

ОПТИКА КЛАСТЕРОВ, АЭРОЗОЛЕЙ И ГИДРОЗОЛЕЙ

УДК 536.423.15

Моделирование конденсации водяного пара. Заряженные кластеры

Г.Ф. Крымский, С.И. Петухов, Г.С. Павлов*

*Институт космических исследований и аэронавтики им. Ю.Г. Шафера СО РАН
677980, г. Якутск, пр. Ленина, 31*

Поступила в редакцию 9.10.2015 г.

На основе моделирования взаимодействия молекул воды в малых кластерах в присутствии ионов вычислены энергии связи молекул и пересыщение пара, находящегося в равновесии с малыми каплями. Найдены пороги пересыщения. Показано, что отрицательно заряженные капли имеют более низкий порог, чем положительно заряженные. В расчетах использован 4-точечный потенциал для молекул воды.

Ключевые слова: водяной пар, капли, конденсация, энергия связи, пересыщение; water vapor, drops, condensation, coupling energy, supersaturation.

Численный эксперимент

Моделирование конденсации водяного пара, выполненное в работе [1], можно считать вполне успешным. Используемый в расчетах 4-точечный потенциал для молекул воды обеспечивает их плотную упаковку, хорошо воспроизводит процессы испарения воды и конденсации водяного пара и дает правильное значение дипольного момента молекул. Коэффициент залипания молекул пара на поверхности воды вычислялся как результат неупругого удара молекулы о поверхность на основе механической модели. В данной работе модель молекулы с таким потенциалом используется для изучения энергии связи молекул в водяной капле, находящейся под воздействием иона.

Список литературы и описание методики численного эксперимента, приведенные в [1], здесь не повторяются.

Сначала проводился численный эксперимент с ионами для малых кластеров. Результаты этого эксперимента описываются более простой моделью в терминах сплошной среды. Настройка параметров этой модели по результатам численного эксперимента позволяет довести моделирование до конечного результата.

Водяной кластер [2, 3], состоящий из 13 молекул, подвергался воздействию иона, находящегося на расстояниях $r = 1,75 \cdot 2R_0$; $2,25 \cdot 2R_0$; $2,75 \cdot 2R_0$ и $15,0 \cdot 2R_0$ от центра кластера ($2R_0 = 3,48 \cdot 10^{-8}$ см — диаметр молекулы воды; последнее расстояние равносильно отсутствию иона). Кластер со случайной ориентацией молекул приводился к минимуму электростатической энергии. Затем рядом помещался ион.

Точки размещения иона последовательно располагались на 14 лучах, проходящих через центры граней и вершины воображаемого куба, описанного вокруг кластера. Таким образом, для каждого кластера было получено 14 реализаций модельного эксперимента. Было сгенерировано 20 кластеров. Усредненные результаты всех 280 реализаций приведены в таблице.

Энергией связи мы называем потенциальную энергию, взятую с обратным знаком. Энергия связи с ионом молекулы кластера вычислялась как энергия связи в отсутствие иона и деления результата на 13. Видно, что отрицательные ионы создают более сильную связь, особенно на малых расстояниях. Причина этой зарядовой асимметрии заключена в ненулевом квадрупольном электрическом моменте молекулы воды и смещении зарядов относительно центра молекул.

Параметризация результатов

Энергия связи иона с молекулой E в соответствии с общими соображениями должна быть пропорциональна квадрату электрического поля ξ , а ее зарядовая асимметрия $\Delta E/E$ — пропорциональна градиенту поля $|\text{grad} \xi|$ в точке, где расположена молекула. Последнее утверждение вытекает из того обстоятельства, что в отсутствие градиента поля зарядовая асимметрия не возникает. Следовательно, результаты моделирования, приведенные в таблице, можно аппроксимировать формулой

$$E_{\pm}(r) = \frac{B_1}{r^4} \left(1 \mp \frac{B_2}{r^3} \right).$$

Параметры можно сделать безразмерными, если положить

$$B_1 = e^2 R_0^3 b_1, \quad B_2 = R_0^3 b_2.$$

* Гермоген Филиппович Крымский (krymsky@ikfia.sbras.ru); Станислав Иванович Петухов (petukhov@ikfia.sbras.ru); Гавриил Сергеевич Павлов (ganya1981@mail.ru).

Энергия связи в кластере в поле положительного и отрицательного ионов

$r/2R_0$	Энергия связи E , 10^{-13} эрг				Результат параметризации	
	кластера		молекулы с ионом			
	+	-	+	-	+	-
1,75	78,058	88,783	1,07	1,89	1,07	1,89
2,25	69,716	72,497	0,43	0,64	0,47	0,61
2,75	66,737	67,332	0,20	0,24	0,22	0,26
15	64,221	64,088	-	-	-	-

Подгонка дает $b_1 = 1,68$, $b_2 = 12,0$. При этих значениях параметров данные для энергии молекулы приведены в двух последних столбцах таблицы. Выполненную аппроксимацию можно считать удовлетворительной.

Если для подсчета энергии связи, погруженной в упругую среду [3, 7], применить простую модель молекулы воды в виде электрического диполя со смещенным центром, то получим значения наших параметров, равные

$$b_1 = \frac{1}{3} \frac{\mu^2}{R_0^3 g}, \quad b_2 = \frac{6}{5} \frac{e\mu s}{R_0^3 g},$$

где $\mu = 1,84 \cdot 10^{-18}$ ед. CGSE – дипольный момент молекулы; s – величина сдвига центра диполя; g – модуль упругости, представляющий собой коэффициент пропорциональности между углом поворота молекулы и приложенным к ней моментом силы (g имеет размерность энергии). Подстановка численных значений дает $s = 0,76 \cdot 10^{-8}$ см, а для g имеем оценку, равную $1,27 \cdot 10^{-13}$ эрг. Эта оценка занижена. Дело в том, что периферийные молекулы кластера имеют по 5 связей с соседними молекулами, а центральная молекула имеет 12 связей. В среднем получаем 5,54 связи. По этой причине у каждой молекулы внутри большого кластера, имеющей 12 связей, модуль упругости примерно вдвое больше. Таким образом, $g = 2,5 \cdot 10^{-13}$ эрг.

Капля как диэлектрик

В случае, когда ион расположен в центре капли, его электрическое поле частично компенсируется поляризацией молекул капли. При достаточно большом радиусе капли углы поворота молекул, создающие поляризацию, малы и в действующем электрическом поле ξ составляют

$$\delta\theta = \frac{\mu}{g} \sin\theta_0 \xi.$$

В случае изотропного распределения по углам начальной ориентации диполей θ_0 имеет средний дипольный момент молекулы

$$\mu_{//} = \mu \langle \cos(\theta + \delta\theta) \rangle = \frac{2}{3} \frac{\mu^2}{g} \xi.$$

Здесь угловые скобки означают усреднения по углам θ_0 в пределах всей сферы.

Напряженность наведенного поля ($n = 3,3 \cdot 10^{22}$ см $^{-3}$ – концентрация молекулы воды, ξ_0 – первоначальное поле)

$$\xi_0 - \xi = 4\pi\mu_{//},$$

отсюда диэлектрическая проницаемость

$$\epsilon_0 = 1 + \frac{8\pi}{3} \frac{\mu^2}{g} n = 4,43.$$

Это значение проницаемости является асимптотическим и соответствует достаточно большим расстояниям до иона. Поляризация ограничена тем, что $\mu_{//}$ не может стать больше, чем μ . Поэтому на малых расстояниях r проницаемость меньше и ее можно оценить сверху, полагая $\mu_{//} = \mu$. Это дает

$$\epsilon_1(r) = \frac{1}{1 - r^2/r_s^2}, \quad r_s = \sqrt{\frac{e}{4\pi\mu}}.$$

С ростом r проницаемость стремится к ϵ_0 и ее поведение приближенно можно получить путем сшивания асимптотических формул. В методе сшиваемых асимптотических разложений могут использоваться разные процедуры сшивания, выбор между которыми произойдет исходя из дополнительных условий. В нашем случае мы не требуем высокой точности, в связи с этим сшивание можно выполнить в низшем порядке.

Поступим следующим образом. Представим

$$\epsilon(r) = \frac{1}{1 - \varphi(r)},$$

где

$$\varphi(r) = \begin{cases} (r/r_s)^2, & r \ll r_s, \\ (\epsilon_0 - 1)/\epsilon_0, & r \gg r_s. \end{cases}$$

Функцию $\varphi(r)$ находим как гармоническую сумму асимптот:

$$\frac{1}{\varphi(r)} = \left(\frac{r_s}{r}\right)^2 + \frac{\epsilon_0}{\epsilon_0 - 1},$$

отсюда

$$\epsilon(r) = \frac{\epsilon_0 - 1 + \epsilon_0(r/r_s)^2}{\epsilon_0 - 1 + (r/r_s)^2}.$$

Следует заметить, что на масштабах кластеров величина диэлектрической проницаемости много меньше известной физической величины для воды (80).

Расхождение, по-видимому, обусловлено коррелированным поведением молекулы на больших расстояниях в отличие от наших кластеров.

Давление насыщения для мелких капель

Ионы служат центром конденсации пара, и вокруг них возникают мелкие капли. Молекула в такой капле имеет энергию связи E_k , отличающуюся от энергии связи в воде E_0 , которая была найдена в [1]. Отличие состоит в том, что поверхностное натяжение σ уменьшает энергию связи, а притяжение иона увеличивает. В итоге для капель радиуса r имеем

$$E_k = E_0 - \Delta E, \quad \Delta E = \frac{2\sigma}{nr} - \frac{B_1}{\epsilon(r)^2 r^4} \left(1 \mp \frac{B_2}{\epsilon(r)r^3} \right).$$

Дефицит энергии связи ΔE сходит на нет для больших капель и имеет максимум при $r = 3,36R_0$ для положительно заряженных капель и при $r = 3,62R_0$ — для отрицательно. Поведение ΔE показано на рис. 1.

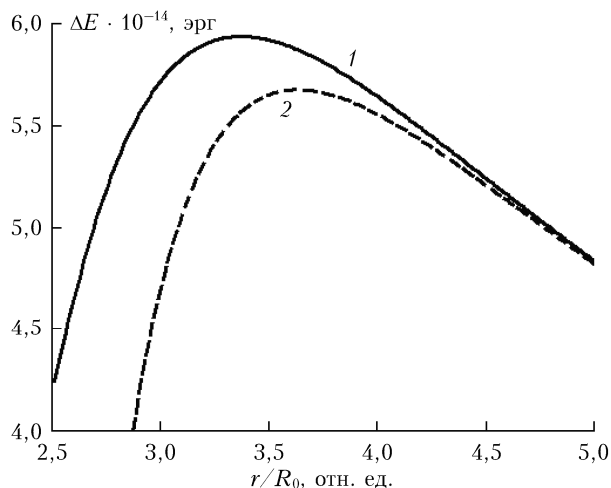


Рис. 1. Дефицит энергии связи ΔE для положительного (1) и отрицательного (2) ионов

Указанное изменение энергии связи влечет за собой два эффекта: увеличивается скорость испарения с поверхности капель и уменьшается коэффициент залипания при конденсации пара. Оба эффекта ведут к росту давления пересыщенного пара для капель, находящихся в состоянии равновесия с паром.

Поведение коэффициента залипания в зависимости от радиуса капли для $T = 300$ К показано на рис. 2. Здесь α_0 — коэффициент для капель бесконечного радиуса. Для расчета кривых использована формула, выведенная в [1].

Пересыщение S , т.е. отношение равновесного давления к давлению насыщения, определяется формулой

$$S = \frac{\alpha_0}{\alpha} e^{\Delta E/kT}.$$

Первый множитель в формуле отражает поведение коэффициента залипания, а второй — скорость ис-

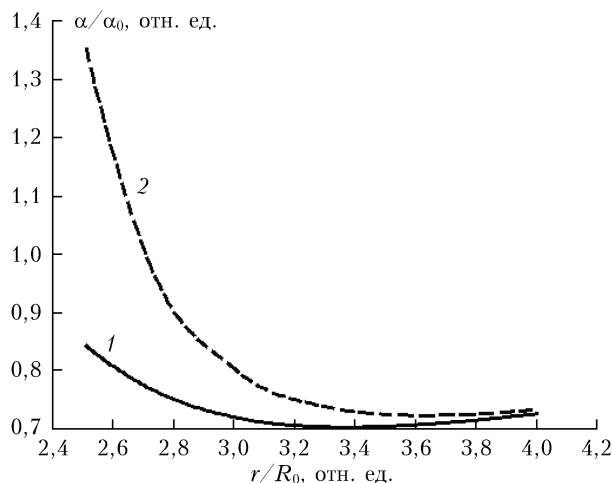


Рис. 2. Коэффициент залипания $\alpha^{\pm}(r)$ в зависимости от радиуса капли для положительного (1) и отрицательного (2) ионов, усредненный по распределению δE_k , при температуре $T = 300$ К

парения. Кривые пересыщения, представленные на рис. 3, имеют максимум, означающий существование порога пересыщения.

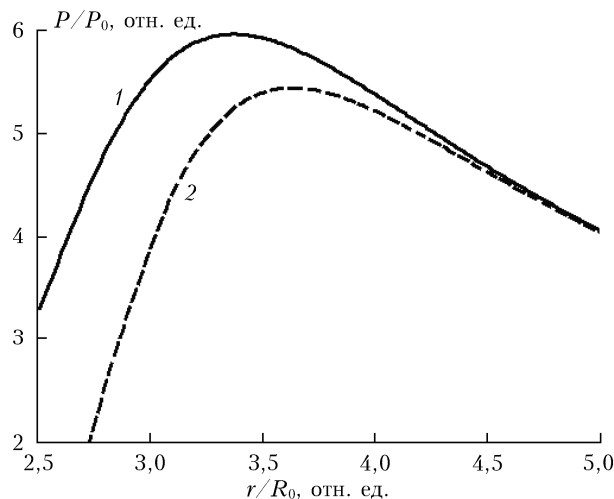


Рис. 3. Пересыщение S для положительного (1) и отрицательного (2) ионов

Для положительно и отрицательно заряженных капель пороги пересыщения различаются: для положительных капель порог составляет 5,96, тогда как для отрицательных он равен 5,44. Точность приведенных цифр, конечно, невелика. Важным, однако, является существование зарядовой асимметрии, известной из классических экспериментов Вильсона (см., например, [4–6, 8]).

Заключение

В результате проведенного моделирования на молекулярном уровне установлено различие в поведении положительно и отрицательно заряженных капель при испарении и конденсации пара. Найдена

причина такого поведения и показано, что свойства молекул воды удовлетворительно описываются 4-точечным потенциалом. Полученные соотношения могут быть использованы при расчетах динамики облакообразования.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 12-02-00174-а, программы Президиума РАН № 10 «Фундаментальные свойства материи и астрофизика», Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 79 «Влияние космических лучей на конденсацию атмосферного водяного пара и процессы облакообразования» и Гранта Президента Российской Федерации по государственной поддержке ведущих научных школ НШ-3269.2014.2.

1. *Крымский Г.Ф., Петухов С.И., Павлов Г.С.* Моделирование конденсации водяного пара. Четырехкратный потенциал // *Оптика атмосф. и океана.* 2015. Т. 28, № 12. С. 1059–1064.
2. *Крымский Г.Ф., Павлов Г.С.* Электрическая модель конденсации водяного кластера // *Докл. РАН.* 2008. Т. 420, № 6. С. 750–751.

3. *Павлов Г.С., Крымский Г.Ф., Петухов С.И.* Модель роста водяных капель // *Изв. РАН. Сер. физическая.* 2015. Т. 79, № 5. С. 754–755.
4. *Крымский Г.Ф., Колосов В.В., Тырышкин И.С.* Конденсация пара в присутствии ионизирующих воздействий // *Оптика атмосф. и океана.* 2010. Т. 23, № 9. С. 826–829; *Krymskii G.F., Kolosov V.V., Tyryshkin I.S.* Vapor condensation under ionizing effects // *Atmos. Ocean. Opt.* 2011. V. 24, N 2. P. 218–222.
5. *Крымский Г.Ф., Колосов В.В., Ростов А.П., Тырышкин И.С.* Установка для исследования нуклеации водяных паров в искусственной атмосфере // *Оптика атмосф. и океана.* 2010. Т. 23, № 9. С. 820–825.
6. *Пономарев Ю.Н., Климкин А.В., Козлов А.С., Колосов В.В., Крымский Г.Ф., Куряк А.Н., Мальшикин С.Б., Петров А.К.* Исследования конденсации пересыщенного водяного пара при ионизации атмосферы и сопутствующего характеристического ИК-излучения // *Солнечно-земная физика.* 2012. Вып. 21. С. 58–61.
7. *Kusaka I., Wang Z.-G., Seinfeld J.H.* Ion-induced nucleation: A density functional approach // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 102, N 2. P. 913–924.
8. *Мейсон Б.Дж.* Физика облаков. Л.: Гидрометиздат, 1961. 542 с.

G.F. Krymsky, G.S. Pavlov, S.I. Petukhov. **Simulation of water vapor condensation. Charged clusters.**

On the basis of simulation of water molecule interaction in small clusters in the presence of ions the binding energy of molecules and supersaturation of vapor being in balance with small droplets is calculated. Supersaturation thresholds are found. It is shown that negatively charged droplets have a lower threshold than positively charged ones. In the calculations, the four-point potential for water molecules is used.