

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОКАПЕЛЬ АЭРОЗОЛЬНОГО ПОТОКА С ТВЕРДЫМ ТЕЛОМ*

И.А. Амелюшкин¹, А.Л. Стасенко²

¹ *Центральный аэрогидродинамический институт (ЦАГИ);*

² *Московский физико-технический институт (МФТИ)*

Amelyushkin_Ivan@mail.ru, Stasenko@serpantin.ru

Поступила 16.05.2016

Развита физико-математическая модель и соответствующий численный код для исследования взаимодействия капель воды с твердым телом и предсказания начала его обледенения в аэрозольном влажном потоке. Методом молекулярной динамики получены зависимости макрохарактеристик малых капель от их размеров и дано сравнение с другими теоретическими исследованиями. Приведены оценки области параметров аэрозольного потока и физико-химических свойств материала обтекаемого тела, обеспечивающих отсутствие его обледенения.

УДК 533.6.071.08.632.57

1. Введение

Процесс обледенения летательных аппаратов исследуется на протяжении почти всей истории авиации. Экспериментальное и численное исследования роста льда на телах, помещенных в поток воздуха, содержащего капли, проводились более 80 лет (напр. [1, 2]). Физические процессы, которые происходят до того, как частицы воды достигают поверхности элементов конструкции летательного аппарата, были исследованы в [3, 4]. Кристаллизация и примерзание к поверхности летательного аппарата переохлажденной капли после удара являются фундаментальными проблемами механики многофазных течений и физики конденсированного состояния.

* Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, грант 16-19-10472

При любой температуре газ состоит не только из молекул (мономеров), но также из молекулярных кластеров – наночастиц со специфическими свойствами и законами поведения. В частности, их присутствие не делает необходимым достижения критического зародыша a_c^* бесконечно большого радиуса при насыщении пара ($p_v = p_{sv}(T)$), значение которого следует из известной формулы Томсона $a_c^* = 2\sigma_l / \rho_l R_v T \ln(p_v / p_{sv})$, где σ_l , ρ_l – коэффициент поверхностного натяжения и плотность капли соответственно, R_v – удельная газовая постоянная пара. Индексы: l – жидкость, v – пар, sv – насыщенный пар.

В настоящей работе под каплей понимается молекулярный кластер, состоящий более чем из $N = 100$ молекул. Эволюцию таких частиц исследовать методами квантовой химии чрезвычайно сложно. Следует отметить, что определение даже агрегатного состояния этой капли становится проблематичным: часть ее молекул ведет себя как молекулы газа, другие – как молекулы жидкости, в то время как некоторые имеют кинетическую энергию, мгновенное значение которой соответствует температуре, близкой к абсолютному нулю. После удара о холодную поверхность летательного аппарата частицы воды могут сформировать тонкий слой толщиной в несколько диаметров молекул, который далее будет способствовать интенсивному росту льда уже независимо от физико-химических свойств материала обтекаемого тела и его рельефа.

Традиционно используемые теоретические и численные подходы могут оказаться необоснованными, поскольку известные законы механики сплошной среды и кинетической теории для малых частиц не выполняются. Использование методов квантовой химии [5], которые основаны на приближенном численном решении уравнения Шредингера, могут привести к неоднозначности решений и чрезвычайно трудоемки для случая больших молекулярных кластеров ($N \geq 20$). При уменьшении характерных размера или времени течений жидкости и газа экспериментальное исследование становится также затруднительным [6]. Методы же частиц в гидродинамике (MPS – moving particle simulations [7] и SPH – smoothed particle hydrodynamics [8]) недостаточно адекватно описывают теплофизику и фазовые переходы жидкости, взаимодействующей с обтекаемым телом и окружающим потоком газа.

В настоящей работе взаимодействие частиц воды с твердым телом (в частности, с летательным аппаратом), обтекаемым влажным аэрозольным потоком, исследуется методом молекулярной динамики. Благодаря современной вычислительной технике, данный подход позволяет исследовать физические процессы в объемах материала размером до кубического микрометра [9], что соответствует миллиардам частиц.

В отличие от аналогичных исследований (например, [10]), в настоящей работе учтен ряд существенных физических явлений, в частности, наличие воздуха и более точная модель поведения молекул твердого тела. Развита модель взаимодействия частицы воды с поверхностью летательного аппарата, позволяющая оценить условия полета, при которых частицы воды с самого начала не будут примерзать к поверхности летательного аппарата.

Что касается броуновской динамики, в предлагаемой статье рассматривается капля воды в «последний момент» перед столкновением с поверхностью твердого тела; поэтому влияние стохастических движений по мере ее приближения к поверхности окружающего воздуха не учитывается.

2. Процесс формирования малой частицы при стремлении к термодинамическому равновесию

Поскольку размер и структура наночастицы, состоящей из заданного числа молекул, заранее неизвестны, прежде всего, исследуется процесс ее стремления к внутрен-

нему равновесию и к равновесию с несущей средой при фиксированных значениях температуры, плотности и состава несущей газовой смеси.

Метод молекулярной динамики, основанный на классической ньютоновской механике, применялся ранее без учета присутствия воздуха в [10] и в [11] для малых молекулярных соединений. В настоящей работе использован известный сферически симметричный потенциал парного межмолекулярного взаимодействия Леннарда-Джонса (ЛД) при исследовании свойств жидкости, осредненных по времени и по объему. Как известно, зависимость потенциальной энергии парного взаимодействия $U(r_{ij})$ от расстояния между центрами молекул r_{ij} может быть представлена в виде суммы энергии ориентационного, индукционного и дипольного взаимодействия, а также энергии отталкивания:

$$U(r_{ij}) = U_{\text{or}}(r_{ij}) + U_{\text{ind}}(r_{ij}) + U_{\text{disp}}(r_{ij}) + U_{\text{rep}}(r_{ij});$$

$$U_{\text{or}}(r_{ij}) = -\frac{p_e^4}{24\pi^2 \varepsilon_0^2 k_B T} \frac{1}{r_{ij}^6}; \quad U_{\text{ind}}(r_{ij}) = -\frac{\alpha p_e^2}{8\pi^2 \varepsilon_0^2} \frac{1}{r_{ij}^6}; \quad U_{\text{disp}}(r_{ij}) = -\frac{3}{4} \alpha^2 E_I \frac{1}{r_{ij}^6}; \quad U_{\text{rep}}(r_{ij}) \sim \frac{1}{r_{ij}^{12}}.$$

Здесь p_e – дипольный момент молекулы, α – ее поляризуемость, E_I – энергия ионизации, ε_0 и k_B – электрическая постоянная и постоянная Больцмана соответственно. Первое, второе и третье слагаемые уравнения представляют собой силы притяжения, которые действуют между i -й и j -й молекулами. Энергия отталкивания соответствует известному квантово-механическому принципу запрета Паули, согласно которому два одинаковые фермиона (частицы с полуцелым спином) не могут одновременно находиться в одном и том же квантовом состоянии. Выражение для силы F_i , действующей на i -ю молекулу воды, имеет следующий вид:

$$F_i(\mathbf{r}_i(t)) = \sum_{j=1}^{N_{\text{H}_2\text{O}}} \left\{ -\nabla U_{\text{H}_2\text{O}}^{ij} \right\} + \sum_{k=1}^{N_{\text{Air}}} \left\{ -\nabla U_{\text{H}_2\text{O-Air}}^{ik} \right\} + \sum_{m=1}^{N_{\text{Wall}}} \left\{ -\nabla U_{\text{H}_2\text{O-Wall}}^{im} \right\}.$$

Частицы воды, состоящие из 50 ÷ 15000 молекул, были сформированы и уравновешены при различных температурах, соответствующих температурам полета летательного аппарата в аэрозольном потоке.

В работе учтены потенциалы взаимодействия не только молекул воды друг с другом, но и с молекулами азота, составляющими основную часть воздуха (кислород не рассматривался), а также с атомами твердого тела.

Расчетное пространство вокруг частицы – кубическая область; условия симметрии для молекул поставлены для всех границ с газом. Отметим, что принятый в настоящей работе характерный размер кубической расчетной области на один-два порядка больше характерного размера рассматриваемой наночастицы. На «дне» кубической области молекулы воды и воздуха взаимодействуют с атомами твердого тела в зависимости от их физических свойств и температуры стенки. В предположении потенциального характера взаимодействия между атомами или молекулами уравнения движения численно интегрировались согласно алгоритмам, близким к описанным в [11]. Приведем предложенный в [12] и использованный нами численный метод интегрирования уравнений движения молекул, который обеспечивает хорошую консервативность:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \left(\frac{2}{3} \mathbf{a}_i(t) - \frac{1}{6} \mathbf{a}_i(t - \Delta t) \right) \Delta t^2,$$

$$\mathbf{a}_i(t + \Delta t) = \frac{-\sum_j \nabla U_{ij}(\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_j(t + \Delta t))}{m_i},$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \left(\frac{1}{3} \mathbf{a}_i(t + \Delta t) + \frac{5}{6} \mathbf{a}_i(t) - \frac{1}{6} \mathbf{a}_i(t - \Delta t) \right) \Delta t.$$

Здесь \mathbf{r}_i , \mathbf{v}_i и \mathbf{a}_i – радиус-вектор, скорость и ускорение i -й молекулы, соответственно, \mathbf{r}_j – радиус-вектор j -й молекулы.

Во всех расчетах задавались и контролировались значения основных характеристик молекулярной системы (температуры, плотности, давления, распределения молекул по скоростям) в системе отсчета, связанной с центром масс частицы. При вычислении скорости центра масс частицы предполагалось, что молекула принадлежит частице, если в малой окрестности молекулы плотность частицы больше 10 кг/м^3 , что определяет границу частицы.

В численных расчетах оказалось, что «выращиваемая» наночастица изменяет свою форму квазипериодично: в результате возникают тепловые волны, которые обусловлены неоднородным распределением энергии молекул при их тепловом движении.

Ниже определены макрохарактеристики частиц воды в терминах параметров межмолекулярного взаимодействия. Параметры потенциала Леннарда-Джонса взяты из констант уравнения состояния Ван-дер-Ваальса: $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 2.6 \text{ \AA}$, $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 809 \text{ кВ} \cong 10^{-20} \text{ Дж}$.

2.1. Распределение молекул по скоростям

В начальный момент времени молекулам были приданы скорости согласно известному закону распределения Максвелла–Больцмана в системе отсчета, связанной с центром масс капли. В ходе численного моделирования капли воды наиболее быстрые молекулы покидали каплю и, как следствие, изменялся закон распределения молекул по скоростям. В конце концов наступало динамическое равновесие. Амплитуды колебаний уменьшались с увеличением начального числа молекул в капле.

На рис. 1а показано распределение молекул воды по скоростям в каплях различных размеров (штрих-пунктирные линии) и известная функция Максвелла, соответствующая заданной температуре, а также изменение распределения молекул по скоростям с течением времени.

2.2. Радиальное распределение температуры

Локальное значение температуры рассчитывалось как средняя кинетическая энергия молекул в системе центра масс частицы, движущейся в аэрозольном потоке:

$$T(r_k) = \frac{2}{3} \frac{1}{k_B} \sum_{i=1}^{\Delta N_k(r_k)} \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} |\mathbf{v}_i|^2}{2}.$$

На рис. 1б показаны результаты расчета радиального распределения температуры и его изменения со временем в каплях различных размеров. Видно, что в связи с малым количеством молекул в капле и существенно неравномерным распределением их по скоростям локальное значение температуры существенно колеблется около среднего значения 0° C . Следует также отметить, что распределение температуры внутри капли существенно неоднородно.

Численный эксперимент показал, что кинетическая энергия молекул (как и температура) внутри капли меньше, чем на межфазной границе. Этот эффект, как и большинство других молекулярных эффектов, уменьшается с увеличением размера капли.

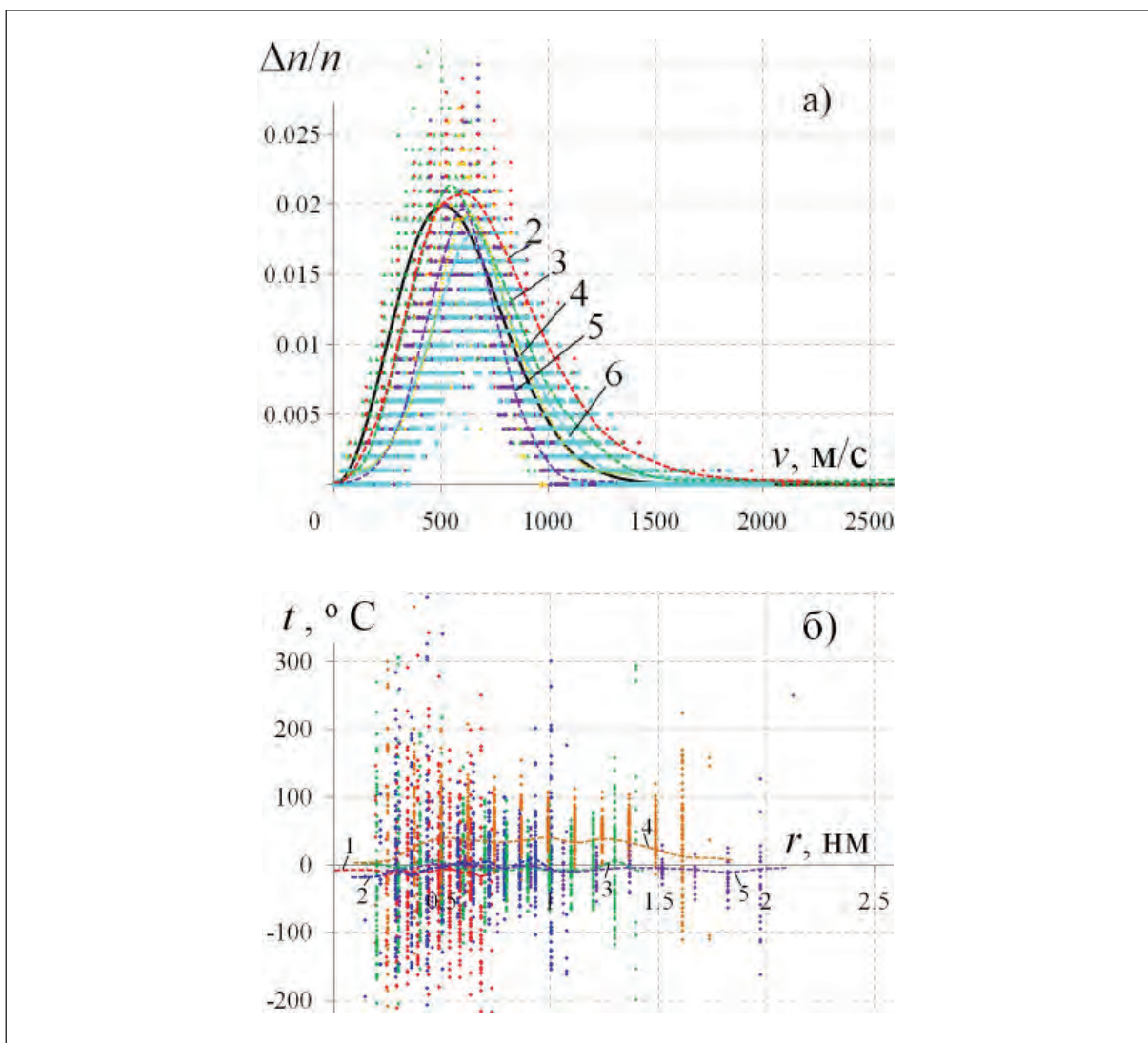


Рис. 1. а) Распределение молекул по скоростям внутри капель различных размеров и его сравнение с функцией Максвелла (сплошная линия); б) радиальное распределение температуры в капле воды; кривые 1, 2, 3, 4, 5 и 6 соответствуют каплям, состоящим из 55, 160, 350, 650, 1100 и 2500 молекул соответственно.

2.3. Распределение локальной величины плотности

Тепловое движение молекул приводит к колебаниям плотности. Для расчета радиального распределения плотности $\rho(r)$ (r – расстояние от центра масс частицы) частицы разобьем ее на сферические слои. Разделив число молекул, попавших в каждый слой, на объем этого слоя ΔV_d и умножив на массу одной молекулы $m_{\text{H}_2\text{O}}$, получим выражение для радиального распределения массовой плотности в капле воды:

$$\rho(r_k) = m_{\text{H}_2\text{O}} \Delta N(r_k) / \Delta V(r_k);$$

$$\Delta V(r_k) = (4/3)\pi(r_k + \Delta r/2)^3 - (4/3)\pi(r_k - \Delta r/2)^3.$$

На рис. 2а показана зависимость радиального распределения локальной массовой плотности в каплях различных размеров при температуре окружающего влажного воздуха приблизительно 10 °C (относительная влажность воздуха приблизительно 5 %).

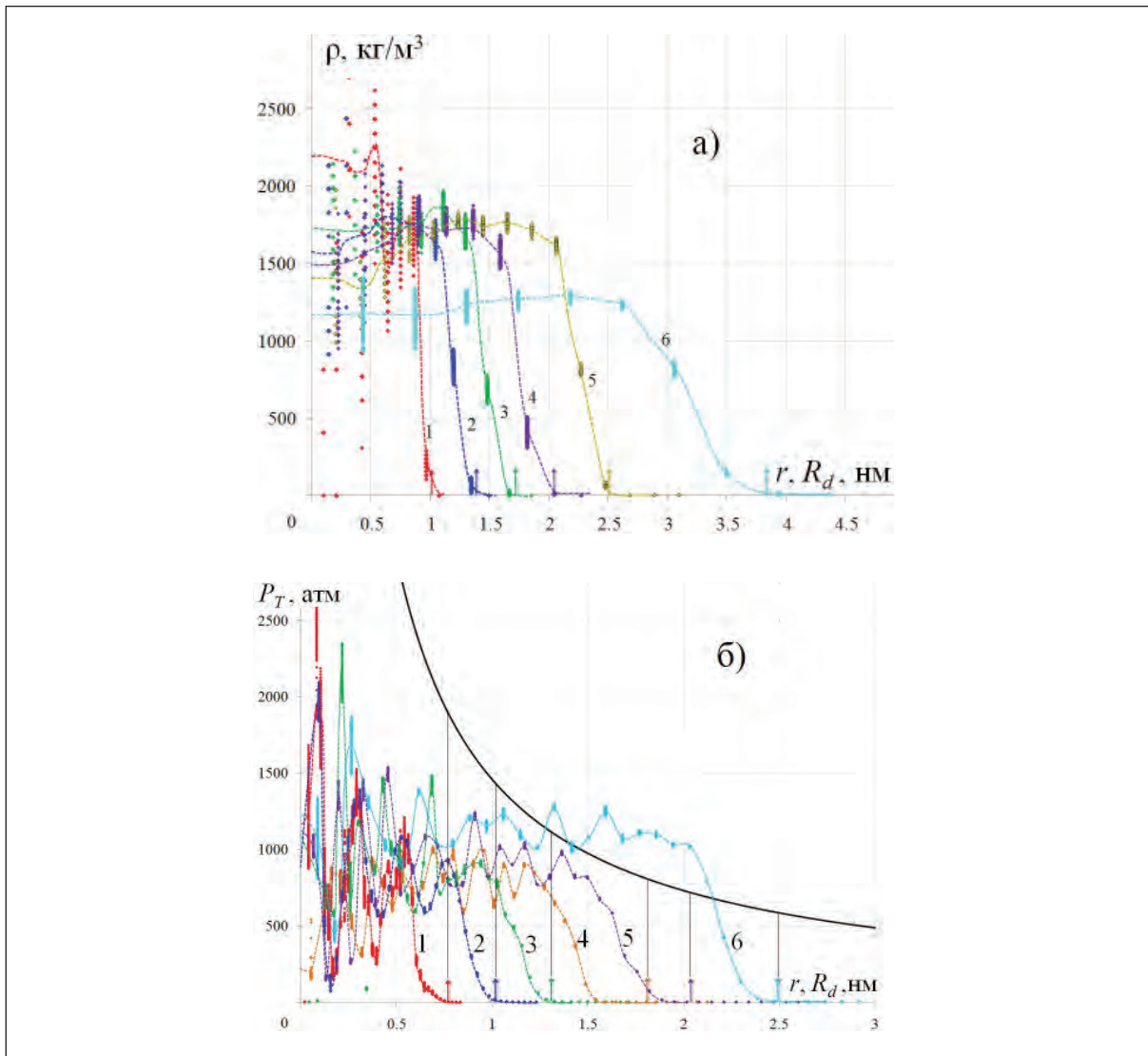


Рис. 2. а) Радиальное распределение массовой плотности частиц воды в зависимости от их «размеров» R_d , указанных вертикальными стрелками; б) радиальные распределения давления внутри малых капель воды в зависимости от их размеров и давление Лапласа (сплошная кривая)

Первая кривая соответствует частице, состоящей из $N = 160$ молекул; последняя (шестая) – из 4660 молекул. Видно, что плотность частицы увеличивается с уменьшением ее размера. С ростом радиуса капли R_d ее плотность стремится к табличному значению $\rho_\infty = 1000$ кг/м³. Для сравнения приведем оценку характерной плотности «частицы» воды, состоящей из одной молекулы: $\rho(\sigma_{\text{H}_2\text{O}}/2) = m_{\text{H}_2\text{O}}/\frac{4}{3}\pi(\sigma_{\text{H}_2\text{O}}/2)^3 \approx 3250$ кг/м³. Это значение более чем в три раза превышает значение плотности жидкой воды при нормальных условиях.

Следует отметить, что локальное значение массовой плотности частицы больше вблизи межфазной границы и сильно зависит от радиуса кривизны частицы. Рис. 2а показывает плавное уменьшение среднего значением плотности с удалением от межфазной границы к центру частицы. Чем больше «толщина» межфазной границы, тем меньше пик плотности на межфазной границе. Кроме того, тепловые колебания радиального распределения плотности исчезают с увеличением размера частицы в связи с меньшим вкладом теплового движения каждой молекулы воды в

результатирующее значение распределения плотности капли. Напомним, что на основе оптических измерений солнечного света, рассеянного облаками, было обнаружено [14], что плотность капли в атмосферных облаках может быть в 2 – 2.5 раза больше, чем плотность воды при нормальных условиях.

Согласно классическим представлениям [15], межфазная граница имеет переходный слой жидкость-пар, плотность которого постепенно уменьшается вблизи границы. На самой «границе» плотность скачком изменяется на конечную величину, а с удалением от этой «поверхности» плотность пара монотонно падает до термодинамически равновесного значения $\rho_{sv}(T)$, соответствующего заданной температуре. Для оценки характерной толщины δ_σ этого переходного слоя имеется её связь с коэффициентом поверхностного натяжения σ_l и радиусом $\sqrt{\langle r_m^2 \rangle}$ действия когезионных сил:

$$\delta_\sigma = \left(\frac{a_{vW} \langle r_m^2 \rangle}{\sigma_l} \right) \cdot (\rho_l - \rho_{sv}(T))^2 \cong 5 \text{ нм.}$$

Здесь $a_{vW} = 5.5 \cdot 10^3 \text{ Н} \cdot \text{м}^4 / \text{кг}$ – параметр уравнения состояния Ван-дер-Ваальса. Радиус принят равным характерному размеру молекулы воды – параметру длины Леннарда-Джонса $r_m \cong \sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 2.6 \text{ \AA}$. Использована интерполяция табличных данных для насыщающих паров воды; коэффициент поверхностного натяжения $\sigma_l = 0.073 \text{ Н/м}$. Таким образом, с классической точки зрения вся наночастица представляет собой «переходный слой».

2.4. Распределение давления

Давление в жидкости складывается из двух составляющих:

$$P(r_k) = P_T(r_k) + P_\sigma(r_k).$$

Первая из них обусловлена кинетической энергией движения молекул. Построим концентрические воображаемые феры радиусов r_k , центры которых совпадают с центром капли. Эта часть давления рассчитана как поток импульса молекул через каждую сферу. Пусть $N(t)$ – количество молекул воды, которые проходят через k -ю сферу в момент времени t . Их радиальный импульс равен

$$\Delta p_r^k(t) = \sum_{i=1}^{N(t+\Delta t)-N(t)} \left| m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \mathbf{V}_r^{i,k} \cdot \mathbf{i}_r \right| = m_{\text{H}_2\text{O}} \sum_{i=1}^{N(t+\Delta t)-N(t)} \left| \mathbf{V}_r^{i,k} \right|,$$

где $\left| \mathbf{V}_r^{i,k} \right| = \left| \mathbf{V}_r^{i,k}(r_k, \theta_i, \varphi_i) \right| = v_x^{i,k} \sin \theta_i \cos \varphi_i + v_y^{i,k} \sin \theta_i \sin \varphi_i + v_z^{i,k} \cos \theta_i$ – радиальная составляющая скорости i -й частицы, проходящей через k -ю сферу, \mathbf{i}_r – единичный вектор, направленный из центра капли (орт радиального направления), φ_i и θ_i – азимутальная и полярная координаты (в системе координат, связанной с центром масс капли) i -й молекулы в момент ее прохождения через k -ю сферу.

Таким образом, радиальное распределение давления может быть рассчитано как сила, которая действует на воображаемую поверхность с площадью $4\pi r_k^2$ или суммарный радиальный импульс в единицу времени, приходящийся на единицу площади:

$$P_T(r_k) = \frac{\Delta p_r^k(t)}{4\pi r_k^2 \Delta t} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{4\pi r_k^2 \Delta t} \sum_{i=1}^{N(t+\Delta t)-N(t)} \left| \mathbf{V}_r^{i,k}(t) \right|.$$

В настоящей работе значение $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}/\sigma_{\text{H}_2\text{O}}^3 \cong 6828$ атм. использовано в качестве масштаба давления.

Вторая составляющая в выражении для давления обусловлена полем сил межмолекулярного взаимодействия:

$$P_{\sigma}(r_k) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{4\pi} P_{\sigma}(r_k) d\Omega = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \frac{1}{4\pi r_k^2} \left(\sum_i \nabla U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k) \cdot \frac{\mathbf{r}_k}{|\mathbf{r}_k|} \right) \sin \theta d\theta d\varphi.$$

На рис. 2б показаны результаты численных расчетов радиального распределения давления в каплях воды в зависимости от их размеров (кривые 1, 2 и 3 соответствуют каплям, которые состоят из 650, 1080 и 2450 молекул соответственно). Стрелками показаны «радиусы» этих капель. Сплошная кривая соответствует известной формуле Лапласа $\Delta P = 2\sigma_l / R_d$.

2.5. Распределение напряженности поля (удельной силы) межмолекулярного взаимодействия

Эта величина может быть определена как сумма градиентов энергии межмолекулярного взаимодействия с обратным знаком, деленная на массу одной молекулы:

$$E_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{-\sum_i \nabla U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r})}{m_{\text{H}_2\text{O}}}. \text{ В случае малой капли радиальная составляющая напряженно-$$

сти поля межмолекулярного взаимодействия максимальна в центре капле. С увеличением ее размера максимум радиальной составляющей напряженности достигается на межфазной границе, а силовые линии направлены к ее центру. Таким образом, межфазную границу можно определить не только по значению плотности, но и по напряженности поля сил межмолекулярного взаимодействия.

2.6. Распределение внутренней энергии

Эта энергия системы складывается из кинетической энергии, обусловленной тепловым движением молекул, и потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия. Тепловая энергия определяется как средняя кинетическая энергия движения молекул. Для вычисления радиального распределения энергии межмолекулярного взаимодействия $\Delta W(r_k)$ в частице разобьем ее на K концентрических слоев с радиусами r_k . Для числа молекул $\Delta N(r_k)$, которые заключены в k -м сферическом слое (радиуса r_k и толщиной Δr , которая взята на порядок меньшей радиуса частицы), рассчитывается сумма энергии взаимодействия со всеми другими молекулами:

$$\Delta W(r_k) = \frac{3}{2} \Delta N_k(r_k) k_B T(r_k) + \sum_{j=1}^{\Delta N_k(r_k)} \sum_i U_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j).$$

Особый интерес представляет значение средней потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия E_1 , приходящееся на одну молекулу капли в зависимости от ее положения в пространстве относительно межфазной границы

$$E_1(r_k) = \frac{\sum_{j=1}^{\Delta N_k(r_k)} \sum_i U_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}{\Delta N_k(r_k)}.$$

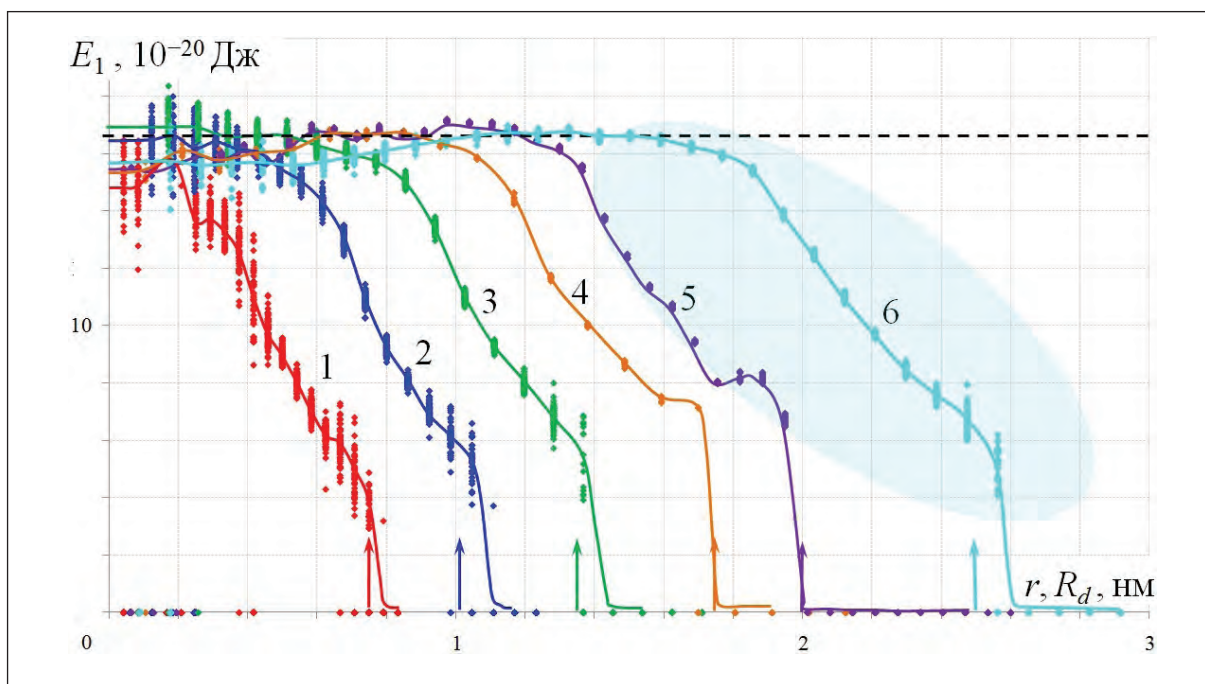


Рис. 3. Радиальное распределение средней энергии межмолекулярного взаимодействия в расчете на одну молекулу; стрелки указывают условные радиусы R_d частиц; кривые 1, 2, 3, 4, 5 и 6 соответствуют каплям, состоящим из 55, 160, 350, 650, 1100 и 2500 молекул соответственно.

Эта энергия максимальна внутри капли вдали от ее границы и уменьшается по мере удаления от центра капли (рис. 3). Для капель с размерами много большими характерной толщины межфазной границы капли значение E_1 – величина постоянная внутри капли вплоть до поверхностного слоя межфазной границы и не зависит от размера капли.

2.7. Распределение плотности энергии межмолекулярного взаимодействия

Для практических расчетов представляет интерес плотность энергии межмолекулярного взаимодействия, которая определяется как $\rho_w = \Delta W(r_k)/\Delta V(r_k)$. Здесь $\Delta V(r_k)$ – объем тонкого сферического слоя, который содержит $\Delta N(r_k)$ молекул, $\Delta W(r_k)$ – суммарная энергия взаимодействия $\Delta N(r_k)$ молекул друг с другом и с окружающими молекулами. Распределение плотности энергии межмолекулярного взаимодействия в каплях различных размеров показано на рис. 4.

2.8. Коэффициент поверхностного натяжения

Исследованию зависимости поверхностного натяжения от размера капли посвящено множество статей и монографий (например, [16–19]). С уменьшением характерных размеров объекта все большую роль начинают играть молекулярные и квантовые эффекты, и значения макропараметров начинают существенно отличаться от соответствующих значений в справочниках. В качестве оценки, «коэффициент поверхностного натяжения одной молекулы воды» $\sigma_l(N=1)$ может быть вычислен как отношение энергии распада (диссоциации) молекулы $E_{Dis} = 12.6$ эВ к площади поверхности сферы с характерным радиусом молекулы воды $\sqrt[6]{2}\sigma_{H_2O}$. $\sigma_l(N=1) = E_{Dis}/(4\pi\sigma_{H_2O}^2\sqrt[3]{2}) \approx 1.9$ Н/м.

Следует отметить, что термин «поверхностное натяжение» связан не только с поверхностью капли. Силы межмолекулярного взаимодействия стремятся вернуть каплю

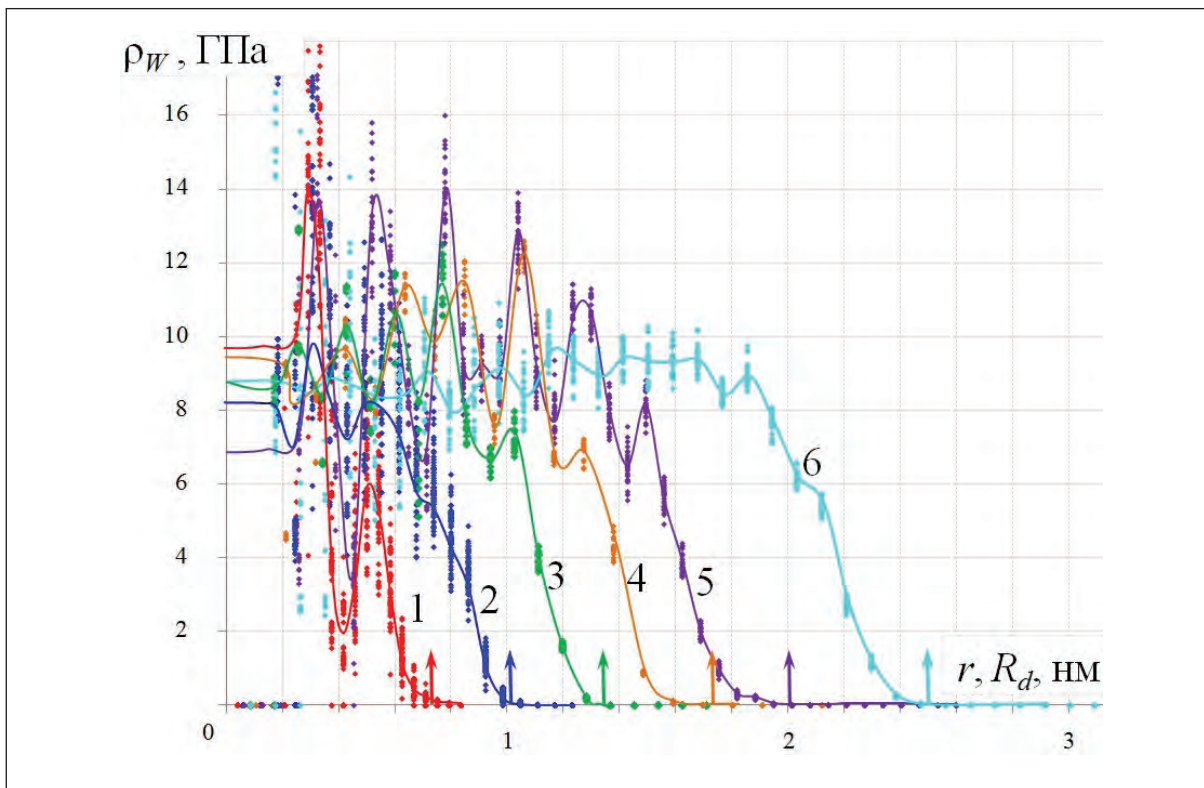


Рис. 4. Радиальное распределение плотности энергии межмолекулярного взаимодействия; стрелки и цифры показывают то же, что и на предыдущем рисунке.

к ее первоначальной форме. В [18] утверждается, что отказ от модели поверхностного натяжения (и замена способа оценки прочности жидких и твердых частиц терминами прочности и текучести материала) оказывается более приемлемым для современных моделей эволюции диспергируемых сред.

Коэффициент поверхностного натяжения нанокapли может быть найден как интегральная работа сил (действующих в радиальном к центру капли направлении) межмолекулярного взаимодействия в расчете на единицу площади:

$$\sigma_l(R_d, T) = \int_0^{\infty} \frac{1}{4\pi r^2} \left(-\frac{\partial W_{\sigma}(r, T)}{\partial r} \right) dr \cong \frac{\rho(R_d, T) \cdot R_d(T) \cdot (\sigma_l^{\infty}(T))^2}{\rho_l^{\infty} a_{VW} < r_m^2 > (\rho_l^{\infty} - \rho_{sv}(T))^2}.$$

Здесь индекс ∞ означает бесконечное число молекул $N \gg 1$. Таким образом, характер зависимости $\sigma_l(R_d)$ будет иметь вид, качественно напоминающий при малых размерах капли известные теоретические поправки [5, 16, 17].

На рис. 5 показано сравнение полученной зависимости (кривая 1) коэффициента поверхностного натяжения σ капли от ее радиуса R с другими известными физико-математическими моделями: 2 – $\sigma_l(r) = \sigma_l^{\infty} / (1 + 2\delta / R_d)$ – формула Толмена [16], 3 – результаты квантово-химических расчетов [5].

3. Взаимодействие частицы воды с поверхностью твердого тела

Для исследования поведения частицы в процессе ее столкновения с твердым телом (в зависимости от их свойств, а также параметров окружающей среды) учтем следующее. Амплитуды колебаний атомов твердого тела в аэрозольном потоке можно рассчи-

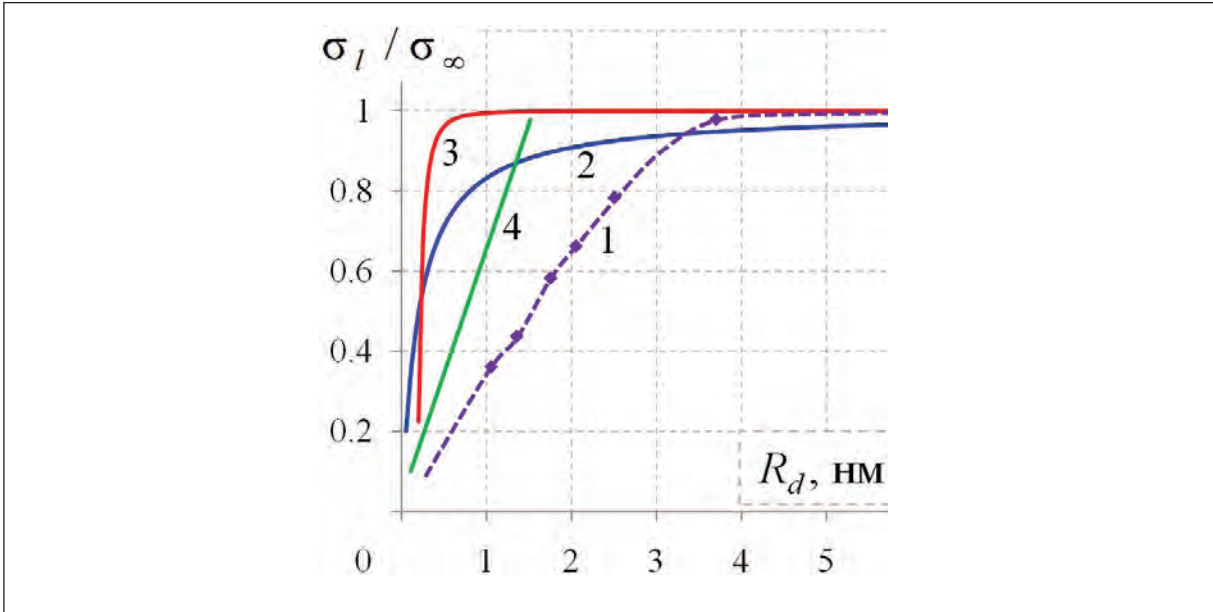


Рис. 5. Зависимость коэффициента поверхностного натяжения капли от ее размера

тать из энергетических соображений. Энергия фононов i -й акустической ветви, обладающей волновым вектором \mathbf{k} , равна

$$E_i(\mathbf{k}) = \hbar\omega_i(\mathbf{k}) \left[\exp[\hbar\omega_i(\mathbf{k})/k_B T] - 1 \right]^{-1} + \frac{1}{2},$$

где $\omega_i(\mathbf{k})$ – частота моды колебаний, $\hbar = h/2\pi$ – постоянная Планка. С другой стороны, можно представить эту энергию как сумму средних кинетической и потенциальной энергий колебаний атома массы m_A с амплитудой $\Delta a_i(\mathbf{k})$. Для гармонического осциллятора средняя кинетическая энергия равна потенциальной, так что

$$E_i(\mathbf{k}) = 2 \frac{m_A \omega_i^2(\mathbf{k}) \cdot \Delta a_i^2(\mathbf{k})}{2} = \hbar\omega_i(\mathbf{k}) \left[\exp[\hbar\omega_i(\mathbf{k})/k_B T] - 1 \right]^{-1} + \frac{1}{2}.$$

Усредняя амплитуду колебаний атомов $\Delta a_i(\mathbf{k})$ в кристаллической решетке по зоне Бриллюэна и всем ветвям колебаний, получим:

$$\Delta a_i^2(T) = \frac{9\hbar^2}{4m_A k_B \theta_D} I(T/\theta_D).$$

Здесь $I(T/\theta_D) = 1 + 4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1}$, θ_D – температура Дебая материала твер-

дого тела.

Свойства кристаллической решетки и результаты численного расчета даны в таблице 1. Здесь n – число атомов, приходящихся на одну ячейку кристалла, a – постоянная кристаллической решетки.

Таблица 1. Свойства кристаллических решеток некоторых материалов при температуре -10°C

Материал	ρ , кг/м ³	μ , г/моль	n	a , Е	E , ГПа	θ_D , К	Δa , Е	ω , 10^{12}c^{-1}
Al	2700	27	4	4.05	68	394	0.17	16.7
H ₂ O (лед)	917	18	2	2.85	5	192	0.60	8.3

Для твердого тела с кубической элементарной ячейкой кристаллической решетки длина одной ячейки равна $a = \sqrt[3]{n\mu/\rho N_A}$; μ – молярная масса вещества. Для льда с гексагональной ячейкой имеем $a = \sqrt[3]{2n\mu_{\text{ice}}/3\sqrt{3}\rho_{\text{ice}} N_A}$.

Сравним два подхода к оценке характеристик поведения частиц твердого тела. С одной стороны, из квантовой теории следует, что

$$k_w \Delta a^2 / 2 = k_w (9\hbar^2 / 8k_B \theta_D) I(T / \theta_D) = m_A \langle c_w^2 \rangle / 2 = 3k_B T / 2 = U,$$

где $\langle c_w^2 \rangle$ – среднеквадратичная скорость атомов твердого тела.

С другой стороны, из теории упругости можно получить следующую оценку коэффициента «жесткости» межмолекулярного взаимодействия:

$$k_w = ES/a = E\gamma (a/\sqrt[3]{n})^2 / a = m_A J^2(\theta_D T) / I(T / \theta_D).$$

Здесь $J(\theta_D T) = 2k_B \sqrt{\theta_D T} / 3\hbar$.

Расчеты показали, что для рассмотренных материалов коэффициент $\gamma = \frac{k_w a}{E(a/\sqrt[3]{n})^2} = m_A \frac{J^2(\theta_D T)}{E(\mu/(n\rho N_A))^{1/3} I(T/\theta_D)}$, определяющий различие между описа-

нием колебаний атомов с помощью квантовой теории и теории упругости, приблизительно равен единице ($\gamma \approx 1$) в широком диапазоне температур, которые соответствуют условиям полета летательного аппарата. Из соотношений

$$\langle (\omega \Delta a)^2 \rangle \approx \langle \omega^2 \rangle \langle \Delta a^2 \rangle, \quad \langle c_w^2 \rangle \approx k_B T / m_A$$

получим оценку для частоты колебаний атомов твердого тела

$$\langle \omega^2 \rangle \approx J^2(\theta_D T) / I(T / \theta_D).$$

Аналогично уравнению Ван-дер-Ваальса, константы уравнения состояния твердого тела (Ми – Грюнайзена) можно связать с характеристиками взаимодействия элементов его структуры [20, 21]. В широком диапазоне температур (до 10^4 К) его внутреннюю энергию и давление можно представить в виде двух слагаемых

$$U(\rho_w, T) = U_G + U_T; \quad P(\rho_w, T) = P_G + P_T.$$

Здесь первые слагаемые (с индексом G) описывают упругие свойства «холодного» тела при гидростатическом сжатии, а вторые (с индексом T) – эффект гармонических колебаний атомов решетки, определяемых температурой.

Учтем следующие соотношения:

$$U_G(\rho_w) = \int_{\rho_w^0}^{\rho_w} \frac{P_G(\rho_w)}{\rho_w^2} d\rho_w; \quad P_G(\rho_w) = \rho_w^2 \frac{dU_G}{d\rho_w};$$

$$U_T(T) = c_w^0 T; \quad P_T(T) = \rho_w \Gamma(\rho_w) U_T;$$

Здесь нижний предел интеграла ρ_w^0 – плотность тела при фиксированных значениях параметров (например, при $P = T = 0$); $\Gamma(\rho_w)$ – коэффициент Грюнайзена для гармонических колебаний атомов, который можно представить в виде $\Gamma(\rho_w) = \Gamma^0 - \Gamma' \frac{\rho_w}{\rho_w^0}$.

Эта линейная аппроксимация справедлива для многих металлов в широком диапазоне плотностей. В первом приближении тепловая энергия решетки равна $U = \frac{3}{2} R_w T$, где

$R_w = \frac{3R_0}{\mu_w}$, μ_w – молярная масса вещества твердого тела, R_0 – универсальная газовая постоянная. (При низких температурах значение U может быть уточнено, например, с учетом теории Дебая).

Для описания гидростатических слагаемых часто используется потенциал Борна-Майера, так что

$$U_G(\rho_w) = \frac{3A}{b\rho_w^0} \exp[b(1-R)] - \frac{3K}{\rho_w^0 R^{m-1}(m-1)};$$

$$P_G(\rho_w) = \frac{A}{R^2} \exp[b(1-R)] - \frac{K}{R^m}, \quad \text{где } R = \left(\frac{\rho_w}{\rho_w^0} \right)^{\frac{1}{3}}, m > 0.$$

В качестве примера приведем в таблице 2 полуэмпирические значения констант для алюминия ($m = 4$).

В этих терминах тепловая энергия и частота колебаний атомов кристаллической решетки равны:

$$U \cong \frac{m_A \langle c_w^2 \rangle}{2} = \frac{m_A \langle (\omega \Delta a_w)^2 \rangle}{2} \sim \frac{m_A \langle \omega \rangle^2 \langle \Delta a_w^2 \rangle}{2},$$

$$\langle \omega \rangle^2 = \frac{2U}{m_A \langle \Delta a_w^2 \rangle} = \frac{8k_B \theta_D}{9\hbar^2} \frac{U(T)}{I(T/\theta_D)}.$$

Таблица 2. Параметры уравнения состояния твердого тела (алюминия)

ρ_w^0 , кг/м ³	A, ГПа	b	K, ГПа	Γ^0	Γ'	c_w^0 , Дж/(кг·К)
2700	24.43	10.332	26.18	2.77	-0.71	896

Интеграл $I(T/\theta_D)$ определен выше. Согласно молекулярно-кинетической теории,

$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m_A \langle \Delta a_w^2 \rangle} = \frac{4k_B \theta_D}{9\hbar^2} \frac{3k_B T}{I(T/\theta_D)} = \frac{4k_B^2 \theta_D T}{3\hbar^2 I(T/\theta_D)}.$$

В настоящей работе метод молекулярной динамики использовался только для верхнего тонкого слоя обтекаемого твердого тела (рис. 6). Поскольку моделирование динамики всех атомов кристаллической решетки обтекаемого тела требует чрезвычайно больших вычислительных затрат, для расчета взаимодействия молекул аэрозоля с более «глубокими» атомами обтекаемого тела получены новые потенциалы взаимодействия. Предположив, что взаимодействие молекулы воды с атомом поверхности описывается потенциалом Леннарда-Джонса с параметрами $\varepsilon_w = Ak \cdot \varepsilon_{H_2O}$ и $\sigma_w \approx \sigma_{H_2O}$, разобьем твердое тело на множество плоских слоев толщины dy , параллельных поверхности твердого тела (рис. 6). Здесь число Ak – параметр подобия, который определяет отношение сил адгезии к силам когезии. Разобьем каждый из этих слоев на кольца радиуса r шириной dr . Тогда количество молекул в слое высотой dy и площадью $2\pi r dr$ будет равно $dN = 2\pi r dr dy \rho_w / m_{0w}$ (ρ_w – плотность материала обтекаемого тела), а потенциал взаимодействия между молекулой воды и тонким кольцом сечением $dr dy$ внутри твердого тела имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} dU &= dN 4\varepsilon_w \left(\left(\frac{\sigma_w}{\sqrt{y^2 + r^2}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_w}{\sqrt{y^2 + r^2}} \right)^6 \right) \cos \alpha = \\ &= 2\pi r dr dy \frac{\rho_w}{m_A} 4\varepsilon_w \left(\left(\frac{\sigma_w}{\sqrt{y^2 + r^2}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_w}{\sqrt{y^2 + r^2}} \right)^6 \right) \frac{y}{\sqrt{y^2 + r^2}}; \\ U(h) &= 8\pi \frac{\rho_w}{m_A} \varepsilon_w \int_{y=-\infty}^h y dy \int_{r=0}^{\infty} \left(\left(\frac{\sigma_w}{\sqrt{y^2 + r^2}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_w}{\sqrt{y^2 + r^2}} \right)^6 \right) \frac{r dr}{\sqrt{y^2 + r^2}} = \\ &= \frac{8}{15} \frac{\rho_w}{m_A} \pi \varepsilon_w \sigma_w^3 \left(\frac{5}{33} \left(\frac{\sigma_w}{h} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_w}{h} \right)^3 \right). \end{aligned}$$

Этот новый потенциал использован в настоящей работе при вычислениях взаимодействия частиц воды с поверхностью твердого тела.

На рис. 7 первая кривая представляет собой обычный потенциал Леннарда–Джонса парного взаимодействия между молекулами воды $U(r)$. Вторая – потенциал взаимодействия молекулы воды с полубесконечным водоемом в зависимости от ее высоты h до его поверхности. Третья и четвертая кривые соответствуют энергии взаимодействия молекулы воды с гидрофильной и гидрофобной поверхностями соответственно. Последняя кривая 5 соответствует гипотетической супергидрофобной поверхности, атомы которой отталкивают молекулы воды на любом расстоянии. В этом случае сила отталкивания обратно пропорциональна третьей степени расстояния молекулы воды от поверхности твердого тела.

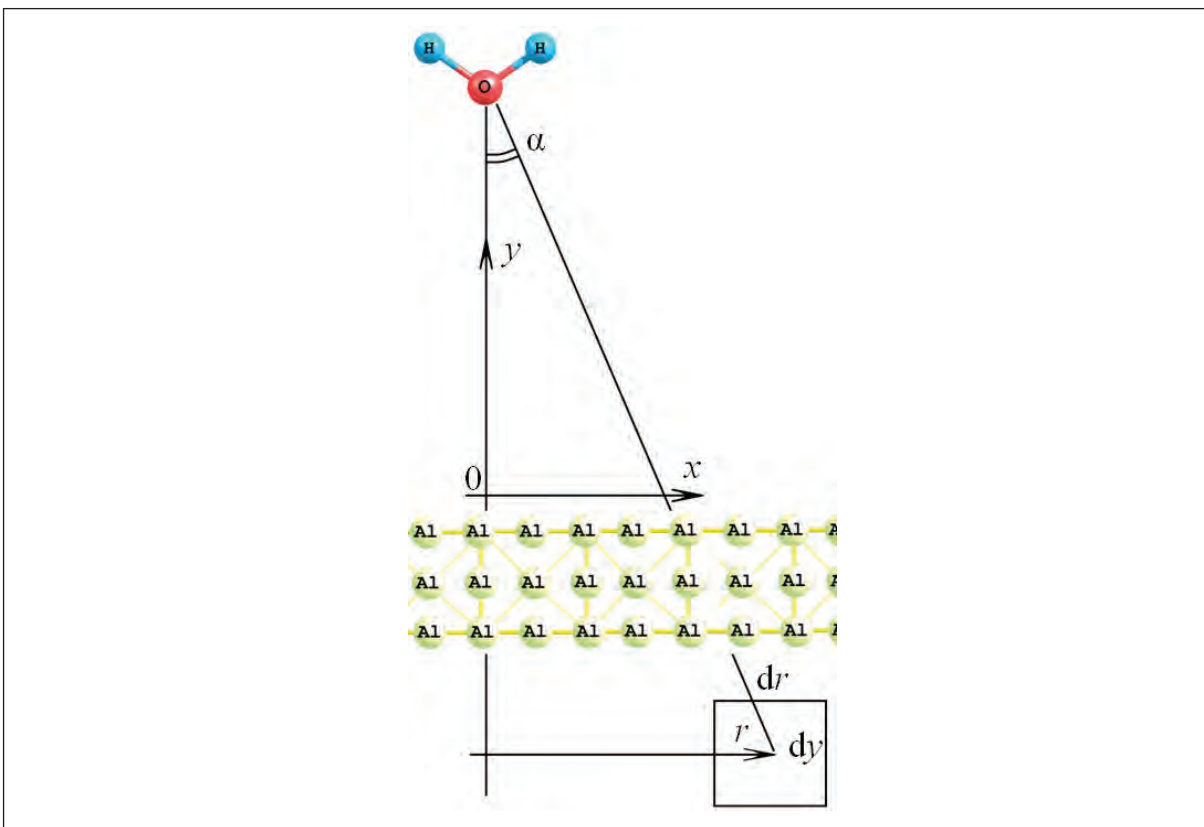


Рис. 6. Схема интегрирования энергии взаимодействия молекулы воды с атомами обтекаемого тела (алюминия).

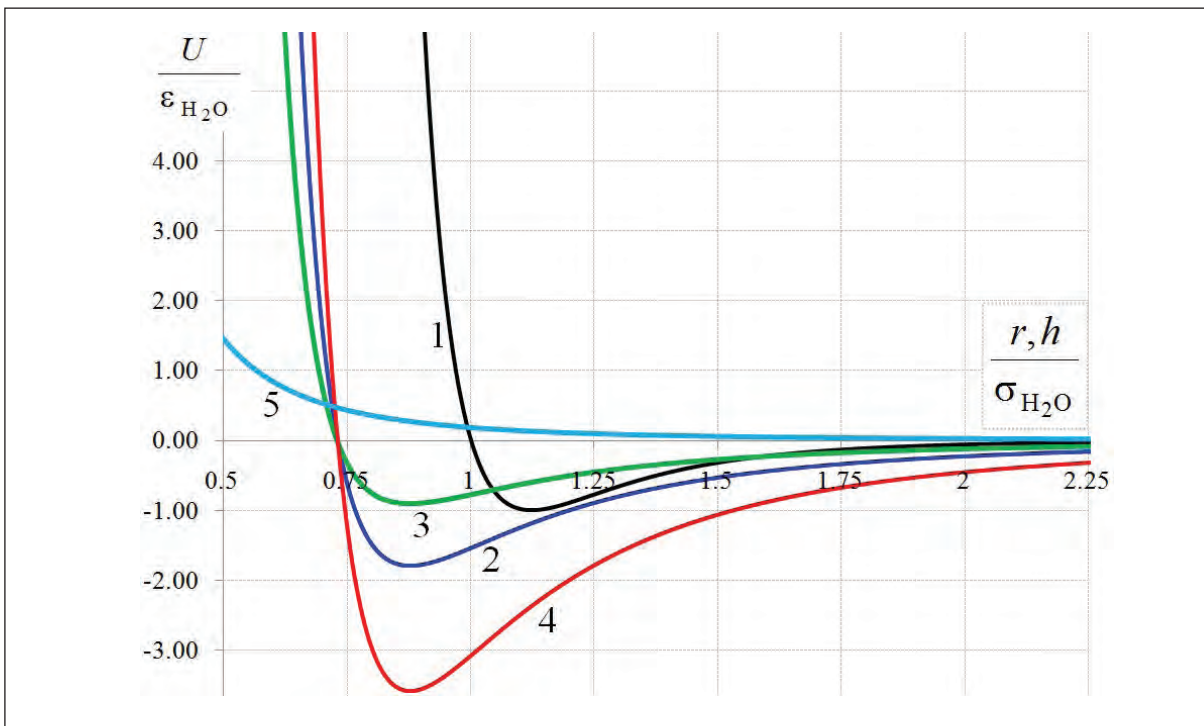


Рис. 7. Сравнение потенциалов межмолекулярного взаимодействия: 1 – потенциал Леннарда-Джонса парного взаимодействия молекул воды; 2 – потенциал взаимодействия молекулы воды с жидким телом из воды в зависимости от расстояния до его поверхности при $Ak = 1$; 3 – потенциал взаимодействия молекулы воды с гидрофобным телом в зависимости от расстояния до его поверхности при $Ak = 0.5$; 4 – то же, но с гидрофильным телом при $Ak = 2$; 5 – то же с супергидрофобной поверхностью при $Ak < 0$.

4. Область гидрофобности в пространстве физико-механических параметров твердого тела и условий обтекания

При исследовании поведения частицы в процессе столкновения определялись различные физические величины: область соприкосновения, углы смачивания, распределение температуры, давления, плотности энергии и др. Рис. 8 представляет собой примеры взаимодействия частиц с гидрофильной (вверху) и гидрофобной поверхностями: можно видеть, что при одной и той же температуре наночастица прилипает к гидрофильной поверхности и отскакивает от гидрофобной. На этом рисунке представлены формы и положения наночастиц в последующие моменты времени. Несущая газовая смесь (молекулы воздуха и водяного пара) показаны двойными (N_2 и O_2) и тройными (H_2O) кружками. Видно, в частности, что наночастицы мало похожи на привычную шаровую каплю воды, ограниченную сферической поверхностью, которой приписывается коэффициент поверхностного натяжения σ : она находится в состоянии постоянного обмена молекулами с несущим газом, так что число молекул N , входящих в состав наноклапты, хаотически изменяется вокруг некоторого среднего значения.

Проведенные исследования позволяют найти область (в многопараметрическом пространстве параметров аэрозольного потока – скорость, температура и др., а также физических свойств материала поверхности обтекаемого тела), в которой частицы воды не будут примерзать к элементам конструкции летательного аппарата. На рис. 9 показан пример расчета такой области (сечение многомерной области плоскостью V , A_k) для воды радиуса 1.3 нм ($N \approx 350$ молекул) не будут примерзать к обтекаемому телу.

Результаты этой работы могут быть использованы также для оценки коэффициентов восстановления компонент скорости микрочастиц (окислов металлов, кристаллов льда), сталкивающихся с твердым телом [22, 23].

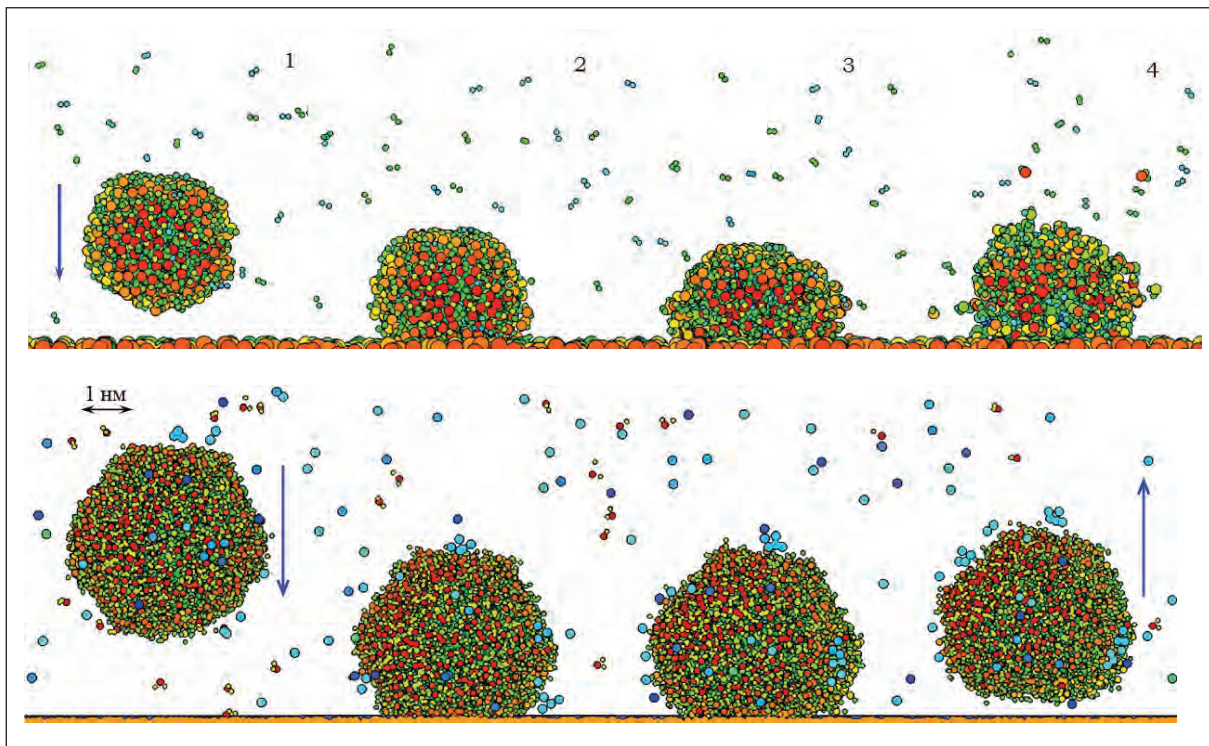


Рис. 8. Столкновение капли воды: а) с гидрофильной поверхности; б) с гидрофобной поверхностью; температура капли, окружающего газа и обтекаемого тела -10 °С. Нормальная скорость соударения 100 м/с. Несущая газовая смесь (воздух и водяной пар) неподвижна (дно пограничного слоя)

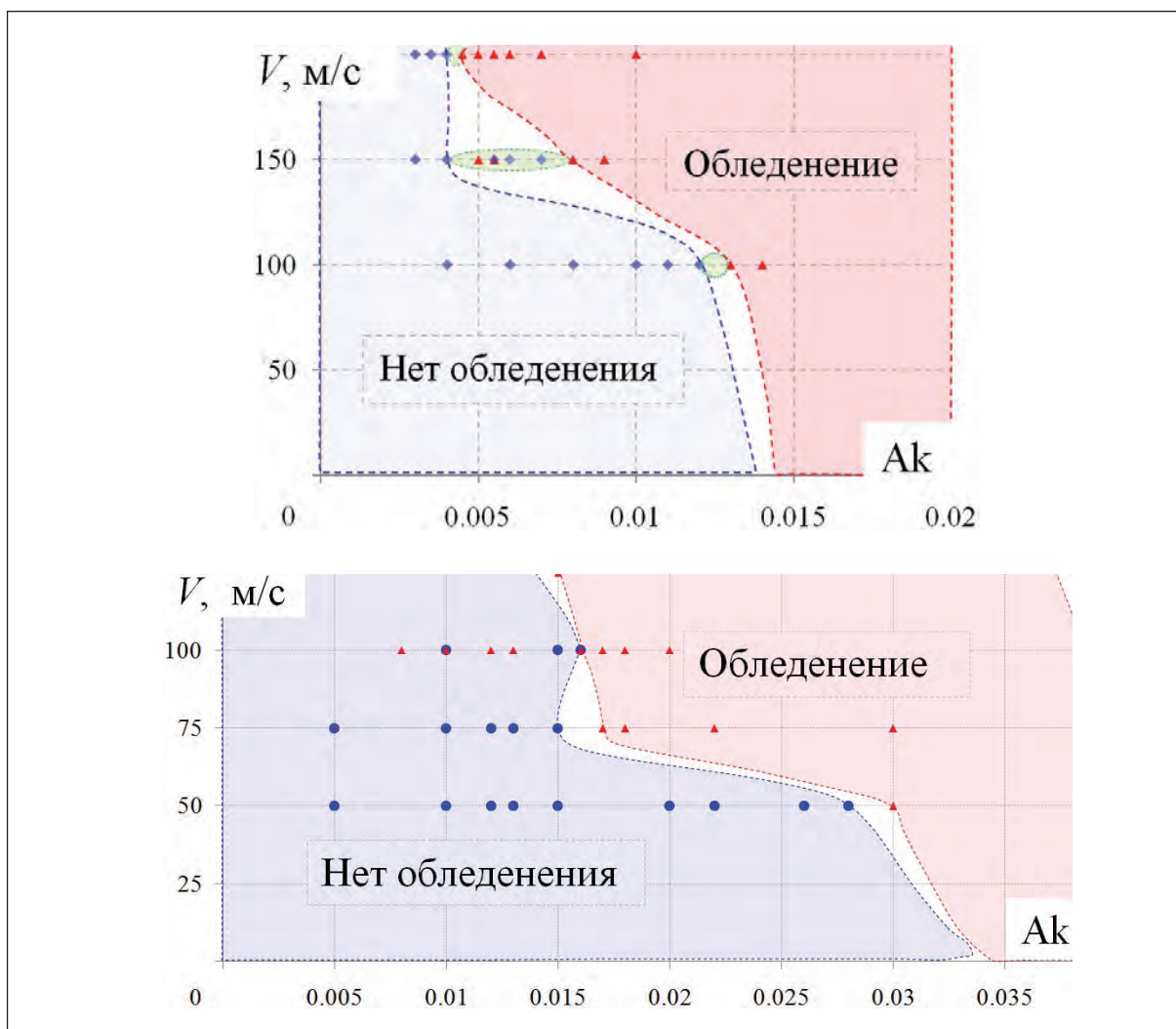


Рис. 9. Оценка области отсутствия обледенения в пространстве скорости наноаэрозольного потока V и степени гидрофобности A_k поверхности обтекаемого тела при температуре $t = -10$ °С. Белый промежуток соответствует неустойчивой гидрофобности.

Заключение

Развита физико-математическая модель и соответствующий численный код для исследования макро-характеристик наночастицы в терминах законов межмолекулярного взаимодействия. Результаты работы позволяют оценить область в многопараметрическом пространстве физико-механических свойств обтекаемого тела и условий полета, в которой нанок капли не будут примерзть к поверхности летательного аппарата.

Литература

1. *Böttger R.* Investigation on the possibility to use disc and cone for aerodynamic drag measurement in a process of ice accretion // IZWB FB, Berlin, 1935, 462, 12 pp.(in German).
2. *Cebeci T., Kafyeke F.* Aircraft icing // *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 2003, 35, 11–21.
3. *Стасенко А.Л., Толстых А.И., Шуробоков Д.А.* К моделированию оледенения самолёта: Динамика капель и поверхность смачивания // *Математическое моделирование*, 2001, 13, 6, 81–86.
4. *Кашевараев А.В., Стасенко А.Л.* Вынужденная кристаллизация капель перед телом, движущимся в переохлажденном облаке // *Математическое моделирование*, 2010, 22, 2, 139–147.
5. *Артюхин А.С., Егоров Б.В., Забабурин Е.А., Кощеев А.В., Маркачев Ю.Е., Плеханов Е.А., Уфимцев И.С., Хлопков А.Ю., Чугреев А.Л.* Кинетика формирования ультралегкой фракции нейтральных и заряженных кластеров в газодинамических потоках летательного аппарата // *ХФ*, 2004, 24, 28–46.
6. *Zeng Yi, Fan Li-Wu, Xiao Yu-Qi, Yu Zi-Tao, Cen Ke-Fa.* Experimental investigation of melting of nanoparticle-enhanced phase change materials (NePCMs) in a bottom-heated vertical cylindrical cavity // *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2013, 66, 111–117.
7. *Heng Xie, Seiichi Koshizuka, Yoshiaki Oka.* Modelling of a single drop impact onto liquid film using particle method // *Int. J. Numer. Math. Fluids*, 2004, 45, 1009–1023.
8. *Tao Jiang, Jie Ouang, Binxin Yang, Jinlian Ren.* The SPH method for simulating a viscoelastic drop impact and spreading on an inclined plate // *Comput. Mech.*, 2010, 45, 573–583.
9. *Кривцов А.М.* Деформирование и разрушение твердых тел с микроструктурой. М.: Физматлит, 2007, 340 стр.
10. *Matsumoto M.* Nanoscale bubbles and droplets. – Investigation with molecular simulations. Disc from the 8th Pacific Symposium on Flow Visualization and Image Processing (PSFVIP8). М.: Lomonosov Moscow State University, 2011, ISBN 978-5-8279-0093-1.
11. *Allen M., Tildesley D.* Computer Simulation of Liquids / Clarendon Press, London, 1987, 385 pp.
12. *Hockney R.W., Eastwood J.W.* Computer Simulation Using Particles, 1981, McGraw-Hill, New York, 540 pp.
13. *Evans D.J., Murad S.* Singularity-free algorithm for molecular dynamics simulation of rigid polyatomics // *Mol. Phys.*, 1977, 34, 327 – 331.
14. *Невзоров А. Н.* О внутреннем механизме кристаллизации метастабильной жидкой воды и об его эффектах, влияющих на внутриоблачные процессы // *Известия РАН, Физика атмосферы и океана*, 2006, 42, (6), 830–838.
15. *Радченко И.В.* Молекулярная физика. М.: Наука, 1965, 480 стр.
16. *Tolman, R.C.* Effect of droplet size on surfaces tension // *J. Chem. Phys.*, 1949, 17, 333–338.
17. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967, 388 стр.
18. *Иголкин С.И.* Натяжение пленки и давление Лапласа под искривленной поверхностью жидкости // *Прикл. физика*, 2007, 5, 21–28.
19. *Хайдаров Г.Г., Хайдаров А.Г., Мацек А.Ч.* Физическая природа поверхностного натяжения жидкости // *Вестник СПбГУ, сер. 4 (Физика, Химия)*, 1, 2001, 3–8.
20. *Mie G.* Zur kinetischen Theorie der einatomigen Körper // *Ann. Phys.*, 1903, 11, 657–672.
21. *Grünaisen E.* Theorie des festen Zustandes einatomiger Elemente // *Ann. Phys.*, 1912, 39, 257–306.
22. *Кудин О.К., Нестеров Ю.Н., Токарев О.Д., Флакман Я.Ш.* Экспериментальное исследование натекания высокотемпературной струи запыленного газа на преграду // *Ученые записки ЦАГИ*, 2013, XLIV (6), 105–115.
23. *Кашевараев А.В., Стасенко А.Л.* взаимодействие частиц различной формы с несущим континуальным потоком // *Ученые записки ЦАГИ*, 2014, XLV(5), 3–17.

INTERACTION OF AEROSOL FLOW NANODROPLETS WITH A SOLID BODY

I.A. Amelyushkin¹, A.L. Stasenko²

¹ *Central Aerohydrodynamic Institute;*

² *Moscow Institute of Physics and Technology*

Amelyushkin_Ivan@mail.ru, Stasenko@serpantin.ru

Received 16.05.2016

Physico-mathematical model and the corresponding numerical code are derived to investigate a water droplet interaction with a solid body and to predict its icing start-up in the humid aerosol flow. Dependences of macro-characteristics of the small droplets on their dimensions are calculated using the molecular dynamics simulation method, and their comparisons with other theoretical data are presented. Numerical estimations of the domain in the space of the aerosol flow parameters and physicochemical properties of the flown-around solid body's material, which exclude the body icing are presented.