson und flüssigseitiger Temperatur  $T_{LJ}^* = 1,1$ . Legende (gasseitige Normaldruckabsenkung  $p_{LJ,N}^{*g}/p_{LJ}^{*S}$ : (—) 1,0; (.....) 0,747; (-·-·-) 0,524; (- - - -) 0,218; (- - -) 0,170.

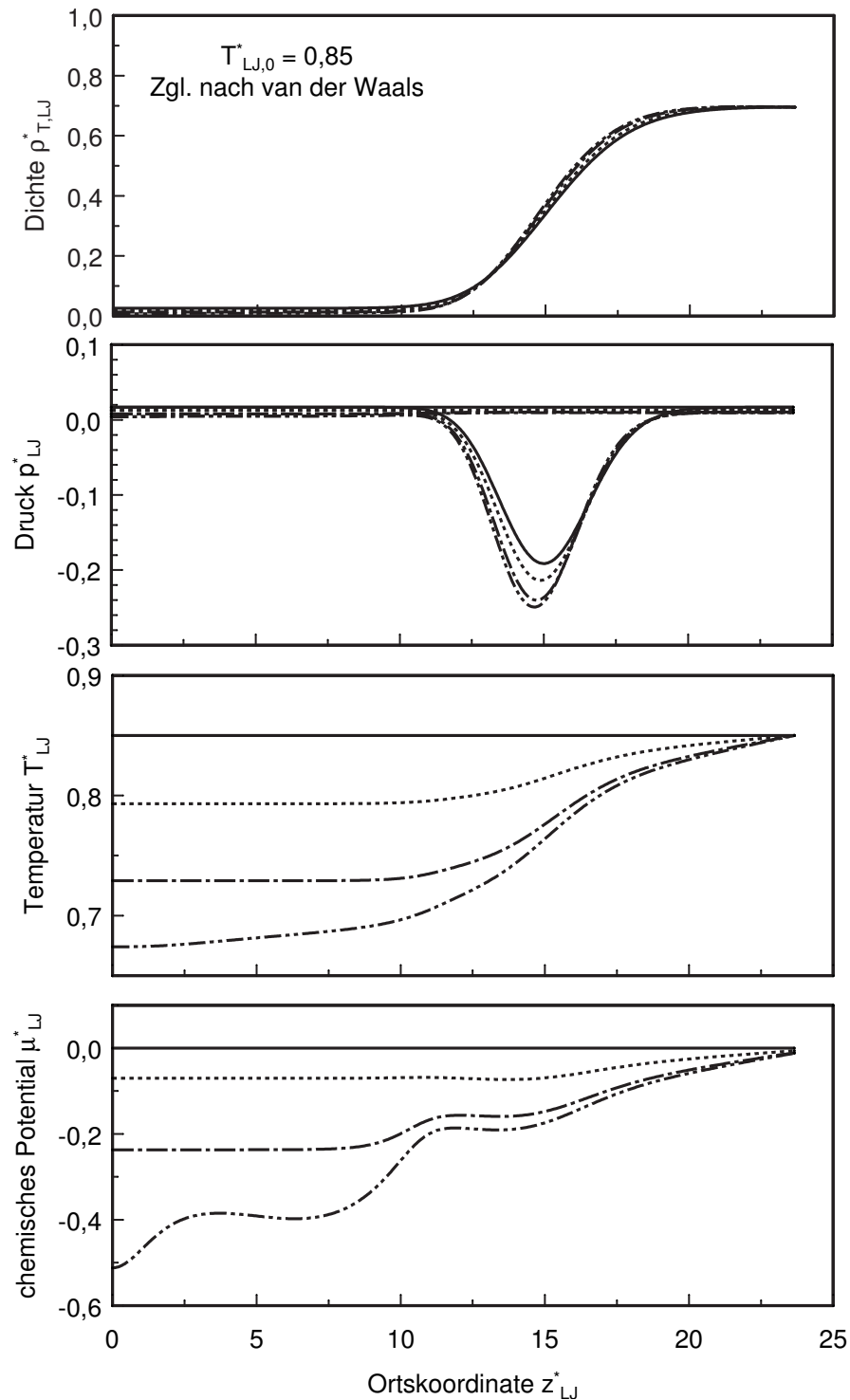


Bild 4.41: Örtlicher Verlauf von Dichte, Druckkomponenten, Temperatur und chemischem Potential bei verschiedenen Verdampfungszuständen. Berechnung mit Zustandsgleichung nach van der Waals und flüssigseitiger Temperatur  $T_{LJ}^* = 0,85$ . Legende (gasseitige Normaldruckabsenkung  $p_{LJ,N}^*/p_{LJ}^{*S}$ ): (—) 1,0; (-----) 0,754; (- - -) 0,466; (· · · · ·) 0,239.



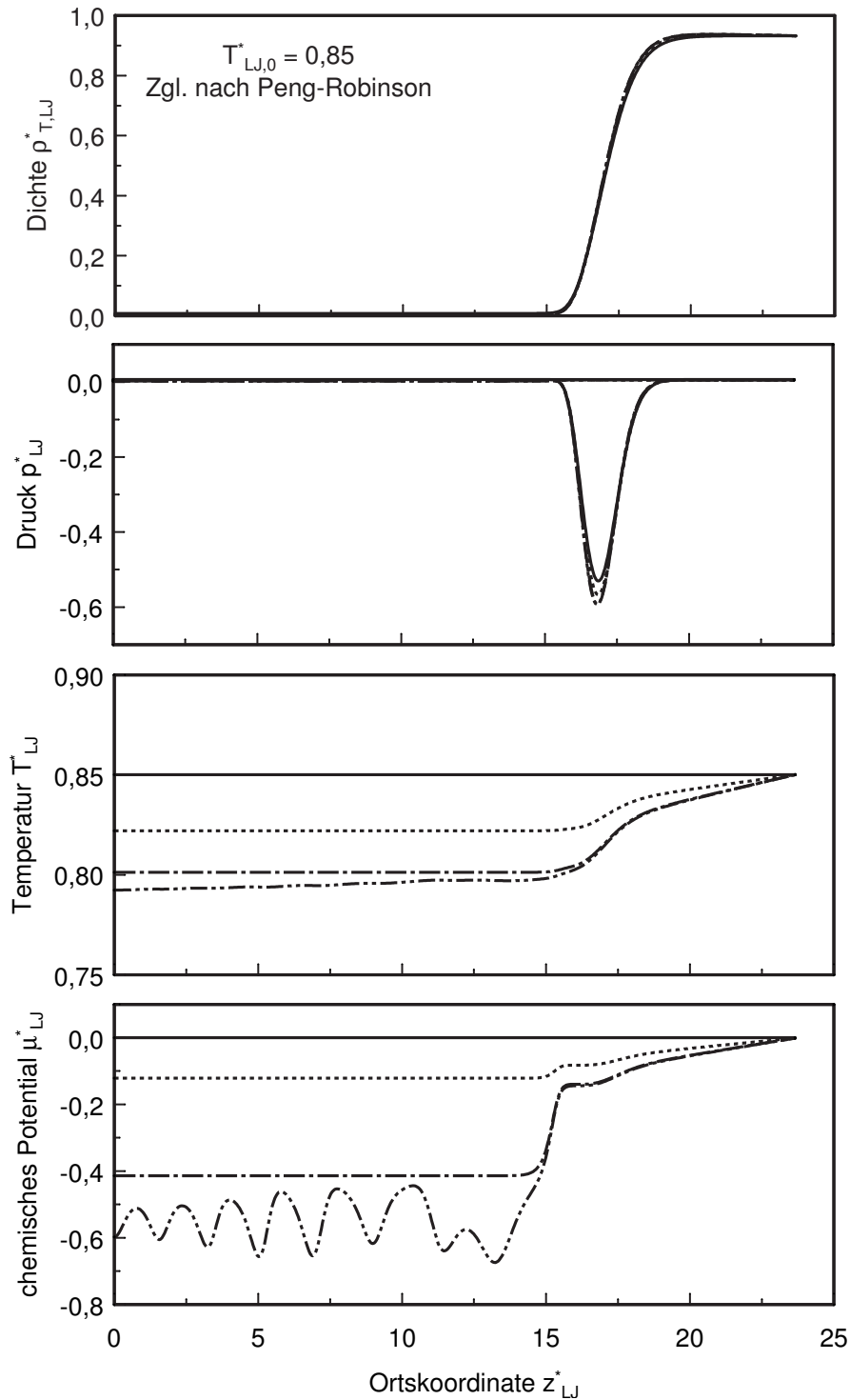


Bild 4.42: Örtlicher Verlauf von Dichte, Druckkomponenten, Temperatur und chemischem Potential bei verschiedenen Verdampfungszuständen. Berechnung mit Zustandsgleichung nach Peng und Robinson und flüssigseitiger Temperatur  $T_{LJ}^* = 0,85$ . Legende (gasseitige Normaldruckabsenkung  $p_{LJ,N}^g/p_{LJ}^{*S}$ ): (—) 1,0; (.....) 0,754; (---) 0,466; (- - - -) 0,350.

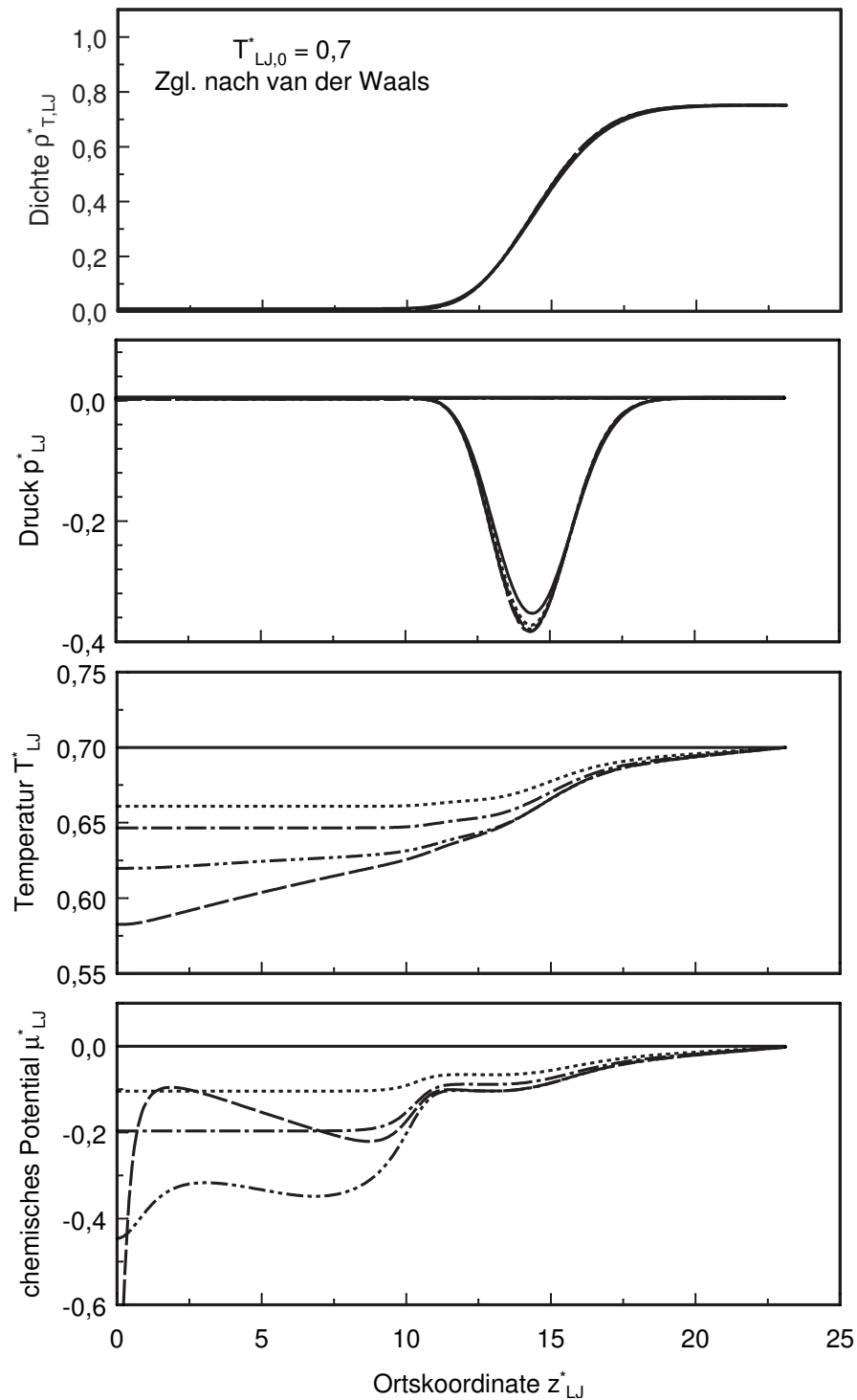


Bild 4.43: Örtlicher Verlauf von Dichte, Druckkomponenten, Temperatur und chemischem Potential bei verschiedenen Verdampfungszuständen. Berechnung mit Zustandsgleichung nach van der Waals und flüssigseitiger Temperatur  $T_{LJ}^* = 0,7$ . Legende (gasseitige Normaldruckabsenkung  $p_{LJ,N}^{*g}/p_{LJ}^{*S}$ ): (—) 1,0; (.....) 0,702; (----) 0,561; (----) 0,312; (- - -) 0,100.

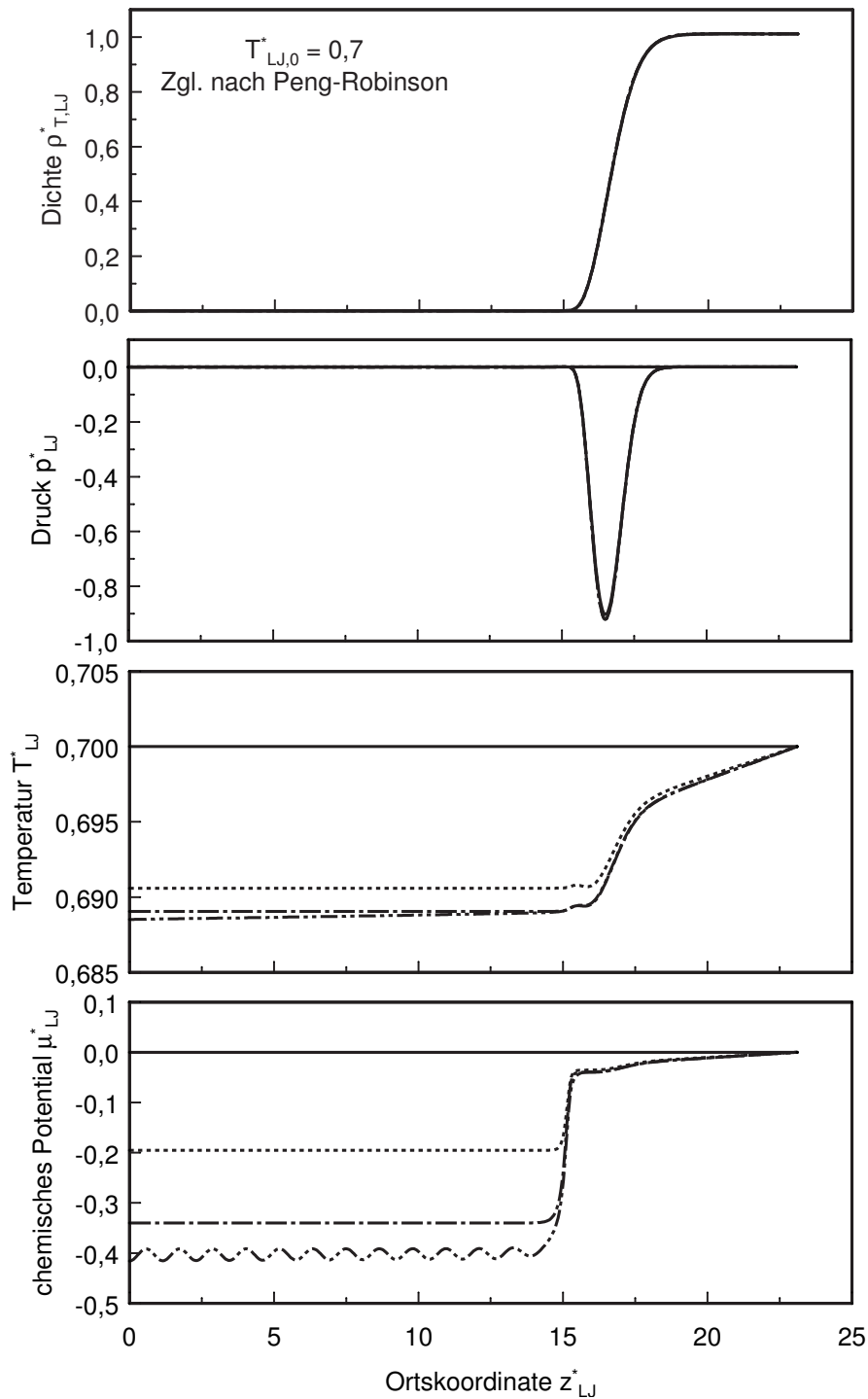


Bild 4.44: Örtlicher Verlauf von Dichte, Druckkomponenten, Temperatur und chemischem Potential bei verschiedenen Verdampfungszuständen. Berechnung mit Zustandsgleichung nach Peng und Robinson und flüssigseitiger Temperatur  $T_{LJ}^* = 0,7$ . Legende (gasseitige Normaldruckabsenkung  $p_{LJ,N}^{*g}/p_{LJ}^{*S}$ : (—) 1,0; (·····) 0,702; (— · —) 0,561; (----) 0,500.

die Dichteverringerng nur noch 0,07 % (van der Waals bei 90 % Druckabsenkung) und 0,01 % (Peng-Robinson bei 65 % Druckabsenkung).

In Bild 4.45 sind die relativen Änderungen der Gasdichten der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen und der molekulardynamischen Simulationen von Lotfi dargestellt. Am Verlauf der Gasdichtenverringerng der Simulationen wird die Problematik der dort als "Vakuum"-verdampfung beschriebenen Situation bei  $r = 1$  deutlich. Auch in diesem Zustand werden noch von Null verschiedene Gasdichten registriert. In einem echten Vakuum wären aber praktisch keine Teilchen mehr vorhanden. Die Strömungsgeschwindigkeit würde dort gegen unendlich gehen. Der gewählte Zusammenhang von Absorptionsrate aus Simulation und relativer Dampfdruckabsenkung  $p_N^{*g}/p^{*S} = 1 - r$  ist also nur als erste Näherung zu verstehen, die einen Vergleich der unterschiedlichen Berechnungsmodelle ermöglicht. Statistische Schwankungen (wenige Teilchen in der Gasphase) mit berücksichtigt legen den Schluss nahe, dass auch in der Simulation der Zusammenhang zwischen relativer Dichteverringerng und Absorptionsrate in erster Näherung linear ist. Die berechneten Ausgleichsgeraden sind zusätzlich in die Grafiken eingezeichnet. Die Ergebnisse der Berechnungen mit Bilanzgleichungen und dem verkürzten Ansatz nach Cahn und Hilliard und den zwei Zustandsgleichungen weisen über nahezu den gesamten Bereich der Druckabsenkung einen Verlauf auf, in dem die relative Dichteverringerng der relativen Gasdruckabsenkung entspricht. Es gilt also

$$\frac{\rho^{*g}}{\rho^{*g,S}} = \frac{p_N^{*g}}{p_N^{*g,S}} \quad (4.64)$$

Dies wird für alle berechneten Temperaturen gleichermaßen beobachtet. Lediglich für sehr große Normaldruckabsenkungen auf der Gasseite weicht der Verlauf aufgrund der dann zu kleinen örtlichen Begrenzung von der Ursprungsgeraden ab. Für beispielsweise eine direkte Berechnung der Differenz des Normaldrucks in den beiden Kernphasen ist dieser Zusammenhang nutzbar (s.u.).

Zur Verbesserung der Vergleichbarkeit von Simulation und kontinuumsmechanischer Berechnung wurde alternativ eine Anpassung der Umrechnung von Absorptionsrate an die Dampfdruckabsenkung durch gleiche Werte für die Dichteverringerng bei der maximalen Absorptionsrate  $r = 1$  durchgeführt. Es gilt dann

$$\frac{p_N^{*g}}{p^{*S}} = 1 - (1 - C) \cdot r \quad (4.65)$$

$C$  ist hierbei der temperaturabhängige y-Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden in den Bildern 4.45. Für die drei Basistemperaturen  $T_{LJ,0}^*$  wurden die folgenden Werte für  $C$

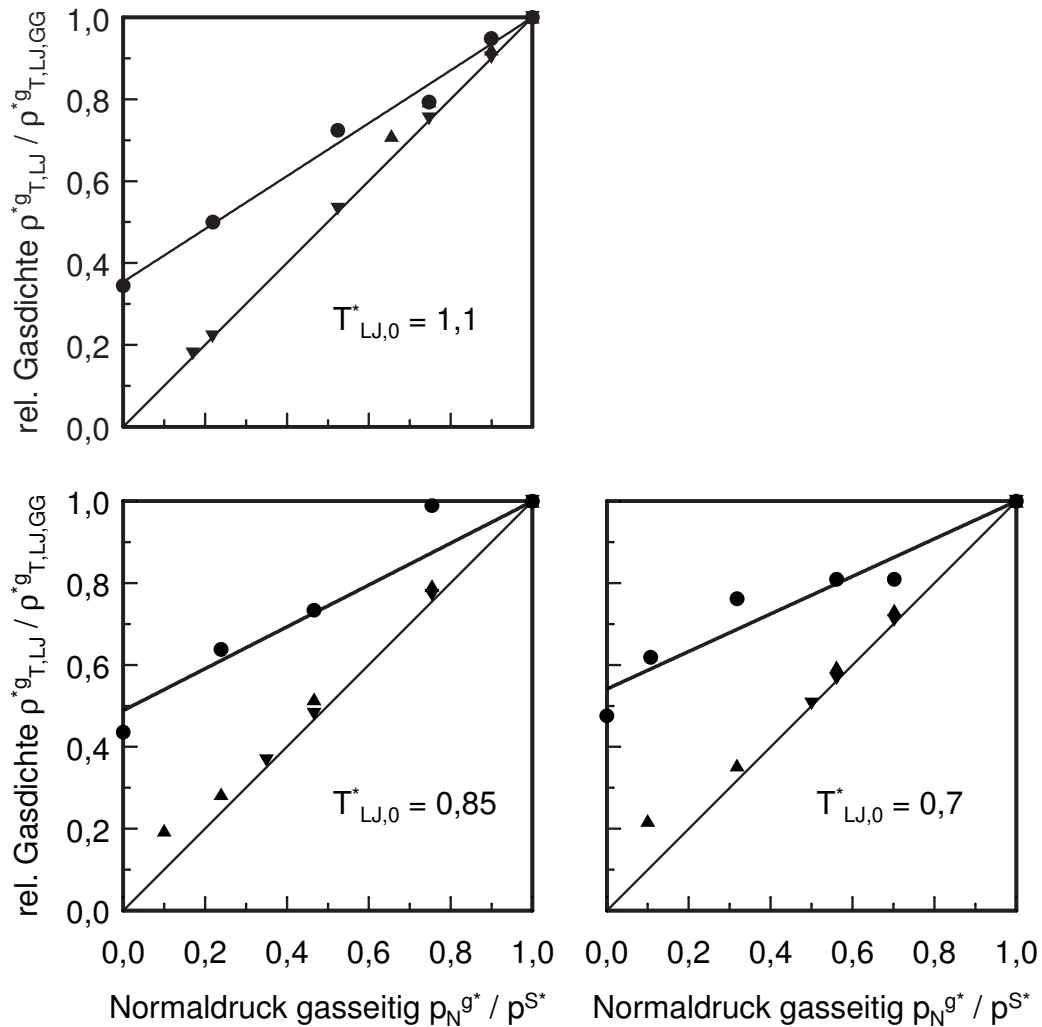


Bild 4.45: Vergleich der relativen Gasdichten  $\rho_{T,LJ}^{*g} / \rho_{T,LJ}^{*g,S}$  bei Verdampfungsvorgang in Abhängigkeit der gaseitigen Normaldruckabsenkung für drei Temperaturen  $T_{LJ,0}^*$ . Legende: (●) MD-Simulation mit LJ-Potential nach Lotfi [31] (Umrechnung  $p_N^{*g} / p^{*S} = 1 - r$ ); Bilanzgleichungen mit verkürztem Ansatz nach Cahn und Hilliard: (▲) Zustandsgleichung nach van der Waals und (▼) Zustandsgleichung nach Peng-Robinson.

berechnet: 0,354 (1,1), 0,489 (0,85) und 0,514 (0,7). Durch eine solche Anpassung wird die Dampfdruckabsenkung nach unten auf den Wert von  $C$  limitiert. Eine erneute Auftragung der Gasdichtenverringerung über der Druckabsenkung ergibt nun eine Streuung der Werte um die Ursprungsgerade wie auch in den kontinuumsmechanischen Berechnungen.

Zu den Temperaturverläufen in den Bildern 4.39 bis 4.44: Die Randbedingung auf der Gasseite für die erste Ableitung der Temperatur nach dem Ort bewirkt einen Temperaturabfall von der flüssigen Seite her durch den Phasengrenzbereich und anschließend einen annähernd konstanten Verlauf durch die Gasphase hindurch. Dies bedeutet, dass der Wärmestrom, der zur Verdampfung in den Phasengrenzbereich fließen muss, ausschließlich aus der Flüssigphase bereitgestellt wird. Bei allen durchgeführten Berechnungen wurde eine Grenze bei der Druckabsenkung erreicht, ab der zwar bis zur Maschinengenauigkeit konvergierte Lösungen gefunden wurden, die aber keine physikalisch sinnvolle Lösung mehr darstellen. Dies zeigt sich insbesondere in den Temperaturverläufen mit Ausnahme der Berechnung bei  $T_{LJ,0}^* = 1,1$  und der Zustandsgleichung nach van der Waals. Der Bereich von Flüssigkeit und Phasengrenze reicht nicht mehr aus, den zur Verdampfung notwendigen Wärmestrom für die gestiegene Stoffstromdichte weiterzuleiten. Es bildet sich auch in der Gasphase ein Temperaturgradient heraus. Dies steht jedoch im Widerspruch zur dort festgesetzten Randbedingung. Für einen wie von der Simulation vorgegebenen Verdampfungsvorgang ist der Ortsbereich dann zu klein gewählt.

Dieses Ergebnis stimmt qualitativ sehr gut mit den Temperaturverläufen aus den Simulationen von Lotfi überein. Lotfi präsentiert diese Verläufe ausführlich nur für den Fall der Vakuumverdampfung, also die größten nach dieser Methode der Verdampfung möglichen Stoffstromdichten. Bei der größten simulierten Temperatur  $T_{LJ,0}^* = 1,1$  mit dem am weitesten ausgedehnten Grenzbereich wird ein Absinken der Temperatur aus den Tangentialkomponenten der Geschwindigkeiten  $T_{xy}$  beobachtet. Lotfi führt daraufhin Simulationen mit vergrößertem Gasraum durch und beobachtet dort ein Absinken der Tangentialtemperatur auf einen Wert, der der Temperatur  $T_z$  dort entspricht. Qualitativ ist durch den erweiterten Gasraum dann aber wieder derselbe Temperaturverlauf mit einer ausklingenden Wärmeübertragung in der Gasphase gegeben. Berechnungen mit erweitertem Gasgebiet wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Deutlich wird die Grenze des physikalisch sinnvollen Ergebnisses im Verlauf des chemischen Potentials. Durch periodische Dichteschwankungen in der Gasphase (in der dargestellten Form nicht erkennbar), schwankt auch die bezüglich des Dichteverlaufs

sensitive Größe chemisches Potential erheblich. Desweiteren wird aus den Verläufen bei kleineren Stoffstromdichten deutlich, dass trotz stationärem Stofftransport das chemische Potential keine monotone Funktion ist. In Bild 4.46 sind die Verläufe für eine

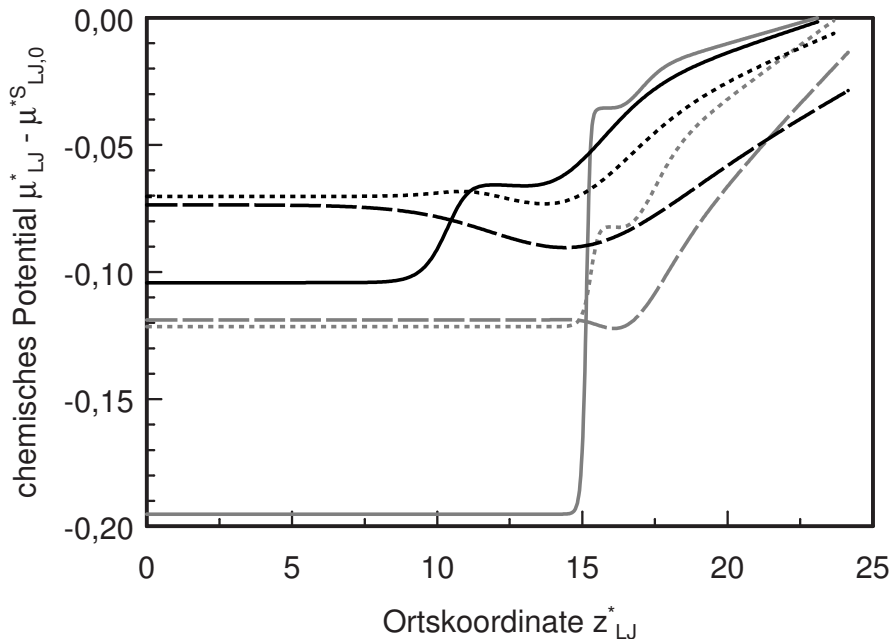


Bild 4.46: Vergleich der Verläufe des chemischen Potentials für die Zustandsgleichungen nach van der Waals (schwarz) und Peng-Robinson (grau) in Abhängigkeit der Temperatur (Druckabsenkung  $p_N^{g^*}/p^{S^*}$  in Klammer). Legende  $T_{LJ,0}^*$ : (—) 0,7 (0,702); (-----) 0,85 (0,754); (---) 1,1 (0,747).

Normaldruckabsenkung um ca. 0,7 - 0,75 für die drei berechneten Temperaturen und die zwei Zustandsgleichungen dargestellt. Offensichtlich hängt der qualitative Verlauf des chemischen Potentials von der Temperatur ab. Bei den beiden Temperaturen  $T_{LJ,0}^* = 1,1$  und 0,85 mit der Zustandsgleichung nach van der Waals fällt das chemische Potential von der Flüssigseite kommend auf ein Minimum ab und steigt dann wieder bis auf einen Plateauwert in der Gasphase. Mit abnehmender Temperatur verändert sich der Verlauf in eine stufenähnliche Form. Bei der kleinsten berechneten Temperatur von  $T_{LJ,0}^* = 0,7$  ist nur noch ein kleines lokales Minimum vorhanden. Auch mit der Zustandsgleichung nach Peng-Robinson ist bei der hohen Temperatur von  $T_{LJ,0}^* = 1,1$  der Wert des Minimums kleiner, als der des "Plateau"-Wertes in der Gasphase. Bereits bei der mittleren Temperatur von  $T_{LJ,0}^* = 0,85$  bildet sich aber eine Stufenfunktion, die sich bei der kleinsten Temperatur noch verstärkt. Der phänomenologische Ansatz für den Stofftransport aus

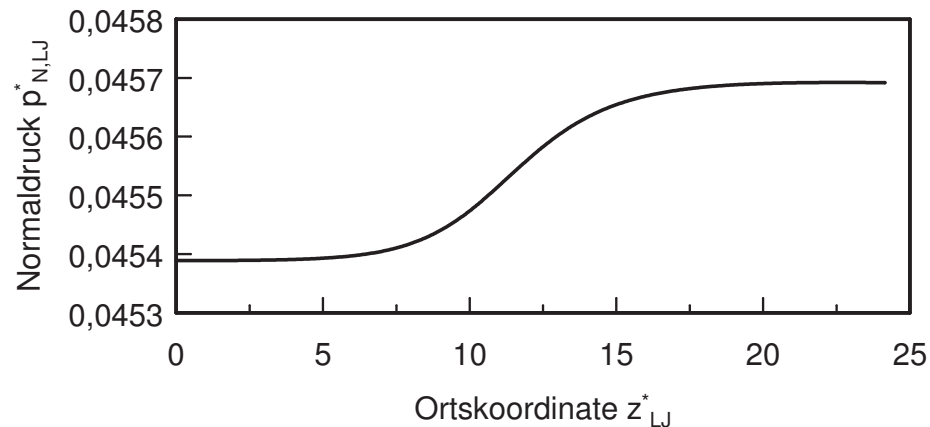


Bild 4.47: Beispielhafter Verlauf des Normaldrucks im Phasengrenzbereich. Berechnung mit der Zustandsgleichung nach van der Waals bei einer Temperatur  $T_{LJ,0}^* = 1,1$  und einer gaseitigen Druckabsenkung von  $p_N^{*g}/p^{*S} = 0,747$ .

Gleichung 4.27 (bei positivem Koeffizienten  $L$ ) ist im Phasengrenzbereich offensichtlich nicht anwendbar.

Für zwei weitere Größen, die Druckkomponenten  $p_T^*$  und  $p_N^*$ , sind die Verläufe in den Bildern 4.39 bis 4.44 im zweiten Diagramm von oben aufgetragen. Die Verläufe der Tangentialkomponente des Drucks zeigen, dass sich das charakteristische Minimum vertieft und eine leichte Ausweitung in Richtung Gasphase bei zunehmender Normaldruckabsenkung stattfindet. Der Normaldruck steigt vom Kernphasenwert in der Gasphase entgegen der Richtung des Stoffstroms zum Wert in der flüssigen Phase an. Ein beispielhafter Verlauf des Normaldrucks im Phasengrenzbereich bei Druckabsenkung in der Gasphase zeigt Bild 4.47. Die Differenz der Kernphasenwerte für den Normaldruck in Gas- und Flüssigphase ist durch Gleichung (4.63) gegeben und vergrößert sich durch zunehmende Stoffstromdichte  $\dot{n}_z^*$  und eine steigende Differenz der Kernphasendichten. Beides ist hier der Fall. Auf eine direkte Bestimmung der Differenz für den hier berechneten Fall der Dampfdruckabsenkung und den gewählten Temperaturrandbedingungen durch die gewonnenen Ergebnisse bezüglich der Stoffstromdichte und der Kernphasendichten wird noch eingegangen. Desweiteren wird durch den Verlauf der beiden Druckkomponenten die Grenzflächenspannung des Systems beschrieben. Vor einer diesbezüglichen Untersuchung soll aber die Diskussion der berechneten Stoffstromdichten und Temperaturabsenkungen in der Gasphase dargestellt werden.

Die Ergebnisse hierzu sind mit den Resultaten der molakulardynamischen Simulatio-



nen zunächst für den Fall der Umrechnung Absorbtionsrate in Gasdruckabsenkung nach  $p_{LJ,N}^{*g}/p_{LJ}^{*S} = 1 - r$  in Bild 4.48 dargestellt. Die Berechnungen mit der Zustandsgleichung nach van der Waals liefern Stoffstromdichten, die bei allen Temperaturen über denen nach der Peng-Robinson Gleichung liegen. Mit Ausnahme der größten berechneten Temperatur  $T_{LJ,0}^* = 1,1$  bei Verwendung der Gleichung nach van der Waals konnten Lösungen für die Differentialgleichungssysteme bis zu Gasdruckabsenkungen gefunden werden, die für die resultierende Stoffstromdichte auf einen asymptotischen Wert zulaufen. Eine weitere Absenkung des Gasdrucks wurde bei allen Berechnungen durch die örtliche Begrenzung verursacht, die der qualitativ geforderte Temperaturverlauf verhinderte. Dies kann, wie die Berechnung bei  $T_{LJ,0}^* = 1,1$  zeigt, aber auch vor Erreichen des asymptotischen Wertes für die Stoffstromdichte eintreten. Bei einer Temperatur von  $T_{LJ,0}^* = 0,85$  liegt der "Plateau"-Wert für die Stoffstromdichte, der mit der Gleichung nach van der Waals berechnet wird, um mehr als das Doppelte über dem des mit der Gleichung nach Peng-Robinson berechneten Wertes. Bei der kleinsten Temperatur von  $T_{LJ,0}^* = 0,7$  wird ein mehr als vierfacher Wert berechnet. Die Ergebnisse der Simulation lassen nur bei der Temperatur  $T_{LJ}^* = 0,7$  einen asymptotischen Verlauf erkennen. Für die höchste berechnete Temperatur  $T_{LJ,0}^* = 1,1$  liegen die simulierten Stoffstromdichten zwischen den berechneten der beiden Zustandsgleichungen. Für die kleineren Temperaturen werden kleinere Stoffstromdichten simuliert, als sie durch die Bilanzgleichungen beschrieben werden.

Die Absenkung der Gastemperaturen wird ebenso wie die Stoffstromdichte durch die van der Waals Gleichung größer als durch die Peng-Robinson Gleichung beschrieben. Beide Gleichungen beschreiben die Absenkung, wiederum stärker als sie durch die Simulationsergebnisse wiedergegeben werden. Bei  $T_{LJ,0}^* = 1,1$  (hier werden die Stoffstromdichten gut durch die Simulationsergebnisse wiedergegeben) ist die Abweichung der Temperaturabsenkung am größten. Bei  $T_{LJ,0}^* = 0,85$  und  $T_{LJ,0}^* = 0,7$  liegen die Ergebnisse der Peng-Robinson-Gleichung gut an den Ergebnissen der Simulation, aufgrund der statistischen Schwankung ist insbesondere bei  $T_{LJ,0}^* = 0,7$  eine Aussage schwierig. Der Verlauf der Simulationsergebnisse weist qualitativ einen eher "bauchigeren" Verlauf auf.

Die nahezu identischen Plateauwerte der Berechnungen mit der Peng-Robinson-Gleichung bei  $T_{LJ,0}^* = 0,7$  und  $T_{LJ,0}^* = 0,85$  und der Endwerte der Simulation ( $r = 1$ ) bezüglich der Stoffstromdichte und die zu kleine Wiedergabe der Temperaturabsenkung in der Gasphase bei allen Basistemperaturen kommen einer veränderten Umrechnung der Ab-

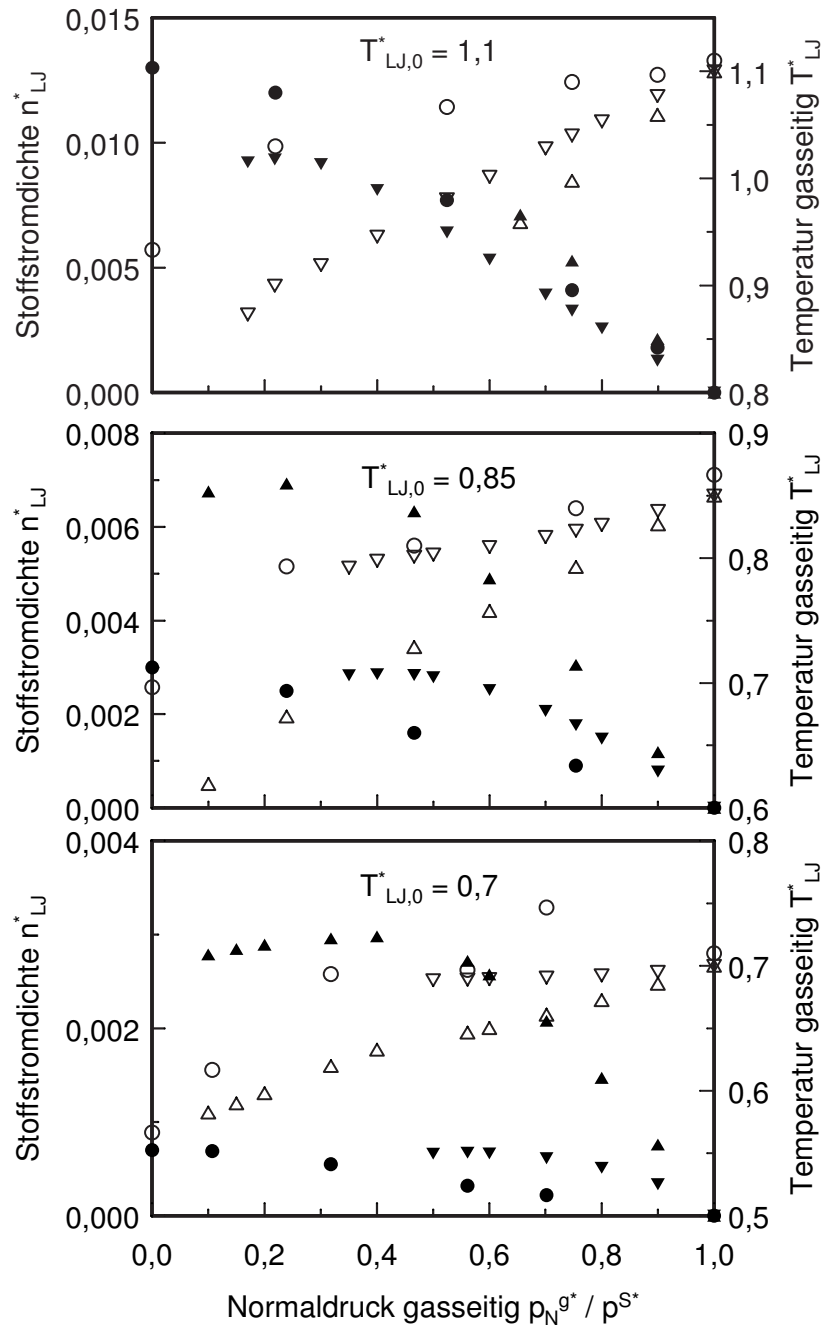


Bild 4.48: Vergleich von Stoffstromdichten (ausgefüllt) und gaseitiger Temperatur (nicht ausgefüllt) bei Verdampfungsvorgang durch gaseitige Normaldruckabsenkung ( $p_{LJ,N}^{g*}/p_{LJ}^{S*} = 1 - r$ ). Legende: (●) und (○) MD-Simulation mit LJ-Potential nach Lotfi [31]; Bilanzgleichungen mit verkürztem Ansatz nach Cahn und Hilliard: (▲) und (△) Zustandsgleichung nach van der Waals und (▼) und (▽) Zustandsgleichung nach Peng-Robinson.

sorbtiionsrate nach Gleichung (4.65) entgegen. Für diesen Fall ist eine Darstellung der berechneten Werte nur bis zur Absenkung von  $C(T_{LJ,0}^*)$  sinnvoll, die Simulationswerte werden entlang der Ordinate gestaucht. Das Ergebnis dieser Transformation zeigt Bild 4.49. Die mit der Gleichung nach Peng-Robinson berechneten Stoffstromdichten bei den Temperaturen  $T_{LJ,0}^* = 0,7$  und  $T_{LJ,0}^* = 0,85$  beschreiben die Simulationsergebnisse gut, die Temperaturabsenkung in der Gasphase der Simulationsergebnisse kann durch die Gleichung bei großer Druckabsenkung nicht mehr nachvollzogen werden. Der "bauchigere" Verlauf der Simulationsergebnisse, der bei der größten Temperatur von  $T_{LJ,0}^* = 1,1$  noch zu einer gleichen Temperaturverringerng bei großer Druckabsenkung von ca. 0,37 kommt, führt bei der kleinsten Temperatur zu einer Temperaturverringerng, wiederum bei großer Druckabsenkung, die auch die Berechnung der Gleichung nach van der Waals noch unterschreitet.

Bereits Untersuchungen von Hertz und Knudsen [31] (s.a. [20] und [30]) ergaben eine Proportionalität von Stoffstromdichte und treibender Untersättigung im Dampf. Dies wird auch durch die hier durchgeführten Berechnungen für den Anfangsbereich der Dampfdruckabsenkung bestätigt. Für starke Dampfdruckabsenkung ergibt sich allerdings der o.b. Plateauverlauf. Die Größe des linearen Bereichs ist abhängig von Temperatur und Zustandsgleichung. Eine Korrelation mit der Form des Verlaufs des chemischen Potentials ist nicht erkennbar. Eine ausgeprägte Stufenform wird sowohl im linearen Bereich als auch auf dem Plateau beobachtet. Auch die Größe der Proportionalitätskonstanten  $K$  ist abhängig von Temperatur und Zustandsgröße. Im linearen Bereich gilt somit

$$\dot{n}_z^* = K(T, Zgl.) \cdot \frac{p_N^{*g}}{p_N^{*g,S}} \quad (4.66)$$

Für die Normaldruckdifferenz zwischen den Kernphasen gilt mit Gleichung (4.63)

$$p_N^{*1} - p_N^{*g} = \frac{\dot{n}_z^{*2}}{c'_{LJ}} \left( \frac{1}{\tilde{\rho}^{*g}} - \frac{1}{\tilde{\rho}^{*1}} \right) \quad (4.67)$$

Mit den aus den Berechnungen gewonnenen Zusammenhängen durch die Gleichungen (4.66) und (4.67) und unter Näherung einer konstanten Flüssigdicthe lässt sich somit die Differenz der Normaldrücke zwischen flüssiger und gasförmiger Phase direkt aus

$$p_N^{*1} - p_N^{*g} = \frac{K^2}{c'_{LJ}} \left( \frac{p_N^{*g}}{p^{*S}} \right)^2 \left( \frac{1}{\tilde{\rho}^{*g,S}} \cdot \frac{p_N^{*g}}{p^{*S}} - \frac{1}{\tilde{\rho}^{*1,S}} \right) \quad (4.68)$$

bestimmen. In der hier verwendeten kritischen Reduktionskonvention muss  $K$  bei einer Bestimmung aus den Grafiken in Bild 4.49 entsprechend umgerechnet werden.

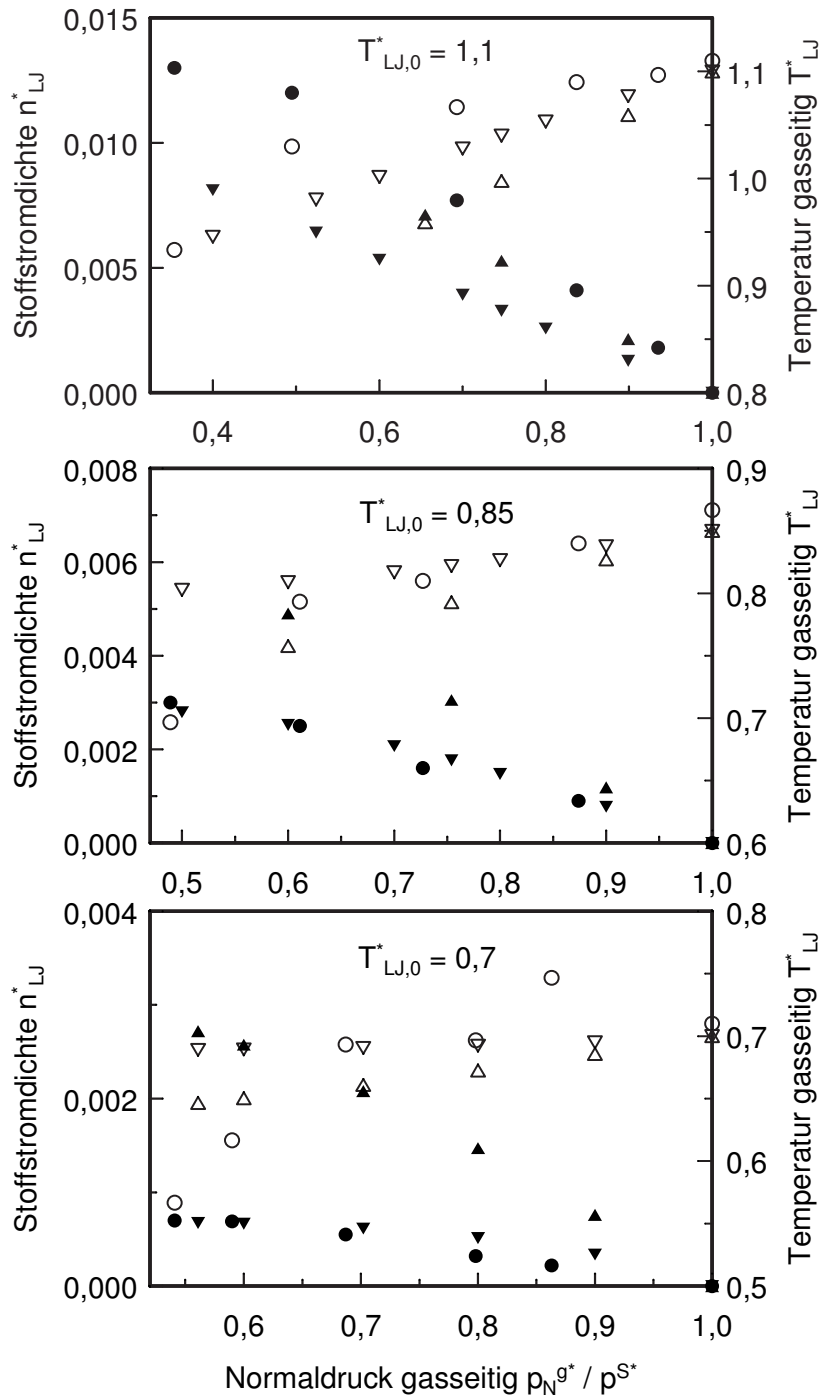


Bild 4.49: Vergleich von Stoffstromdichten (ausgefüllt) und gaseitiger Temperatur (nicht ausgefüllt) bei Verdampfungsvorgang durch gaseitige Normaldruckabsenkung ( $p_N^{g*} / p^{S*} = 1 - (1 - C) \cdot r$ ). Legende: (●) und (○) MD-Simulation mit LJ-Potential nach Lotfi [31]; Bilanzgleichungen mit verkürztem Ansatz nach Cahn und Hilliard: (▲) und (△) Zustandsgleichung nach van der Waals und (▼) und (▽) Zustandsgleichung nach Peng-Robinson.

Analog zur Berechnung im Gleichgewicht wird zur Untersuchung des Verhaltens der Grenzflächenspannung für den hier untersuchten Nichtgleichgewichtsfall das Integral über  $p_N(z) - p_T(z)$  über den Ortsbereich zur Berechnung verwendet. Experimentelle Ergebnisse zeigen ein Ansteigen der Grenzflächenspannung bei Verdampfungsvorgängen [31]. Dieses Verhalten wird auch bei den Berechnungen in dieser Arbeit beobachtet. In Bild 4.50 sind für die zwei verwendeten Zustandsgleichungen und drei Temperaturen die Veränderung im Vergleich zum berechneten Gleichgewichtswert über der relativen Druckabsenkung aufgetragen. Der Anstieg der Grenzflächenspannung wird von den Zu-

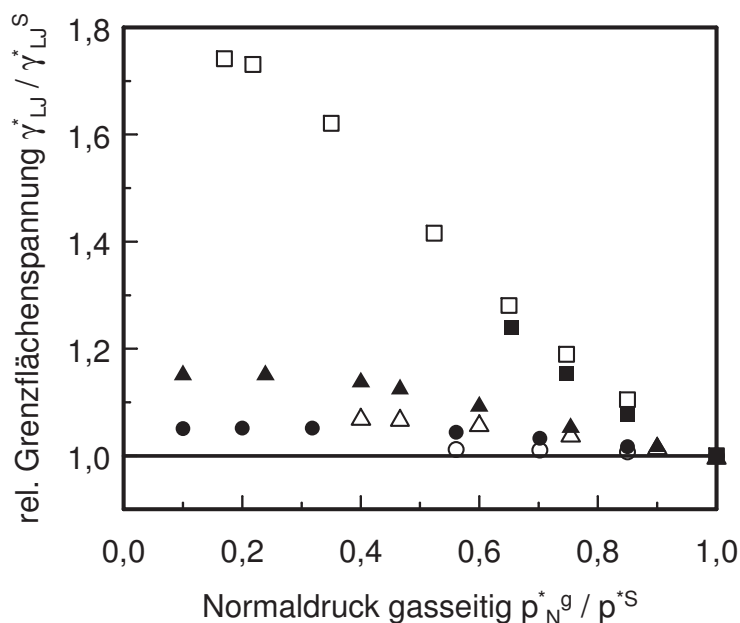


Bild 4.50: Vergleich der relativen Grenzflächenspannungen  $\gamma_{LJ}^* / \gamma_{LJ}^{*S}$  bei Verdampfungsvorgang in Abhängigkeit der gaseitigen Normaldruckabsenkung. Berechnung mit Bilanzgleichungen und verkürztem Ansatz nach Cahn und Hilliard und Zustandsgleichung nach van der Waals (ausgefüllt) und Peng-Robinson (leer). Legende ( $T_{LJ,0}^*$ ): (●) und (○) 0,7; (▲) und (△) 0,85; (■) und (□) 1,1.

standsgleichungen unterschiedlich stark beschrieben. Bei beiden Gleichungen verstärkt sich der Anstieg zu größeren Temperaturen hin bei gaseitiger Dampfdruckverringerung. Der Vergleich zwischen den beiden Gleichungen ist durch die unterschiedlichen Bereiche der Berechnungen bezüglich der Dampfdruckabsenkung nur eingeschränkt möglich. Bei der kleinsten berechneten Druckabsenkung bei  $T_{LJ,0}^* = 0,7$  ( $p_N^{*g} / p^{*S} = 0,561$ ) steigt die Grenzflächenspannung mit der Gleichung nach van der Waals um 4 %, während der An-

stieg bei der Peng-Robinson-Gleichung nur 1 % beträgt. Bei der mittleren Temperatur  $T_{LJ,0}^* = 0,85$  ( $p_N^{*g}/p^{*S} = 0,4$ ) werden Anstiege von 14 % (van der Waals) und 7 % (Peng-Robinson) berechnet. Der Anstieg bei größter berechneter Temperatur von  $T_{LJ,0}^* = 1,1$  beträgt mit der thermischen Zustandsgleichung nach van der Waals 24 % ( $p_N^{*g}/p^{*S} = 0,655$ ) und mit der Gleichung nach Peng-Robinson 28 % ( $p_N^{*g}/p^{*S} = 0,650$ ). Die berechneten Werte für den Anstieg der Grenzflächenspannung bei einer großen Druckabsenkung auf  $p_N^{*g}/p^{*S} = 0,2$  liegen für die berechneten Temperaturen bei 5 % ( $T_{LJ,0}^* = 0,7$ , van der Waals), 16 % ( $T_{LJ,0}^* = 0,85$  van der Waals) und 73 % ( $T_{LJ,0}^* = 1,1$  Peng-Robinson).

---

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Ausgangspunkt der Berechnungen zur Beschreibung des Phasengrenzbereiches zwischen flüssiger und gasförmiger Phase ist ein Ansatz nach Cahn und Hilliard für die freie Energie einer inhomogenen Phase. Eine Taylorentwicklung für die freie Energiedichte um den Entwicklungspunkt der freien Energie einer homogenen Phase bezüglich Ableitungen der Dichte nach dem Ort sind der Hintergrund des Ansatzes (Dichtegradiententheorie). Sowohl Cahn und Hilliard als auch alle Folgearbeiten gehen davon aus, dass aufgrund der integralen Darstellung der freien Energie des Systems auch der Inhomogenitätsanteil der lokalen freien Energiedichte durch nur einen Anteil beschrieben werden kann. Dieser berücksichtigt die erste Ableitung zum Quadrat. Anhand der Herleitung wird im Rahmen dieser Arbeit deutlich gemacht, dass auch ein zweiter Term, der die zweite Ableitung enthält, zur Berechnung von lokalen Größen zu berücksichtigen ist. Desweiteren wird im Rahmen dieser Arbeit ein neuer Ansatz für die freie Energie einer inhomogenen Phase nach Prof. Morgner aus Leipzig untersucht. Hier wird die Inhomogenität, also der Einfluss der Nachbarbereiche auf einen Ort im Phasengrenzbereich, durch eine gewichtete Dichte in der inneren Energie berücksichtigt.

Es wurden molekulardynamische Simulationen mit dem Lennard-Jones Modellfluid für einen Phasengrenzbereich bei drei Temperaturen im thermodynamischen Gleichgewicht durchgeführt (Dichte- und Druckverläufe, sowie Grenzflächenspannungen). Hierbei sind insbesondere durch eine große Anzahl an Zeitschritten und der Entwicklung einer Schwerpunktskorrektur, die das Wandern des Teilchenkollektivs durch übertretende Teilchen im Simulationsraum berücksichtigt, Dichteverläufe von hoher Genauigkeit berechnet worden.

Eine genaue Untersuchung des Phasengrenzbereichs im Gleichgewicht ist notwendig, weil die Wiedergabe der Ausdehnung und Zusammensetzung zur Beschreibung von Diffusionsprozessen, also Nichtgleichgewichtszuständen von Mehrkomponentensystemen, wichtig ist. Die genaue Wiedergabe der Simulationsergebnisse des Lennard-Jones Fluides für die Grenzflächenspannung und die Verläufe von Dichte und Druck durch den Phasen-

grenzbereich durch Ansätze für die freie Energie einer inhomogenen Phase wird durch zwei Faktoren begrenzt. Erstens ist die Beschreibung des Lennard-Jones Fluids durch die gewählten Zustandsgleichungen im meta- und instabilen Bereich eine Näherung. Zur Berechnung analoger Systeme zu den Simulationen mit den kontinuumsmechanischen Ansätzen wurden kubische Gleichungen und die Fundamentalgleichung für das Lennard-Jones Modell nach Mecke ausgewählt. Zweitens beinhalten die Ansätze selbst Näherungen. Im Falle des Ansatzes nach Cahn und Hilliard ist dies der Abbruch der Taylor-Reihe, für den Ansatz nach Morgner im Rahmen dieser Arbeit die Wahl der Normalverteilung als Gewichtungsfunktion. Die Untersuchung von zwei unterschiedlichen Ansätzen bietet die Möglichkeit auch eine Abschätzung dieses Fehlers vorzunehmen.

Für den Ansatz nach Cahn und Hilliard wurde eine allgemeine Ableitung des Drucktensors durchgeführt, die die Tangentialkomponente des Drucks bereitstellt und neben den Dichteverläufen und Werten für die Grenzflächenspannung einen Vergleich mit den Simulationsergebnissen ermöglicht. Hierbei wurde anhand des Verlaufs der Tangentialkomponente des Druckes der Einfluss des bislang vernachlässigten Terms in der lokalen freien Energiedichte deutlich gemacht. Die Anpassung des Parameters  $\kappa_1$  ist jedoch nur eingeschränkt möglich. Eine Verschiebung des Minimums in Richtung flüssiger Phase bis hin zu einer ähnlichen relativen Position, wie sie die Simulationsergebnisse aufweisen, führt einerseits zu einer erheblichen Verzerrung des Verlaufs in der Gasphase. Andererseits wird das Minimum dann quantitativ im Vergleich zu den Simulationen zu stark wiedergegeben. Aufgrund der Ergebnisse mit dem alternativen Ansatz nach Morgner, der das flüssigseitig verschobene Minimum mit den gleichen Zustandsgleichungen gut wiedergibt, ist offensichtlich für eine bessere Beschreibung des Druckprofils ein späterer Abbruch der Taylor-Reihe notwendig.

Für den Ansatz nach Morgner konnten mit der originalen Gleichung für das chemische Potential von Morgner zunächst nur für die Gleichung nach van der Waals Verläufe berechnet werden, die die geforderte Konstanz des chemischen Potentials erfüllen. Eine neue Herleitung des chemischen Potentials aus dem Ansatz für die freie Energie zeigt jedoch, dass diese eine Näherung darstellt. Mit der neuen Gleichung wurden auch für alle anderen kubischen Gleichungen und die Zustandsgleichung nach Mecke Lösungen für die Verläufe der Dichte berechnet.

Die Abweichungen vom simulierten Wert für die Grenzflächenspannung bei den beiden nicht zur Anpassung verwendeten Temperaturen werden mit Ausnahme der Gleichung



---

nach Redlich-Kwong bei einer Beschreibung durch den Ansatz nach Morgner kleiner als mit dem Ansatz nach Cahn und Hilliard. Die Verläufe der Dichte werden von beiden Ansätzen in erster Näherung gleich wiedergegeben.

Zur Beschreibung von Nichtgleichgewichtszuständen im Phasengrenzbereich (Verdampfung, Kondensation) wurden die Bilanzgleichungen für Masse, Impuls und Energie mit dem Gradientenansatz nach Cahn und Hilliard unter Anwendung der Ausdrücke für den Drucktensor (verkürzter Ansatz) verbunden. Die Werte für die Wärmeleitfähigkeit des Lennard-Jones Fluides wurden durch weitere durchgeführte molekulardynamische Simulationen gewonnen. Das Differentialgleichungssystem wurde verwendet zur analogen Berechnung der Ergebnisse von molekulardynamischen Simulationen nach Lotfi für Verdampfungsvorgänge durch Absenkung des gaseitigen Drucks normal zur Grenzfläche. Qualitativ werden die Verläufe der Temperatur durch die Grenzschicht von den Berechnungen gut wiedergegeben. Die Verläufe des chemischen Potentials weisen teilweise Minima im Phasengrenzbereich auf. Ein Vergleich der Ergebnisse bei unterschiedlichen Dampfdruckabsenkungen gibt Aufschluss über die Güte der berechneten Temperaturabsenkungen in der Gasphase und die berechneten Stoffstromdichten. Partiiell sind sehr gute quantitative Übereinstimmungen zu beobachten. Bei beiden berechneten Zustandsgleichungen werden jedoch unterschiedliche quantitative Abhängigkeiten der Steigerung von Stoffstromdichte bei steigender Temperatur und Abweichung vom Gleichgewichtszustand von den Simulationsergebnissen festgestellt. Der gaseitige Temperaturabfall wird durch die Simulationen mit zunehmender Druckabsenkung in einem "bauchigeren" Verlauf beschrieben.

Desweiteren wurden exemplarisch Berechnungen von verschiedenen Verdampfungs- und Kondensationssituationen des realen Stoffsystems Wasser durchgeführt.

Die Ergebnisse der Berechnungen zum Ansatz nach Morgner zeigen, dass dieser mit nur einem anpassbaren Parameter ein besseres Potential besitzt, als der Ansatz nach Cahn und Hilliard. Eine Ableitung der Normalkomponente des Drucks, um auch hier die Berechnung für das Nichtgleichgewicht zu ermöglichen, stellt sicher eine vielversprechende Aufgabe dar. Zukünftige Arbeiten werden eine Erweiterung der hier für Einstoffsysteme durchgeführten Nichtgleichgewichtsberechnungen auf Mehrkomponentensysteme zum Ziel haben müssen. Hierzu ist dann die Beschreibung von Diffusionsvorgängen im Phasengrenzbereich notwendig. Eine Anwendung der für den Gleichgewichtsfall schon vorgenommenen Einbeziehung des Einflusses der Oberflächenenergie eines angrenzenden

Festkörpers auf diese Verläufe für den Nichtgleichgewichtsfall ist ein weiterer Schritt. Die Anwendung auf Fragestellungen von Systemen technischer Bedeutung macht zudem eine Erweiterung der Dichtegradiententheorie für den mehrdimensionalen Fall (gekrümmte Grenzflächen) notwendig.

---

## A Gleichungen zur Bestimmung der Konstanten $a'$ , $b'$ und $c'$

Gleichung (4.17) in die Gleichungen (4.18), (4.19) und (4.20) eingesetzt, ergibt:

$$1 = \frac{1}{c' - b'} - \frac{a'}{c'^2 + ub'c' + wb'^2} \quad (\text{A.1})$$

$$0 = -\frac{c'}{(c' - b')^2} + \frac{a'(2c'^2 + ub'c')}{(c'^2 + ub'c' + wb'^2)^2} \quad (\text{A.2})$$

$$0 = \frac{2c'^2}{(c' - b')^3} - \frac{2a'(3c'^4 + 3c'^3ub' - c'^2wb'^2 + u^2b'^2c'^2)}{(c'^2 + ub'c' + wb'^2)^3} \quad (\text{A.3})$$

A Gleichungen zur Bestimmung der Konstanten  $a'$ ,  $b'$  und  $c'$

---

---

## B Reduzierte Größen

### B.1 Reduzierung mit kritischen Größen

Variablen, die mit den kritischen Größen reduziert sind, werden nur durch den hochgestellten Index \* gekennzeichnet. Die Reduzierung erfolgt mit der kritischen Temperatur  $T_c$  und dem kritischen Druck  $p_c$ . Die kritische Dichte  $\tilde{\rho}_c$  wird mit diesen beiden Größen über den Parameter  $c'$  verknüpft ( $\tilde{\rho}_c = p_c/c'RT_c$ ). Desweiteren wird die universelle Gaskonstante  $R$  und die Stefan-Boltzmann Konstante  $k_B$ , sowie die Molmasse  $M$  verwendet. Zur Avogadro Konstanten  $N_A$  gilt die Beziehung  $N_A \cdot k_B = R$ .

Als charakteristische Länge  $z_{ch}$  zur Reduzierung der Ortskoordinate  $z$  wird die Kantenlänge eines Würfels mit einem Teilchen Inhalt am kritischen Punkt gewählt.

$$z_{ch} = \sqrt[3]{\frac{\tilde{v}_c}{N_A}} = \sqrt[3]{\frac{c'T_c k}{p_c}} \quad (\text{B.1})$$

Temperatur:	$T^* = \frac{T}{T_c}$
Druck:	$p^* = \frac{p}{p_c}$
Dichte (Volumen):	$\tilde{\rho}^* = \frac{\tilde{\rho}}{\tilde{\rho}_c} = \frac{\tilde{\rho}}{\frac{p_c}{c'RT_c}} = \frac{\tilde{v}_c}{\tilde{v}} = \frac{1}{\tilde{v}^*}$
molare energetische Größen:	$\tilde{e}^* = \frac{\tilde{e}}{RT_c}$
molare Entropie:	$\tilde{s}^* = \frac{\tilde{s}}{R}$
molare isochore Wärmekapazität:	$\tilde{c}_V^* = \frac{\tilde{c}_V}{R}$
Ortskoordinate (Länge):	$z^* = \frac{z}{\sqrt[3]{\frac{c'T_c k}{p_c}}}$

$$\text{Cahn-Hilliard-Parameter 1:} \quad \kappa_1^* = \frac{\kappa}{\frac{c'^{\frac{5}{3}} T_c^{\frac{5}{3}} k^{\frac{2}{3}} R}{p_c^{\frac{2}{3}}}}$$

$$\text{Cahn-Hilliard-Parameter 2:} \quad \kappa_2^* = \frac{\kappa}{\frac{c'^{\frac{8}{3}} T_c^{\frac{8}{3}} k^{\frac{2}{3}} R^2}{p_c^{\frac{5}{3}}}}$$

$$\text{Grenzflächenspannung:} \quad \gamma^* = \frac{\gamma}{\sqrt[3]{p_c^2 T_c c' k}}$$

$$\text{Zeit:} \quad t^* = \frac{t}{\frac{k^{\frac{1}{3}} c'^{\frac{1}{3}} M^{\frac{1}{2}}}{T_c^{\frac{1}{6}} p_c^{\frac{1}{3}} R^{\frac{1}{2}}}}$$

$$\text{Stoffstromdichte:} \quad \dot{n}^* = \frac{\dot{n}}{\frac{p_c}{c' R^{\frac{1}{2}} T_c^{\frac{1}{2}} M^{\frac{1}{2}}}}$$

$$\text{Wärmeleitfähigkeit:} \quad \lambda^* = \frac{\lambda}{\frac{k}{t_{ch} z_{ch}}} = \frac{\lambda}{\frac{p_c^{\frac{2}{3}} R^{\frac{1}{2}} k^{\frac{1}{3}}}{c'^{\frac{2}{3}} T_c^{\frac{1}{6}} M^{\frac{1}{2}}}}$$

## B.2 Reduzierung mit Potentialparametern des Lennard-Jones Modellfluid

Bei Berechnungen mit dem Lennard-Jones Modellfluids werden physikalische Größen üblicherweise mit den Parametern des Potentials, dem Abstand zweier Moleküle  $\sigma$  und der Potentialtiefe  $\epsilon$ , sowie der Teilchenmasse  $m_T$  und der Boltzmannkonstanten  $k_B$  reduziert. Zur Umrechnung von teilchen- auf stoffmengenbezogene Größen wird zusätzlich die Avogadrokonstante  $N_A = R/k_B$  benötigt. Diese Konvention der Reduktion wird in dieser Arbeit als Lennard-Jones-Reduktion (LJ-Reduktion) bezeichnet und durch den zusätzlichen tiefgestellten Index LJ gekennzeichnet.

$$\text{Temperatur:} \quad T_{LJ}^* = \frac{T}{\frac{\epsilon}{k_B}}$$

$$\text{Druck:} \quad p_{LJ}^* = \frac{p}{\frac{\epsilon}{\sigma^3}}$$

$$\text{Dichte:} \quad \rho_{T,LJ}^* = \frac{\rho_T}{\frac{1}{\sigma^3}}$$

$$\text{Energetische Größen:} \quad E_{LJ}^* = \frac{E}{\epsilon}$$

Entropie:	$S_{LJ}^* = \frac{S}{k_B}$
Isochore Wärmekapazität:	$C_{V,LJ}^* = \frac{C_V}{k_B}$
Ortskoordinate (Länge):	$z_{LJ}^* = \frac{z}{\sigma}$
Cahn-Hilliard-Parameter 1:	$\kappa_{1,LJ}^* = \frac{\kappa}{\frac{\sigma^2 R \epsilon}{k_B}}$
Cahn-Hilliard-Parameter 2:	$\kappa_{2,LJ}^* = \frac{\kappa}{\frac{\sigma^5 R^2 \epsilon}{k_B^2}}$
Grenzflächenspannung:	$\gamma_{LJ}^* = \frac{\gamma}{\sigma^2}$
Zeit:	$t_{LJ}^* = \frac{t}{\sigma \sqrt{m_T / \epsilon}}$
Wärmeleitfähigkeit:	$\lambda_{LJ}^* = \frac{\lambda}{\frac{k_B}{\sigma^2} \sqrt{\epsilon / m_T}}$

## B.3 Umrechnung der beiden Reduzierungsformen

Zum Vergleich von Ergebnissen aus molekulardynamischen Simulationen des Lennard-Jones Modellfluids mit Ergebnissen der Dichtegradiententheorie kombiniert mit einer kubischen Zustandsgleichung (z. B. Peng-Robinson) ist es notwendig, die reduzierten Größen beider Berechnungen ineinander umrechnen zu können. Für das Lennard-Jones Fluid ergibt sich nach Mecke [33] für die LJ-reduzierte kritische Temperatur ein Wert von  $T_{LJ,c}^* = 1,328$  und für die LJ-reduzierte kritische Teilchendichte ein Wert von  $\rho_{T,LJ,c}^* = 0,3107$ . Für den LJ-reduzierten kritischen Druck lässt sich mit der Zustandsgleichung ein Wert berechnen zu  $p_{LJ,c}^* = 0,1352$ .

### Umrechnungsfaktoren

Temperatur:	$T^* = \frac{T}{T_c} = \frac{T_{LJ}^* \frac{\epsilon}{k_B}}{T_{LJ,c}^* \frac{\epsilon}{k_B}} = \frac{1}{T_{LJ,c}^*} T_{LJ}^* = 0,7530 \cdot T_{LJ}^*$
Dichte:	$\tilde{\rho}^* = \frac{1}{\rho_{T,LJ,c}^*} \rho_{T,LJ}^* = 3,219 \cdot \rho_{T,LJ}^*$

Druck: 
$$p^* = \frac{1}{p_{LJ,c}^*} p_{LJ}^* = 7,396 \cdot p_{LJ}^*$$

Parameter  $c'_{LJ}$  für das LJ-Fluid:

$$c'_{LJ} = \frac{p_c}{RT_c \tilde{\rho}_c} = \frac{p_{LJ,c}^* \frac{\epsilon}{\sigma^3}}{R \cdot T_{LJ,c}^* \frac{\epsilon}{k_B} \cdot \frac{1}{R} \tilde{\rho}_{T,LJ,c}^* \frac{1}{\sigma^3}} = \frac{p_{LJ,c}^*}{T_{LJ,c}^* \tilde{\rho}_{T,LJ,c}^*} = 0,3277 \quad (\text{B.2})$$

Energie: 
$$\tilde{e}^* = \frac{1}{T_{LJ,c}^*} E_{LJ}^* = 0,7530 \cdot E_{LJ}^*$$

Entropie: 
$$\tilde{s}^* = S_{LJ}^*$$

Ortskoordinate (Länge): 
$$z^* = \rho_{T,LJ,c}^{*\frac{1}{3}} \cdot z_{LJ}^* = 0,6773 \cdot z_{LJ}^*$$

Cahn-Hilliard-Parameter 1 : 
$$\kappa_1^* = \frac{\rho_{T,LJ,c}^{*\frac{2}{3}}}{c'_{LJ} T_{LJ,c}^*} \kappa_{1,LJ}^* = 1,054 \cdot \kappa_{LJ}^*$$

Cahn-Hilliard-Parameter 2 : 
$$\kappa_2^* = \frac{\rho_{T,LJ,c}^{*\frac{5}{3}}}{c'_{LJ} T_{LJ,c}^*} \kappa_{2,LJ}^* = 0,3275 \cdot \kappa_{LJ}^*$$

Grenzflächenspannung: 
$$\gamma^* = \frac{1}{c'_{LJ} T_{LJ,c}^* \rho_{T,LJ,c}^{*\frac{2}{3}}} \gamma_{LJ}^* = 5,009 \cdot \gamma_{LJ}^*$$

Zeit: 
$$t^* = T_{LJ,c}^{*\frac{1}{2}} \rho_{T,LJ,c}^{*\frac{1}{3}} t_{LJ}^* = 0,7805 \cdot t_{LJ}^*$$

Wärmeleitfähigkeit: 
$$\lambda^* = \frac{1}{T_{LJ,c}^{*\frac{1}{2}} \rho_{T,LJ,c}^{*\frac{2}{3}}} \lambda_{LJ}^* = 1,892 \cdot \lambda_{LJ}^*$$

Stoffstromdichte: 
$$\dot{n}^* = \frac{1}{T_{LJ,c}^{*\frac{1}{2}} \rho_{T,LJ,c}^*} \dot{n}_{LJ}^* = 2,793 \cdot \dot{n}_{LJ}^*$$



---

## C Thermische, kalorische und entropische Zustandsgrößen aus der generalisierten Zustandsgleichung vom Typ van der Waals

### C.1 Innere Energie

Zur Berechnung der inneren Energie aus einer druckexpliziten thermischen Zustandsgleichung und der molaren isochoren Wärmekapazität im idealen Gaszustand  $\tilde{c}_V^0$  des betrachteten Fluids steht die bekannte Beziehung z.B. nach Baehr [4] zur Verfügung. Mit der reduzierten isochoren Wärmekapazität im idealen Gaszustand  $\tilde{c}_V^{0*}$  und der reduzierten inneren Energie  $\tilde{u}_0^*$  im Bezugszustand ideales Gas bei  $T_0^*$  ergibt sich für die reduzierte innere Energie

$$\tilde{u}^*(T^*, \tilde{v}^*) = \tilde{u}_0^*(T_0^*) + \int_{T_0^*}^{T^*} \tilde{c}_V^{0*}(T^*) dT^* + \int_{\infty}^{\tilde{v}^*} c' \left[ T^* \left( \frac{\partial p^*}{\partial T^*} \right)_{\tilde{v}^*} - p^* \right] d\tilde{v}^* \quad (C.1)$$

Für die reduzierte generalisierte kubische Zustandsgleichung nach Gleichung (4.17) gilt somit:

$$\begin{aligned} \tilde{u}^*(T^*, \tilde{v}^*) = & \tilde{u}_0^*(T_0^*) + \int_{T_0^*}^{T^*} \tilde{c}_V^{0*}(T^*) dT^* + \\ & + \frac{a'}{b'} \frac{(f - (\frac{\partial f}{\partial T^*})_{\omega} T^*)}{\sqrt{|4w - u^2|}} \ln \left| \frac{2c'\tilde{v}^* + ub' - b'\sqrt{|4w - u^2|}}{2c'\tilde{v}^* + ub' + b'\sqrt{|4w - u^2|}} \right| \end{aligned} \quad (C.2)$$

und für den Fall  $u = w = 0$  (van der Waals)

$$\tilde{u}^*(T^*, \tilde{v}^*) = \tilde{u}_0^*(T_0^*) + \int_{T_0^*}^{T^*} \tilde{c}_V^{0*}(T^*) dT^* - \frac{a'}{c'} \frac{f}{\tilde{v}^*} \quad (C.3)$$

## C.2 Enthalpie

Mit den Gleichungen (C.2) bzw. (C.3) und (4.17) berechnet sich die Enthalpie in kritisch reduzierten Größen nach

$$\tilde{h}^*(T^*, \tilde{v}^*) = \tilde{u}^*(T^*, \tilde{v}^*) + c' \cdot p^*(T^*, \tilde{v}^*) \cdot \tilde{v}^* \quad (\text{C.4})$$

## C.3 Entropie

Die Berechnung der Entropie aus einer thermischen Zustandsgleichung und der molaren isochoren Wärmekapazität erfolgt wiederum nach der bekannten Gleichung z.B. nach Baehr [4]. Diese lautet in reduzierter Form

$$\begin{aligned} \tilde{s}^*(T^*, \tilde{v}^*) = \tilde{s}_0^*(T_0^*, \tilde{v}_0^*) + \int_{T_0^*}^{T^*} \frac{\tilde{c}_V^{0*}(T^*)}{T^*} dT^* + \ln \left( \frac{\tilde{v}^*}{\tilde{v}_0^*} \right) + \\ + \int_{\infty}^{\tilde{v}^*} \left[ c' \left( \frac{\partial p^*}{\partial T^*} \right)_{\tilde{v}^*} - \frac{1}{\tilde{v}^*} \right] d\tilde{v}^* \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

Einsetzen von Gleichung (4.17) liefert

$$\begin{aligned} \tilde{s}^*(T^*, \tilde{v}^*) = \tilde{s}_0^*(T_0^*, \tilde{v}_0^*) + \int_{T_0^*}^{T^*} \frac{\tilde{c}_V^{0*}(T^*)}{T^*} dT^* + \ln \left( \frac{\tilde{v}^*}{\tilde{v}_0^*} \right) + \\ + \ln \left( \frac{\tilde{v}^* - \frac{b'}{c'}}{\tilde{v}^*} \right) - \frac{a'}{b'} \frac{\left( \frac{\partial f}{\partial T^*} \right)_\omega}{\sqrt{|4w - u^2|}} \ln \left| \frac{2c'\tilde{v}^* + ub' - b'\sqrt{|4w - u^2|}}{2c'\tilde{v}^* + ub' + b'\sqrt{|4w - u^2|}} \right| \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

Für den Fall  $u = w = 0$  (van der Waals) fällt der letzte Summand weg.

## C.4 Freie Energie und freie Enthalpie

Mit den Gleichungen für die innere Energie  $\tilde{u}^*$  bzw. Enthalpie  $\tilde{h}^*$  und die Entropie  $\tilde{s}^*$  sind auch die freie Energie  $\tilde{f}^*$  bzw. die freie Enthalpie  $\tilde{g}^*$  in reduzierter Form berechenbar:

$$\tilde{f}^*(T^*, \tilde{v}^*) = \tilde{u}^*(T^*, \tilde{v}^*) - T^* \cdot \tilde{s}^*(T^*, \tilde{v}^*) \quad (\text{C.7})$$

$$\tilde{g}^*(T^*, \tilde{v}^*) = \tilde{h}^*(T^*, \tilde{v}^*) - T^* \cdot \tilde{s}^*(T^*, \tilde{v}^*) \quad (\text{C.8})$$

---

## D Grenzflächenspannung und Verlauf der Dichte nach Cahn und Hilliard in reduzierter Form

$$z^* = z_0^* + \int_{\tilde{\rho}_0^*}^{\tilde{\rho}^*} \left[ \frac{\kappa^*(\tilde{\rho}^*)}{(\tilde{g}_0^*(\tilde{\rho}^*) - \tilde{g}^{*S}) \frac{\tilde{\rho}^*}{c'} - (p_0^*(\tilde{\rho}^*) - p^{*S})} \right]^{\frac{1}{2}} d\tilde{\rho}^* \quad (\text{D.1})$$

$$\gamma^* = 2 \int_{\tilde{\rho}^{*g}}^{\tilde{\rho}^{*l}} \left[ \kappa^*(\tilde{\rho}^*) \left( (\tilde{g}_0^*(\tilde{\rho}^*) - \tilde{g}^{*S}) \frac{\tilde{\rho}^*}{c'} - (p_0^*(\tilde{\rho}^*) - p^{*S}) \right) \right]^{\frac{1}{2}} d\tilde{\rho}^* \quad (\text{D.2})$$

D Grenzflächenspannung und Verlauf der Dichte nach Cahn und Hilliard in reduzierter Form

---

## E Partielle Ableitungen der Bilanzgleichungen

Alle nicht angegebenen partiellen Ableitungen sind Null.

$$\left(\frac{\partial y'(1)}{\partial y(2)}\right)_{y(i) \neq y(2)} = 1 \quad (\text{E.1})$$

$$\left(\frac{\partial y'(2)}{\partial y(1)}\right)_{y(i) \neq y(1)} = \frac{\left(\frac{\partial p_0^*}{\partial \tilde{\rho}^*}\right)_{T^*} y(1) - (p_0^* - y(5))}{2\kappa^* y(1)^2} - \frac{y(2)^2}{2y(1)^2} \quad (\text{E.2})$$

$$\left(\frac{\partial y'(2)}{\partial y(2)}\right)_{y(i) \neq y(2)} = \frac{y(2)}{y(1)} \quad (\text{E.3})$$

$$\left(\frac{\partial y'(2)}{\partial y(3)}\right)_{y(i) \neq y(3)} = \frac{\left(\frac{\partial p_0^*}{\partial T^*}\right)_{\tilde{\rho}^*}}{2\kappa^* y(1)} \quad (\text{E.4})$$

$$\left(\frac{\partial y'(2)}{\partial y(5)}\right)_{y(i) \neq y(5)} = -\frac{1}{2\kappa^* y(1)} \quad (\text{E.5})$$

$$\left(\frac{\partial y'(3)}{\partial y(4)}\right)_{y(i) \neq y(4)} = 1 \quad (\text{E.6})$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial y'(4)}{\partial y(1)}\right)_{y(i) \neq y(1)} &= -\frac{\left(\frac{\partial \lambda^*}{\partial \tilde{\rho}^*}\right)_{T^*}}{\lambda^{*2}} \left[ \dot{n}_z^* \left( \left(\frac{\partial \tilde{u}_0^*}{\partial T^*}\right)_{\tilde{\rho}^*} y(4) + \left(\frac{\partial \tilde{u}_0^*}{\partial \tilde{\rho}^*}\right)_{T^*} y(2) + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + (p_0^* - 2y(5)) \frac{y(2)}{y(1)^2} c' \right) - y(4) \left( \left(\frac{\partial \lambda^*}{\partial T^*}\right)_{\tilde{\rho}^*} y(4) + \left(\frac{\partial \lambda^*}{\partial \tilde{\rho}^*}\right)_{T^*} y(2) \right) \right] \\ &\quad + \frac{1}{\lambda^*} \left[ \dot{n}_z^* \left( \left(\frac{\partial^2 \tilde{u}_0^*}{\partial T^* \partial \tilde{\rho}^*}\right) y(4) + \left(\frac{\partial^2 \tilde{u}_0^*}{\partial \tilde{\rho}^{*2}}\right)_{T^*} y(2) \right) \right. \\ &\quad \left. + y(2) c' \frac{\left(\frac{\partial p_0^*}{\partial \tilde{\rho}^*}\right)_{T^*} y(1) - 2(p_0^* - 2y(5))}{y(1)^3} \right) \\ &\quad \left. - y(4) \left( \left(\frac{\partial^2 \lambda^*}{\partial T^* \partial \tilde{\rho}^*}\right) y(4) + \left(\frac{\partial^2 \lambda^*}{\partial \tilde{\rho}^{*2}}\right)_{T^*} y(2) \right) \right] \quad (\text{E.7}) \end{aligned}$$

## E Partielle Ableitungen der Bilanzgleichungen

$$\left(\frac{\partial y'(4)}{\partial y(2)}\right)_{y(i) \neq y(2)} = \frac{1}{\lambda^*} \left[ \dot{n}_z^* \left( \left( \frac{\partial \tilde{u}_0^*}{\partial \tilde{\rho}^*} \right)_{T^*} + \frac{p_0^* - 2y(5)}{y(1)^2} c' \right) - y(4) \left( \frac{\partial \lambda^*}{\partial \tilde{\rho}^*} \right)_{T^*} \right] \quad (\text{E.8})$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial y'(4)}{\partial y(3)}\right)_{y(i) \neq y(3)} &= -\frac{\left(\frac{\partial \lambda^*}{\partial T^*}\right)_{\tilde{\rho}^*}}{\lambda^{*2}} \left[ \dot{n}_z^* \left( \left( \frac{\partial \tilde{u}_0^*}{\partial T^*} \right)_{\tilde{\rho}^*} y(4) + \left( \frac{\partial \tilde{u}_0^*}{\partial \tilde{\rho}^*} \right)_{T^*} y(2) + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + (p_0^* - 2y(5)) \frac{y(2)}{y(1)^2} c' \right) - y(4) \left( \left( \frac{\partial \lambda^*}{\partial T^*} \right)_{\tilde{\rho}^*} y(4) + \left( \frac{\partial \lambda^*}{\partial \tilde{\rho}^*} \right)_{T^*} y(2) \right) \right] \\ &\quad + \frac{1}{\lambda^*} \left[ \dot{n}_z^* \left( \left( \frac{\partial^2 \tilde{u}_0^*}{\partial T^{*2}} \right)_{\tilde{\rho}^*} y(4) + \left( \frac{\partial^2 \tilde{u}_0^*}{\partial \tilde{\rho}^* \partial T^*} \right) y(2) + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \left( \frac{\partial p_0^*}{\partial T^*} \right)_{\tilde{\rho}^*} \frac{y(2)}{y(1)^2} c' \right) - y(4) \left( \left( \frac{\partial^2 \lambda^*}{\partial T^{*2}} \right)_{\tilde{\rho}^*} y(4) + \left( \frac{\partial^2 \lambda^*}{\partial \tilde{\rho}^* \partial T^*} \right) y(2) \right) \right] \quad (\text{E.9}) \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial y'(4)}{\partial y(4)}\right)_{y(i) \neq y(4)} = \frac{1}{\lambda^*} \left[ \dot{n}_z^* \left( \frac{\partial \tilde{u}_0^*}{\partial T^*} \right)_{\tilde{\rho}^*} - 2 \left( \frac{\partial \lambda^*}{\partial T^*} \right)_{\tilde{\rho}^*} y(4) - \left( \frac{\partial \lambda^*}{\partial \tilde{\rho}^*} \right)_{T^*} y(2) \right] \quad (\text{E.10})$$

$$\left(\frac{\partial y'(4)}{\partial y(5)}\right)_{y(i) \neq y(5)} = -\frac{1}{\lambda^*} \left[ 2 \dot{n}_z^* \frac{y(2)}{y(1)^2} c' \right] \quad (\text{E.11})$$

$$\left(\frac{\partial y'(5)}{\partial y(1)}\right)_{y(i) \neq y(1)} = -2 \dot{n}_z^{*2} \frac{y(2)}{y(1)^3} \frac{1}{c'} \quad (\text{E.12})$$

$$\left(\frac{\partial y'(5)}{\partial y(2)}\right)_{y(i) \neq y(2)} = \dot{n}_z^{*2} \frac{1}{y(1)^2} \frac{1}{c'} \quad (\text{E.13})$$

## F Partielle Ableitungen der Wärmeleitfähigkeit nach Temperatur und Dichte

Aus Gleichung (4.56)

$$\lambda^*(T^*, \tilde{\rho}^*) = \left( \frac{1}{\lambda^{*g}} + \frac{\tilde{\rho}^* - \tilde{\rho}^{*g}}{\tilde{\rho}^{*l} - \tilde{\rho}^{*g}} \left( \frac{1}{\lambda^{*l}} - \frac{1}{\lambda^{*g}} \right) \right)^{-1}$$

ergibt sich für die erste Ableitung nach der Dichte

$$\left( \frac{\partial \lambda^*}{\partial \tilde{\rho}^*} \right)_{T^*} = -\lambda^{*2} \frac{\frac{1}{\lambda^{*l}} - \frac{1}{\lambda^{*g}}}{\tilde{\rho}^{*l} - \tilde{\rho}^{*g}} \quad (\text{F.1})$$

Für die zweite Ableitung nach der Dichte gilt

$$\left( \frac{\partial^2 \lambda^*}{\partial \tilde{\rho}^{*2}} \right)_{T^*} = -2\lambda^* \frac{\frac{1}{\lambda^{*l}} - \frac{1}{\lambda^{*g}}}{\tilde{\rho}^{*l} - \tilde{\rho}^{*g}} \left( \frac{\partial \lambda^*}{\partial \tilde{\rho}^*} \right)_{T^*} \quad (\text{F.2})$$

Die Temperaturabhängigkeit wird zunächst nur für die Dichten der Kernphasen berücksichtigt ( $\lambda^{*g} = \text{konst}$ ,  $\lambda^{*l} = \text{konst}$ ). Für die erste Ableitung nach der Temperatur ergibt sich somit

$$\left( \frac{\partial \lambda^*}{\partial T^*} \right)_{\tilde{\rho}^*} = -\lambda^{*2} \left( \frac{1}{\lambda^{*l}} - \frac{1}{\lambda^{*g}} \right) \frac{\frac{d\tilde{\rho}^{*l}}{dT^*} (\tilde{\rho}^{*g} - \tilde{\rho}^*) + \frac{d\tilde{\rho}^{*g}}{dT^*} (\tilde{\rho}^* - \tilde{\rho}^{*l})}{(\tilde{\rho}^{*l} - \tilde{\rho}^{*g})^2} \quad (\text{F.3})$$

und für die zweite Ableitung nach der Temperatur:

$$\left( \frac{\partial^2 \lambda^*}{\partial T^{*2}} \right)_{\tilde{\rho}^*} = -\frac{\lambda^*}{\frac{d\lambda^*}{d\tilde{\rho}^*}} \frac{\frac{1}{\lambda^{*l}} - \frac{1}{\lambda^{*g}}}{\tilde{\rho}^{*l} - \tilde{\rho}^{*g}} \left( 2 \left( \frac{d\lambda^*}{dT^*} \right)^2 + \lambda^* \frac{\frac{d^2 \tilde{\rho}^{*l}}{dT^{*2}} (\tilde{\rho}^{*g} - \tilde{\rho}^*) + \frac{d^2 \tilde{\rho}^{*g}}{dT^{*2}} (\tilde{\rho}^* - \tilde{\rho}^{*l})}{\tilde{\rho}^{*l} - \tilde{\rho}^{*g}} - 2 \frac{d\lambda^*}{dT^*} \left( \frac{d\tilde{\rho}^{*l}}{dT^*} - \frac{d\tilde{\rho}^{*g}}{dT^*} \right) \right) \quad (\text{F.4})$$

## F Ableitungen der Wärmeleitfähigkeit

---

Die gemischten partiellen Ableitungen der Wärmeleitfähigkeit nach Temperatur und Dichte ergeben sich zu

$$\frac{\partial^2 \lambda^*}{\partial T^* \partial \tilde{\rho}^*} = \frac{\partial^2 \lambda^*}{\partial \tilde{\rho}^* \partial T^*} = \left( \frac{1}{\lambda^{*l}} - \frac{1}{\lambda^{*g}} \right) \frac{-2\lambda^* \frac{d\lambda^*}{dT^*} (\tilde{\rho}^{*l} - \tilde{\rho}^{*g}) + \lambda^{*2} \left( \frac{d\tilde{\rho}^{*l}}{dT^*} - \frac{d\tilde{\rho}^{*g}}{dT^*} \right)}{(\tilde{\rho}^{*l} - \tilde{\rho}^{*g})^2} \quad (\text{F.5})$$



---

## Literaturverzeichnis

- [1] **Alejandre, J.; Tildesley, D. J.; Chapela, G. A.:** Molecular dynamics simulation of the orthobaric densities and surface tension of water, *J. Chem. Phys.*, **102** (11), 4574-4583, 1995.
- [2] **Allen, M. P.; Tildesley, D. J.:** *Computer Simulation of Liquids*, (Clarendon Press, Oxford, 1987).
- [3] **Ahrendts, J.:** *HÜTTE - Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften*, Kapitel: Technische Thermodynamik, S. F58ff (Springer, Berlin, 2000).
- [4] **Baehr, H. D.:** *Thermodynamik* (Springer, Berlin, 2000).
- [5] **Bedeaux, D.; Johannessen, E.; Røsjorde A.:** The nonequilibrium van der Waals square gradient model. (I). The model and its numerical solution, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, **330** (3-4), 329-353, 2003.
- [6] **Bronstein, I. N.; Semendjlew, K. A.:** *Taschenbuch der Mathematik* (Harry Deutsch, Thun und Frankfurt, 1983).
- [7] **Brown, D.; Clarke, J.H.R.:** A comparison of constant energy, constant temperature, and constant pressure ensembles in molecular dynamics simulations of atomic liquids, *Mol. Phys.*, **51**, 1243-1252, 1984.
- [8] **Cahn, J. W.; Hilliard, J. E.:** Free Energy of a Nonuniform System, 1. Interfacial Free Energy, *J. Chem. Phys.*, **28** (2), 258-267, 1958.
- [9] **Carey, B.S.; Scriven, L.E.; Davis, H.T.:** On gradient theories of fluid interfacial stress and structure, *J. Chem. Phys.*, **69** (11), 5040-5049, 1978.

- [10] **Cornelisse, P. M. W.:** *The Gradient Theory Applied - Simultaneous Modelling of Interfacial Tension and Phase Behaviour* (Dissertation, Technische Universität Delft, 1997).
- [11] **Enders, S.; Quitzsch, K.:** Calculation of Interfacial Properties of Demixed Fluids Using Density Gradient Theory. *Langmuir*, **14** (16), 4606-4614, 1998.
- [12] **Enders, S.:** *Phasen- und Grenzflächenverhalten von komplexen fluiden Systemen* (Habilitation, Universität Leipzig, Fakultät für Chemie und Mineralogie, 2000).
- [13] **Errington, J.R.:** Evaluating surface tension using grand-canonical transition-matrix Monte Carlo simulation and finite-size scaling, *Phys. Review E*, **67**, 012102-(1-4), 2003.
- [14] **Evans, R.:** *Density Functionals in Nonuniform Fluids. In: Fundamentals of Inhomogeneous Fluids.* (Henderson, D.(Ed.), Marcel Dekker, New York, 1992).
- [15] **Friedberg, R.; Cameron, J. E.:** Test of the Monte Carlo method: fast simulation of a small Ising lattice, *J. Chem. Phys.*, **52**, 6049-6058, 1970.
- [16] **Gatignol, R.; Prud'homme, R.:** *Mechanical and thermodynamical modeling of fluid interfaces* (World Scientific, Singapore, 2001).
- [17] **Groot, S. R. de; Mazur, P.:** *Non-Equilibrium Thermodynamics* (North-Holland Publishing Company, London, 1969).
- [18] **Haile, J. M.:** *Molecular Dynamics Simulation - Elementary Methods*, (Wiley, New York, 1997).
- [19] **Hampe, M. J.:** *Zur Thermodynamik der Transportprozesse in Grenzflächensystemen* (Dissertation, Lehrstuhl A für Verfahrenstechnik, Technische Universität München, 1980).
- [20] **Hertz, H.:** I. Ueber die Verdunstung der Flüssigkeiten, insbesondere des Quecksilbers, im luftleeren Raum, *Ann. Phys.*, **253**, 177, 1882 bzw. *Wiedemann Ann.*, **17**, 177, 1882.

- [21] **Holcomb, C. D.; Clancy, P.; Zollweg, J. A.:** A critical study of the simulation of the liquid-vapour interface of a Lennard-Jones fluid, *Mol. Phys.*, **78**, (2) 437-459, 1993.
- [22] **Holzknicht, C.; Kabelac, S.; Klante, D.; Eggers, R.:** Berechnung des Benetzungsverhaltens von Flüssigkeiten auf Teflon in einer verdichteten Stickstoffatmosphäre mit der Dichtegradiententheorie, *Forsch. Ing.wesen*, **67**, 45-55, 2002.
- [23] **Irving, J. H.; Kirkwood, J. G.:** The statistical mechanical theory of transport processes. IV. The equations of hydrodynamics. *J. Chem. Phys.* **1**, 203, 1958.
- [24] **Jamet, D.; Lebaigue, O.; Delhaye, J. M.:** A numerical description of a liquid-vapor interface based on the second gradient theory, *Fluids Mechanics research*, **22** (1), 1-14, 1995.
- [25] **Joeris, K.; Scheper, T.:** Ortsaufgelöste Untersuchung von Stofftransportprozessen an Flüssig/Flüssig-Phasengrenzen. *Chemie Ingenieur Technik* **74** (1-2), 56-59, 2002.
- [26] **Katti, R. S.; Jacobsen, R. T.; Stewart, R. B.; Jahangiri, M.:** Thermodynamic properties for neon for temperatures from the triple point to 700 K at pressures to 700 MPa, *Adv. Cryo. Eng.*, **31**, 1189, 1986.
- [27] **Kahlweit, M.:** *Grenzflächenerscheinungen. Grundzüge der Physikalischen Chemie in Einzeldarstellungen, Bd. VII* (Steinkopf, Darmstadt, 1981).
- [28] **Kern, J.:** *Modellierung und numerische Berechnung des Wärmeübergangs beim Blasensieden binärer Gemische* (Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3 (Verfahrenstechnik), Nr. 727, VDI Verlag Düsseldorf, 2002).
- [29] **Klingbeil, E.:** *Variationsrechnung* (B. I. Wissenschaftsverlag, Zürich, 1988).
- [30] **Knudsen, M.:** Die maximale Verdampfungsgeschwindigkeit des Quecksilbers, *Ann. Phys.*, **352**, 697, 1915 bzw. *Wien/Planck Ann.*, **47**, 697, 1915.
- [31] **Lotfi, A.:** *Molekulardynamische Simulation an Fluiden: Phasengleichgewicht und Verdampfung* (Dissertation, Fakultät für Maschinenbau, Ruhr-Universität Bochum, 1993).

- [32] **McCarty, R. D.; Arp, V. D.:** A new wide range equation of state for helium, *Adv. Cryo. Eng.*, **35**, 1465, 1990.
- [33] **Mecke, M.; Müller, A.; Winkelmann, J.; Vrabec, J.; Fischer, J.; Span, R.; Wagner, W.:** An Accurate Van der Waals-Type Equation of State for the Lennard-Jones Fluid, *Int. J. Thermophys.*, **17** (2), 391 - 404, 1996.
- [34] **Mecke, M.:** *Computersimulationen zur Struktur und zu Grenzflächeneigenschaften in den Phasengrenzen molekularer und polarer Fluide sowie binärer Mischungen* (Dissertation, Fachbereich Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2000).
- [35] **Meier, K.:** *Computer Simulation and Interpretation of the Transport Coefficients of the Lennard-Jones Model Fluid* (Dissertation, Fachbereich Maschinenbau, Helmut-Schmidt-Universität, 2002).
- [36] **Mohr, P. J.; Taylor, B. N.:** CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 1998, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **28** (6): 1713-1852, 1999.
- [37] **Peng, D.-Y.; Robinson, D. B.:** A new two-constant equation of state, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, **15** (1): 5964, 1976.
- [38] **Poser, C. I.; Sanchez I. C.:** Surface Tension theory of pure liquids and polymer melts, *J. Colloid Interf. Sci.*, **69** (3): 539-548.
- [39] **Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E.:** *The Properties of Gases and Liquids* (McGraw-Hill Book Co., Singapore, 1988).
- [40] **Rowlinson, J. S.; Widom, B.:** *Molecular Theory of Capillarity* (Dover Publications, Inc., Mineola, New York, 2002 (Neuaufgabe) - 1. Veröffentlichung bei Clarendon Press, Oxford, Oxfordshire, 1982).
- [41] **Ruge, P.; Wermuth, M.:** *HÜTTE - Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften*, Kapitel: Mathematik und Statistik, S. A99 (Springer, Berlin, 2000).
- [42] **Schlünder, E.-U.; Martin, H.:** *Einführung in die Wärmeübertragung*, (Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, 1995).

- [43] **Setzmann, U.; Wagner, W.:** A new equation of state and tables of thermodynamic properties for methane covering the range from the melting line to 625 K at pressures up to 1000 MPa, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **20**: 1061, 1991.
- [44] **Tegeler, C.; Span, R.; Wagner, W.:** Eine neue Fundamentalgleichung für das fluide Zustandsgebiet von Argon für Temperaturen von der Schmelzlinie bis 700 K und Drücke bis 1000 MPa, *Fortschr.-Ber. VDI Reihe 3, Nr. 480*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1997.
- [45] **Tillner-Roth, R.:** *Fundamental Equations of State* (Shaker Verlag, Aachen, 1998).



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Christopher Holzknecht  
Geburtstag: 17. Januar 1974  
Geburtsort: Bochum

## Schulbildung

1980 - 1984 Grundschriftule Ellerstadt  
1984 - 1993 Werner-Heisenberg-Gymnasium Bad Dürkheim  
08/1990 - 01/1991 Besuch der Kenedy High School in Texas, USA  
25.06.1993 Allgemeine Hochschulreife

## Hochschulstudium

10/1994 - 10/1999 Studium an der Universität Karlsruhe (TH)  
Fakultät für Chemieingenieurwesen  
Vertiefungsrichtung: Verfahrenstechnik  
26.09.1996 Vordiplom  
26.10.1999 Diplom

## Berufliche Tätigkeiten

03/2000 - 06/2001 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Thermodynamik,  
Universität Hannover  
07/2001 - 10/2004 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Thermodynamik,  
Helmut-Schmidt-Universität der Bundeswehr in Hamburg,  
beide unter Leitung von Prof. Dr.-Ing. S. Kabelac  
seit 05/2005 Entwicklungsingenieur bei der Robert Bosch GmbH, Stuttgart