

05.2; 05.3

© 1991

НУКЛЕАЦИЯ ЛЬДА В НЕОДНОРОДНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ И ДВУМЕРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД

В.П. Кузьмин, Н.А. Дубрович,
Ю.А. Довгало

Известно, что даже малое количество гетерогенных частиц [1] (ионов, полярных молекул) на поверхности переохлажденной водяной капли приводит к резкому увеличению скорости нуклеации льда; с другой стороны, учет влияния этих частиц, равномерно распределенных по поверхности, на термодинамический потенциал и, конкретнее, на поверхностное натяжение, играющее основную роль в задаче о нуклеации, приводит к пренебрежимо малым поправкам. В настоящей работе рассмотрен двумерный фазовый переход на поверхности, приводящий к неравномерному распределению гетерогенных частиц, при котором обусловленный ими вклад в поверхностное натяжение становится существенным.

Согласно классической теории (см., например, [2]), зависимость скорости нуклеации от поверхностного натяжения имеет вид $I \sim \exp(-\beta W_c)$, где $\beta = (kT)^{-1}$, работа образования зародыша $-W_c = \gamma \omega_s r_c^2 / 3$, γ — поверхностное натяжение, r_c — радиус, $\omega_s r_c^2$ — площадь поверхности зародыша; для призматического зародыша льда [2] $\omega_s \approx 22$; величина r_c определяется известной формулой Гиббса-Фольмера $r_c = 2 \omega_s \gamma / 3 \omega_l n l_f l_n (T_0/T)$, n — плотность образующейся фазы, l_f — теплота плавления. $T_0 = 273$ К — температура плавления бесконечно большого зародыша. Геометрический параметр ω_l определяется соотношением $\sigma = \omega_l r_s^3$, где σ — объем зародыша.

В случае, когда на части поверхности зародыша (основание призмы) $\Delta S_n = \omega_e r_c^2$ имеются гетерогенные частицы, в приведенных формулах следует сделать замену $\omega_s \gamma \rightarrow \omega_s \gamma + \omega_e \Delta \gamma$, где $\Delta \gamma$ — изменение поверхностного натяжения под действием гетерогенных частиц. В результате скорость нуклеации будет описываться формулой

$$I = I_0 \exp(-\beta \Delta W_c / kT), \quad (1)$$

где $\Delta W_c = 4 \omega_s^2 \omega_e \gamma^2 \Delta \gamma / 9 \omega_l^2 n^2 l_f^2 l_n^2 (T_0/T)$, I_0 — скорость нуклеации в отсутствие внешних частиц.

Рассмотрим равновесную систему, состоящую из молекул с жесткими дипольными ρ (Ω) и квадрупольным M (Ω) моментами.

Энергия такой молекулы во внешнем поле имеет вид

$$u(r, \Omega) = -(PE_0) - \nabla \otimes EM / \epsilon, \quad (2)$$

где r - трансляционные и Ω - ориентационные координаты молекулы, $E = E_0(r)$ - напряженность внешнего поля.

Разложим термодинамический потенциал по внешнему полю; с учетом производящим свойства большой статической суммы Ξ (см., например, [2]) получим

$$\ln \Xi = \ln \Xi_0 + \beta \int d(1) u(1) \rho_0(1) + \frac{\beta^2}{2!} \int d(1) d(2) u(1) u(2) G_0(1, 2) + \dots, \quad (3)$$

где цифровой аргумент обозначает набор координат $i(r_i, \Omega_i)$, $\rho_0(i)$ - одночастичная функция распределения (ОФФ), $G_0(1, 2) = \rho_0(1) \delta(1, 2) + g_0(1, 2)$; $g_0(1, 2)$ - двухчастичная корреляционная функция; ноль обозначает, что $E_0 = 0$.

Роль квадратичных по полю членов хорошо известна; при $\nabla E_0 = 0$ эти члены дают плотность энергии $\sim \epsilon E^2 / 8\pi$, где ϵ - диэлектрическая проницаемость, E - напряженность макроскопического поля, так что формула (2) позволяет однозначно выразить ϵ через корреляционную функцию $G_0(1, 2)$. Влиянием членов $\sim E_0^2$ на процесс нуклеации при реальных значениях можно пренебречь.

Линейный по E_0 член представим в виде [3, 4]

$$\delta \ln \Xi = \ln(\Xi / \Xi_0) = \beta \int d(1) [E_0 \rho + \nabla E_0 M] \rho_0(1) = \beta \int d(1) E_0(1) P_S(r), \quad (4)$$

где $P_S(r)$ - макроскопический вектор спонтанной поляризации

$$P_S(r) = \int d\Omega (P - M \nabla / \epsilon) \rho_0(r, \Omega).$$

В изотропной среде $P_S = 0$; для возникновения спонтанной поляризации необходимо наличие в ОФФ составляющих, описывающих преимущественную ориентацию полярных молекул. Такая ориентация имеет место в поверхностном слое [3, 4], так что величина имеет только поверхностную составляющую. Экстраполируя асимптотические результаты [4], полученные для ориентационно зависящих составляющих ОФФ для сильнополярных систем $\beta \rho^2 n \gg 1$, на всю область поверхностного слоя, получим оценку

$$\Delta \gamma \approx 0.1 \beta E_{02}(P_1) \mu_3 P^{-3} [1 - \beta \rho^2 n P E_{02}'(P_2) E_0^{-1}(P_1) / 30], \quad (5)$$

где ρ , ρ_1 , ρ_2 - параметры порядка толщины поверхностного слоя, $E_{02}' = \frac{\partial E_{02}}{\partial z}$, E_{02} - проекция E вдоль оси z - нор-

мали к поверхности раздела, μ_3 - составляющая квадрупольного момента вдоль главной (дипольной) оси молекулы. В случае однородного поля $E_{02} = 2\pi\sigma$, $\sigma = \theta / S$ - поверхностная плотность заряда, оценка (5) дает [4] значение поверхностного потенциала, сравнимое с экспериментальным. При $\beta \rho^2 n \sim 3$ и размерной оценке $P E_{02}' / E_{02} \sim 1$ поправка, обусловленная неоднородностью поля, порядка 0.1. Укажем на зависимость $\Delta \gamma$ от знака заряда поверхности (что обусловлено знакозарядовой асимметрией молекулы - квадрупольным моментом). Поле равномерно распределенных по сферической поверхности гетерогенных частиц отлично от нуля на расстояниях, сравнимых с толщиной поверхностного слоя, и неоднородно внутри поверхностного слоя (отметим, что даже в случае плоской заряженной границы напряженность поля приобретает однородное значение в области, где уже сформировалась объемная изотропная фаза и где спонтанная поляризация $P_S = 0$). При типичных значениях $\theta \sim 10^3 e$, e - элементарный заряд, в случае равномерного распределения заряда θ по поверхности жидкой капли $S = 4\pi R_L^2$, $R_L \sim 7 \cdot 10^{-4}$ см, предполагая, что внутри капли напряженность поля изменяется от значения $E = 2\pi\sigma$ до 0 при $z \sim \rho$, получим, что значения γ и γ_c практически не изменяются; так, при $\gamma \approx 10$ дин/см, $\Delta \gamma \gamma^{-1} \sim 10^{-8}$.

Поверхность капли, наряду с поверхностной плотностью молекул воды $\Gamma_0 \sim P^{-2}$, можно характеризовать также величинами $\Gamma_{\uparrow} = \int d\alpha d\Omega \rho(r, \Omega) (\cos^2 \theta - \frac{1}{3})$ и $\Gamma_{\downarrow} = \int d\alpha d\Omega \rho(r, \Omega) \cos \theta$,

где θ - угол между полярной осью молекулы и нормалью к поверхности. Γ_{\uparrow} - поверхностная плотность законезависимо ориентированных молекул, а Γ_{\downarrow} - поверхностная плотность спонтанно поляризованных молекул.

Предположим, что в двумерном множестве поверхностных гетерогенных частиц произошел двумерный фазовый переход, то есть образовались две фазы: конденсированная α и газовая β , соответственно с плотностями Γ_e^α и Γ_e^β , причем любая из величин Γ_0 , Γ_{\uparrow} и Γ_{\downarrow} в принципе может быть параметром, определяющим плотность конденсированной фазы.

Полагая, что при описании кривой сосуществования можно использовать уравнение самосогласованного поля $\Gamma_e^\alpha + \Gamma_e^\beta = \Gamma_{\uparrow}$, получим

$$N_e = (\Gamma_{\downarrow} - \Gamma_e^\beta) \int_e^\alpha + \Gamma_e^\beta (\pi R_L^2 - S_e^\alpha)$$

в предположении $\Gamma_e^\beta \ll \Gamma_\uparrow$, $S_e^\alpha \ll 4\pi R_L^2$, S_e^α - площадь, занятая фазой α , $4\pi R_L^2 - S_e^\alpha$ - площадь, занятая фазой, получим

$$S_e^\alpha = \Gamma_\uparrow^{-1} (Ne - 4\pi R_L^2 \Gamma_e^\beta).$$

До тех пор, пока $Ne < 4\pi R_L^2 \Gamma_e^\beta$, конденсированной фазы не возникает и влияния заряженных частиц на нуклеацию практически нет; при переходе Ne через значение $Ne^* = 4\pi R_L^2 \Gamma_e^\beta$, где $\Gamma_e^\beta = \Gamma_e^\beta(T)$ - некоторая зависящая от температуры характеристика гетерогенной подсистемы, скорость нуклеации изменяется практически скачком, что экспериментально обнаружено, например, в работе [5].

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] M o r a c h e v s k y V.G., Dubrovich N.A. // J. Atmos. Sci. V. 33. P. 1989-1994.
- [2] М е й с о н Б.Д. Физика облаков. Л.: Гидрометеиздат, 1958. 542 с.
- [3] K u n i F.M. // Phys. Lett. 1968. V. 26A. N 5. P. 305-306.
- [4] К у з ь м и н В.Л. // Коллоидный журнал. 1983. Т. 45. № 2. С. 231-238.
- [5] S c h a f f e r V.L. // J. Appl. Meteor. 1968. V. 7. P. 452-455.

Поступило в Редакцию
28 декабря 1990 г.