

*ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА МЕРЗЛЫХ ГРУНТОВ*

**МЕХАНИЗМ НАКОПЛЕНИЯ ОРИЕНТАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ  
НА ФРОНТЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВОДЫ. РАЗДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДА  
НА ФАЗОВОМ ФРОНТЕ**

**А. В. Шавлов**

*Институт криосферы Земли СО РАН, 625000, Тюмень, а/я 1230, Россия*

Предложена математическая модель, описывающая накопление ориентационных дефектов на фронте кристаллизации воды и внедрение их в образующийся лед в неравновесном количестве. Модель основана на различии энергии дефектов во льду и в воде, учитывает их диффузию, тепловую генерацию и релаксацию. Найдено приближенное решение, показывающее, что при увеличении скорости кристаллизации плотность ориентационных дефектов, входящих в лед, вначале возрастает пропорционально скорости роста льда, затем достигает значения, равного плотности дефектов в воде и остается постоянной при дальнейшем увеличении скорости. Часть ориентационных дефектов отторгается в жидкую фазу и накапливается перед фронтом кристаллизации. Последнее может служить причиной концентрационного переохлаждения и роста поликристаллического льда с плоскостными дефектами в виде межзеренных границ. Построена математическая модель разделения заряда на фронте кристаллизации воды при участии ориентационных дефектов. Достигнуто удовлетворительное согласие вычисленных аналитически и известных экспериментальных параметров потенциалов кристаллизации: величины и знака потенциалов, экстремальной их зависимости от скорости кристаллизации, значения скорости в точке экстремума потенциала, толщины заряженного слоя льда, времени нарастания потенциала после начала кристаллизации.

*Ориентационные дефекты, фазовый фронт, равновесная концентрация, концентрационное переохлаждение, поликристаллический лед, разделение заряда, коэффициент диффузии, энергетический переход, скорость кристаллизации*

**BJERRUM DEFECT STORAGE ON FRONT OF THE WATER CRYSTALLIZATION.  
CHARGE SEPARATION ON THE PHASE FRONT**

**A. V. Shavlov**

*Earth Cryosphere Institute SB RAS, 625000, Tyumen, 1230, Russia*

The mathematical systematics is suggested. It describes the accumulation of the Bjerrum defects on the front of the water crystallization and their implantation in the nonequilibrium quantity into the forming ice. The systematics is based on the difference between ice and water energy defects, it takes into account diffusion, thermal generation and relaxation of the defects. We find the approximate decision, demonstrating, that with the increase of the crystallization rate the density of the Bjerrum defects inside the ice at first ascends proportionally to the ice growth rate, then reaches the value equal to the water defect density, and remains constant with the further increase of the crystallization rate. The part of the Bjerrum defects is displaced into the liquid phase and is accumulated near the crystallization front. The last can occur to be the reason of the concentration supercooling and the growth of the polycrystalline ice with the planar defects in the form of grain boundaries. The mathematical systematics of the charge separation on the water crystallization front with the Bjerrum defects participation is created. The satisfactory consent is attained between the parameters, calculated analytically, and the well-known experimental parameters of the crystallization potential: the value and the sign of the crystallization potential, their extreme dependence upon the crystallization rate, upon the rate value in the point of the potential extremum, upon the charged iced layer and upon the time of the rise of the potential after the beginning of crystallization.

*Bjerrum defects, phase front, equilibrium concentration, concentration supercooling, polycrystalline ice, charge separation, diffusion coefficient, transition, crystallization rate*

Свежеприготовленный из обычной воды лед характеризуется повышенными значениями пластичности, электропроводности, диэлектрической проницаемости по сравнению со „ста-

рым“ льдом, длительное время находившимся в условиях теплового равновесия [Богородский, Гаврило, 1980]. Это связано с тем, что в процессе роста в нем образуются структурные дефекты,

концентрация которых значительно превышает термодинамически равновесное значение. Они и влияют на макроскопические характеристики материала. С течением времени (часов, дней, месяцев) дефекты релаксируют к равновесию; при этом постепенно нормализуются физико-химические свойства льда. Механизмы, приводящие к образованию неравновесных структурных дефектов во льду в процессе его роста, в настоящее время не ясны.

### 1. Накопление ориентационных дефектов на фронте кристаллизации воды

В данной статье мы предлагаем механизм накопления дефектов, имеющих прямое отношение к механическим и электрическим свойствам льда, — ориентационных дефектов. Мы полагаем, что данные дефекты попадают в растущий лед в неравновесном количестве непосредственно из жидкой воды. Напомним, что ориентационные дефекты появляются и исчезают при поворотах молекул воды. Они делятся на два типа: *L* и *D*. *L*-дефект реализуется при такой ориентации молекул, когда на линии, соединяющей два ближайших атома кислорода, нет ни одного протона, *D*-дефект — когда два. Один протон на линии отвечает бездефектному (основному) состоянию. Данное определение ориентационных дефектов пригодно как для льда, так и для воды. Говоря о структуре воды, мы придерживаемся самых общих представлений о ее жидком состоянии [Займан, 1982]. Полагаем, что в воде отсутствует дальний порядок в расположении атомов кислорода, но присутствует льдоподобный ближний.

Рассмотрим особенности поведения ориентационных дефектов вблизи фронта кристаллизации на примере *L*-дефектов. На рис. 1 изображена предполагаемая энергетическая диаграмма *L*-дефектов. Уровень энергии дефектов во льду  $E_1$  формально продолжен в жидкую фазу. Это необходимо для описания межфазной диффузии. В воде данный уровень может соответ-

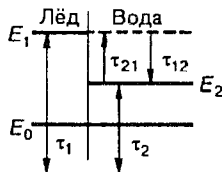


Рис. 1. Диаграмма энергетических переходов *L*-дефектов вблизи фронта кристаллизации воды.

$E_0$  — химический потенциал дефектов;  $E_1, E_2$  — энергии *L*-дефектов во льду и воде;  $\tau_2$  и  $\tau_1$  — характерные времена установления равновесных концентраций дефектов в воде и льду;  $\tau_{12}$  и  $\tau_{21}$  — времена релаксации и теплового переброса между уровнями  $E_1$  и  $E_2$  в воде.

ствовать реальному состоянию с высокой кинетической энергией. Энергия активации дефектов во льду ( $E_1 - E_0$ ) больше, чем в воде ( $E_2 - E_0$ ), поэтому равновесная концентрация дефектов в первом случае  $n_1$  меньше, чем во втором  $n_2$ :  $n_1 = 10^{22} \text{ м}^{-3}$  [Маэно, 1988],  $n_2 = 10^{25} \text{ м}^{-3}$  ( $n_2$  оценено в соответствии с выражением  $n_2 = n_1 \cdot (n_{p2}/n_{p1})^{E/E_p}$  [Шавлов, 1996], полученным в предположении об одинаковом относительном изменении энергии ориентационных дефектов и протонов при переходе от воды ко льду, где  $n_{p2}/n_{p1} = 10^4$  — отношение концентраций протонов в воде и льду, оцененное из отношения электропроводностей воды ( $\sigma_2 = 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ) [Качурин и др., 1983] и льда ( $\sigma_1 = 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ) [Hobbs, 1974];  $E/E_p = 0,7$  — отношение энергий образования *L*-дефектов и протонов во льду [Маэно, 1988]).

При кристаллизации воды среда вокруг дефектов перед фазовым фронтом затвердевает и они захватываются льдом. При этом концентрация дефектов, равновесная для воды, оказывается неравновесной (избыточной) для льда. Эти неравновесные дефекты частично диффундируют изо льда назад в воду вдоль уровня  $E_1$ , где быстро релаксируют в основное состояние с энергией  $E_2$ . При этом они теряют возможность вновь вернуться путем диффузии в твердую фазу из-за потенциального барьера  $W = E_1 - E_2$ . Таким образом, часть *L*-дефектов отторгается и накапливается перед фронтом кристаллизации. Другая часть внедряется в лед в неравновесном количестве.

Запишем систему кинетических уравнений для концентраций *L*-дефектов в систему координат, закрепленной на фронте кристаллизации. Полную концентрацию во льду обозначим  $(n + n_1)$ , в воде  $(n + n_2)$ , где  $n$  — неравновесная часть концентраций. Коэффициенты диффузии дефектов во льду и в воде —  $D_1$  и  $D_2$ ; линейная скорость перемещения фронта кристаллизации —  $v$ .

$$x < 0, \quad \frac{\partial n}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + v \frac{\partial n}{\partial x} - \frac{n}{\tau_1};$$

$$x > 0, \quad \frac{\partial n}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + v \frac{\partial n}{\partial x} - \frac{n}{\tau_2}.$$

Считаем, что  $\tau_1, \tau_2$  не зависят от концентрации. Это предположение верно, когда возмущения концентраций малы:  $n|_{x < 0} \ll n_1$ ,  $n|_{x > 0} \ll n_2$ . Ищем стационарные,  $\frac{\partial n}{\partial t} = 0$ , решения с граничными условиями:

$$1. \left[ D_1 \frac{\partial n}{\partial x} + v(n + n_1) \right] |_{x = -0} =$$

$$= \left[ D_2 \frac{\partial n}{\partial x} + v(n + n_2) \right] |_{x = +0},$$

$$2. \left[ D_2 \frac{\partial n}{\partial x} + v(n + n_2) \right] |_{x = +0} =$$

$$= v (n |_{x=+0} + n_2) - A (n |_{x=-0} + n_1) + B (n |_{x=+0} + n_2).$$

Первое граничное условие следует из равенства полных потоков слева и справа от границы. Второе показывает, что полный поток справа от границы равен алгебраической сумме потока дефектов с уровня  $E_2$  воды на  $E_1$  льда при кристаллизации:  $[v (n |_{x=+0} + n_2)]$ , потока релаксации через границу с уровня  $E_1$  на  $E_2$ :  $[A (n |_{x=-0} + n_1)]$  и противоположно направленного потока теплового переброса через границу:  $[B (n |_{x=+0} + n_2)]$ . Величина  $A$  имеет размерность скорости и равна отношению длины  $l$  диффузии дефектов на уровне  $E_1$  в воде к времени их релаксации  $\tau_{12}$ . При  $v < (D_2/\tau_{12})^{1/2}$ ,  $l = (D_2\tau_{12})^{1/2}$ ,  $A = (D_2/\tau_{12})^{1/2}$ . При  $v > (D_2/\tau_{12})^{1/2}$ ,  $l = D_2/v$ ,  $A = D_2/(v\tau_{12})$ . Величину  $B$  определим из условия равенства потоков релаксации и теплового переброса дефектов через границу при фазовом равновесии:  $B = (D_2\tau_{12})^{1/2}/\tau_{21}$  при  $v < (D_2/\tau_{12})^{1/2}$ ;  $B = D_2/(v\tau_{21})$  при  $v > (D_2/\tau_{12})^{1/2}$ . При выводе было использовано соотношение  $\tau_{21}/\tau_{12} = \tau_1/\tau_2 = n_2/n_1 = \exp(W/kT)$ , следующее из принципа детального равновесия между энергетическими уровнями дефектов.

Решения системы имеют вид:  $n |_{x < 0} = (\Delta_1/\Delta) \exp k_1 x$ ,  $n |_{x > 0} = (\Delta_2/\Delta) \exp k_2 x$ ; где  $k_1, k_2$  — корни соответствующих характеристических уравнений;  $\Delta_1 = (n_2 - n_1) v (D_2 k_2 - B)$ ,  $\Delta_2 = -(n_2 - n_1) v A$ ,  $\Delta = (D_1 k_1 + v) (D_2 k_2 - B) + A (d_2 k_2 + v)$ .

В разумном предположении  $\tau_{12} \ll \tau_2$ , для различных интервалов скоростей  $v$  имеем следующие асимптотические решения:

$$1. v^2 \ll D_1/\tau_1, k_1 \cong (D_1\tau_1)^{-1/2}, k_2 \cong -(D_2\tau_2)^{-1/2};$$

$$n |_{x < 0} = (n_2 - n_1) v \left( \sqrt{\frac{\tau_{12}}{D_2}} + \frac{\tau_{12}}{\tau_{21}} \sqrt{\frac{\tau_2}{D_2}} \right) \exp(k_1 x), n |_{x > 0} = (n_2 - n_1) v \sqrt{\frac{\tau_2}{D_2}} \exp(k_2 x),$$

$$2. D_1/\tau_1 \ll v^2 \ll D_2/\tau_2,$$

$$k_1 \cong (v\tau_1)^{-1}, k_2 \cong -(D_2\tau_2)^{-1/2}.$$

Решения такие же, как в предыдущем случае.

$$3. D_2/\tau_2 \ll v^2 \ll D_2/\tau_{12},$$

$$k_1 \cong (v\tau_1)^{-1}, k_2 \cong -v/D_2 - (v\tau_2)^{-1};$$

$$n |_{x < 0} = \frac{(n_2 - n_1) \left( v \sqrt{\frac{\tau_{12}}{D_2} + \frac{\tau_{12}}{\tau_{21}}} \right)}{v \sqrt{\frac{\tau_{12}}{D_2} + \frac{\tau_{12}}{\tau_{21}}} + \frac{D_2}{v^2\tau_2}} \exp(k_1 x), n |_{x > 0} =$$

$$= \frac{n_2 - n_1}{v \sqrt{\frac{\tau_{12}}{D_2} + \frac{\tau_{12}}{\tau_{21}} + \frac{D_2}{v^2\tau_2}}} \exp(k_2 x),$$

$$4. D_2/\tau_{12} \ll v^2, k_1 \cong (v\tau_1)^{-1}, k_2 \cong -v/D_2 - (v\tau_2)^{-1};$$

$$n |_{x < 0} = (n_2 - n_1) \exp(k_1 x),$$

$$n |_{x > 0} = \frac{(n_2 - n_1) D_2}{v^2\tau_{12}} \exp(k_2 x).$$

Из решений видно, что условие малости возмущений концентрации нарушается в широком интервале скоростей кристаллизации. Поэтому, для корректного описания дефектов на фазовом фронте необходимо рассматривать нелинейную задачу, в которой параметры времени зависят от концентрации. Найденные решения линейной задачи тем не менее полезны, поскольку просты и наглядны, выявляют тенденцию зависимости концентрации от скорости. Рассмотрим эти решения.

На рис. 2 изображены зависимости концентрации неравновесных  $L$ -дефектов от скорости движения фронта кристаллизации. Концентрация дефектов, входящих в лед, вначале линейно возрастает с увеличением скорости, затем при скорости  $v_0$  достигает значения  $n_2$ , характерного для воды, и далее остается постоянной. Неравновесная часть концентрации здесь в  $n_2/n_1 = 10^3$  раз превышает равновесную. Неравновесные дефекты во льду сравнительно быстро релаксируют. Время релаксации не превышает нескольких десятков секунд. Значительная часть дефектов при релаксации может захватываться ловушками, например, вакансиями, междоузлиями, крупными пустотами и сохраняться в связанном состоянии достаточно долго (часы, дни, месяцы), приводя по мере обратных процессов термоактивированного освобождения к повышенным значениям пластичности, диэлектрической проницаемости, электропроводности.

Концентрация ориентационных дефектов в воде у фронта кристаллизации проходит через максимум при скорости  $v_0 = (D_2/\tau_2)^{1/2} (\tau_2/\tau_{12})^{1/6} =$

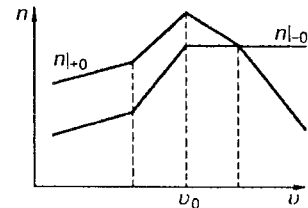


Рис. 2. Зависимость концентрации неравновесных  $L$ -дефектов в воде  $n |_{+0}$  и льду  $n |_{-0}$  от скорости  $v$  перемещения фронта кристаллизации.

Двойной логарифмический масштаб.

$= 3 \cdot 10^{-5}$  м/с. При этом она в  $(\tau_2/\tau_{12})^{1/3} = 10^2$  раз превышает равновесное значение для воды  $n_2$ . ( $D_2 = 10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с — коэффициент диффузии, оцененный по формуле  $D_2 = kT\sigma_2/(e^2n_2)$ ;  $\tau_{12} = 10^{-6}$  с — оценено по формуле  $\tau_{12} = 1/(sv_L N)$ , где  $s = 10^{-20}$  м<sup>2</sup> — сечение релаксации при рассеянии кинетической энергии, примерно равное сечению молекулы,  $v_L = D_2/\lambda = 10^{-2}$  м/с — скорость движения дефектов,  $\lambda = 10^{-10}$  м — длина свободного пробега,  $N = 3 \cdot 10^{28}$  м<sup>-3</sup> — концентрация молекул воды;  $\tau_2 = 10^{-1}$  с — оценено по формуле  $\tau_2 = 1/(s_r v_L n_2)$ , где  $s_r = 10^{-21}$  м<sup>2</sup> — сечение рекомбинации (в конденсированных веществах сечение рекомбинации примерно на порядок меньше сечения рассеяния).)

Вывод о стократном накоплении ориентационных дефектов на фронте кристаллизации при скорости  $3 \cdot 10^{-5}$  м/с, следующий из модели, находит экспериментальное подтверждение. Так, согласно работам [Качурин и др., 1983; Берри и др., 1986], диэлектрическая проницаемость воды на фронте кристаллизации в десятки и сотни раз превышает значения, характерные для обычной воды. (Известно, что за диэлектрическую проницаемость в водных системах отвечают ориентационные дефекты [Hobbs, 1974].) Из опытов также следует, что диэлектрическая проницаемость максимальна при скорости кристаллизации около  $10^{-5}$  м/с. Косвенным экспериментальным подтверждением модели могут также служить электрические потенциалы кристаллизации, которые наблюдаются между льдом и водой при замораживании и достигают максимальных значений при скорости фазового фронта  $10^{-5}$  м/с. Ниже этот вопрос будет рассмотрен подробно.

Предложенный механизм может быть применен и к другим точечным дефектам, например, к химическим примесям во льду и воде. Сделаем соответствующие этому случаю допущения. Положим  $\tau_1 = \tau_2 = \infty$  (нет рекомбинации примесей),  $D_1 = 0$  (примеси во льду неподвижны);

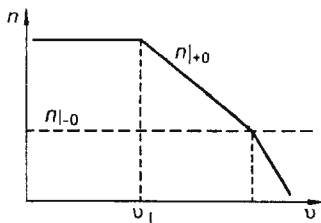


Рис. 3. Зависимость неравновесной концентрации химических примесей в воде  $n|_{+0}$  и льду  $n|_{-0}$  от скорости  $v$  перемещения фронта кристаллизации.

Двойной логарифмический масштаб.

$D_2 = 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с;  $\tau_{12} = 1/(s v_L N) = 10^{-9}$  с, где  $v_L = D_2/\lambda = 10$  м/с — скорость примесей; выберем концентрацию материнского раствора  $n_2 = 10^{22}$  м<sup>-3</sup>, тогда  $n_1 = k \cdot n_2 = 10^{19}$  м<sup>-3</sup> (где  $K = 10^{-3}$  — типичный коэффициент распределения примесей между льдом и водой). На рис. 3 показаны зависимости концентрации неравновесных примесей от скорости движения фазового фронта. Концентрация примесей, внедряющихся в лед при стационарной кристаллизации, равна равновесной концентрации в воде  $n_2$  и не зависит от скорости роста. Концентрация дефектов впереди фазового фронта в  $K^{-1} = 10^3$  раз превышает  $n_2$  при низкой скорости; при скорости  $v > v_1 = (D_2 \tau_{12})^{1/2}/\tau_{21} = 10^{-3}$  м/с время взаимодействия примесей с фронтом кристаллизации становится недостаточным для их эффективного отторжения и концентрация уменьшается с ростом  $v$ .

Полученные результаты справедливы для плоского фронта кристаллизации. Критерием устойчивости плоского фронта в условиях накопления на нем дефектов и развивающегося концентрационного переохлаждения, как известно [Rutter, Chalmers, 1953], является требование, чтобы градиент фактической температуры перед фронтом превышал градиент температуры ликвидуса:  $G \geq (dT_L/dx)|_{x=+0} = m_L \cdot (dn/dx)|_{x=+0}$ , где  $G$  — градиент фактической температуры,  $m_L$  — наклон линии ликвидуса, обычно составляющий несколько единиц градусов на процент концентрации. В противном случае, любой выступ, спонтанно возникший на поверхности твердой фазы, окажется в переохлажденной жидкости и получит дальнейшее развитие. При этом фронт кристаллизации приобретет ячеистую структуру; будет формироваться поликристаллический лед с плоскостными и объемными дефектами в виде межзеренных границ и крупных включений рассола.

Оценки показывают, что для устранения концентрационного переохлаждения, вызываемого, например, ориентационными дефектами при скорости роста льда  $10^{-5}$  м/с, необходимо обеспечить температурный градиент на фронте, превышающий миллионы градусов на метр. Это невыполнимая задача. Из опыта, в частности, известно, что при скорости около  $10^{-5}$  м/с лед растет по виду мутным (поликристаллическим), тогда как при меньших скоростях он является прозрачным [Розенталь, Четин, 1974]. Последнее может также служить косвенным подтверждением накопления ориентационных дефектов на фронте кристаллизации.

Следует отметить, что благодаря общности физических представлений, использованных при построении модели, ее выводы можно было бы применить ко многим другим точечным дефек-

там однозначно определенным для льда и воды. Например, этими дефектами могли бы быть протоны и молекулы гидроксила, а также, возможно, вакансии, междоузлия и др. (в том числе, не точечные) типы дефектов.

## 2. Разделение заряда при кристаллизации воды

Ориентационные дефекты являются основными собственными носителями заряда во льду и воде. Их концентрация во льду примерно в  $10^5$ , а в чистой воде в  $10^4$  раз превышает концентрацию протонов. Можно ожидать, что накопление ориентационных дефектов на фронте кристаллизации будет приводить к заметным электрическим эффектам. В частности, известные потенциалы кристаллизации могут быть в значительной степени связаны с ориентационными дефектами. Напомним, что потенциалы кристаллизации амплитудой до сотен вольт наблюдаются при замораживании разбавленных водных растворов [Мельникова, 1969]. Наибольших значений (400 В [Берри и др., 1986]) потенциалы достигают в чистой воде. Лед при этом имеет положительный потенциал по отношению к воде.

Для объяснения электрических явлений в растворах часто используют механизм разделения заряда с участием примесей. Он основан [Le Fevre, 1967] на различии коэффициентов диффузии и коэффициентов распределения анионов и катионов между льдом и раствором, вследствие которого эти частицы в различных количествах внедряются в лед при кристаллизации и приводят к появлению объемного заряда. Этот механизм, однако, не годится для описания процессов в чистой воде из-за отсутствия анионов и катионов.

Мы предлагаем описание потенциалов кристаллизации в чистой воде на языке ориентационных дефектов. Полагаем, что, подобно механизму с участием примесей, потенциалы возникают из-за различия коэффициентов диффузии и неодинаковой эффективности внедрения ориентационных  $L$ - и  $D$ -дефектов из воды в лед при кристаллизации.

На рис. 4 изображена энергетическая диаграмма  $L$ - и  $D$ -дефектов, поясняющая суть предлагаемого механизма. Разность энергий  $(E_1 - E_1')$  определяет энергию, необходимую для рождения  $(L-D)$  пары во льду, а  $(E_2 - E_2')$  — в воде. Считаем, что суммарные химпотенциалы  $L$ - и  $D$ -дефектов во льду и воде равны; контактная разность потенциалов между фазами в равновесии отсутствует. Для простоты будем считать подвижными только  $L$ -дефекты.  $D$ -дефекты условимся считать неподвижными в обеих фазах пользуясь тем фактом, что их

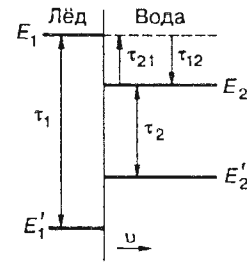


Рис. 4. Диаграмма энергетических переходов ориентационных дефектов вблизи фронта кристаллизации.

$E_1$  и  $E_2$  — энергии  $L$ -дефектов во льду и воде;  $E_1'$  и  $E_2'$  — энергии  $D$ -дефектов соответственно.

подвижность примерно втрое меньше, чем у дефектов  $L$ -типа [Hobbs, 1974].

При кристаллизации  $L$ - и  $D$ -дефекты захватываются льдом. Часть  $L$ -дефектов затем отторгается назад в воду за счет диффузии дефектов вдоль уровня  $E_1$  с последующей релаксацией на уровень  $E_2$ .  $D$ -дефекты отторжения не претерпевают, поскольку мы считаем их неподвижными. Таким образом, отрицательный заряд  $L$ - и положительный  $D$ -дефектов оказывается разделенным в пространстве; лед по отношению к воде приобретает положительный потенциал.

Система уравнений для концентраций в стационарном случае в закрепленной на фронте кристаллизации системе координат и граничные условия имеют следующий вид:

$$x < 0, D \frac{d^2 n}{dx^2} + v \frac{dn}{dx} - \frac{n+m}{\tau_1} + \mu \frac{d}{dx} [E(n+n_1)] = 0,$$

$$v \frac{dm}{dx} - \frac{n+m}{\tau_1} = 0, \frac{dE}{dx} + \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} (n-m) = 0.$$

$x > 0$ , аналогичная система с  $\tau_2, n_2$  вместо  $\tau_1, n_1$ .

$$1. E_{x=-0} - E_{x=+0} = 0,$$

$$2. [D \frac{dn}{dx} + (v + \mu E)(n+n_1)]|_{x=-0} = v(n|_{x=+0} + n_2) - Q_{12} + Q_{21},$$

$$3. m|_{x=-0} + m_1 = m|_{x=+0} + m_2,$$

где  $m$  и  $m_1$  — неравновесная и равновесная части концентрации  $D$ -дефектов на уровне  $E_1'$  во льду,  $m$  и  $m_2$  — таковые в воде на уровне  $E_2'$ ,  $m_1 = n_1$  и  $m_2 = n_2$  вследствие электронейтральности среды,  $\mu$  — подвижность  $L$ -дефектов,  $Q_{12} = A(n|_{x=-0} + n_1)$ ,  $Q_{21} = B(n|_{x=+0} + n_2)$ ,  $A$  и  $B$  определены выше. Первое граничное условие следует из равенства полного потока дефектов слева от границы сумме потоков релаксации и теплового переброса через границу и потока, захватываемых льдом из воды дефектов при

кристаллизации; второе — из непрерывности потока  $D$ -дефектов на границе; третье условие — из общей электронейтральности кристаллизационной ячейки. Этих граничных условий и условий ограниченности при  $x = \pm \infty$  достаточно для решения линейной задачи в приближении малости неравновесных концентраций:  $n|_{x < 0} \ll n_1$ ,  $n|_{x > 0} \ll n_2$ . Выпишем асимптотические решения в интересном для воды интервале скоростей кристаллизации:  $D/\theta_2 \ll v^2 \ll \ll D/\tau_{12}$ . (Считаем, что  $\tau_{12} \ll \theta_2 \ll \tau_2$  и  $\theta_2 > \tau_{12}^{1/3} \tau_2^{2/3}$ , где  $\theta_2 = \epsilon \epsilon_0 / (e \mu n_2)$  — время установления электродиффузионного равновесия в воде.)

$$a) \frac{D}{\theta_2} \ll v^2 \ll \frac{D}{\tau_2} \left( \frac{\tau_2}{\tau_{12}} \right)^{1/3};$$

$$x < 0, \left( \frac{m}{n} \right) = (n_2 - n_1) \left[ \frac{\tau_2}{\tau_1} \exp(k_1 x) \times \times \left( \frac{-1}{-\tau_1/\theta_1} \right) - \frac{v^3 \tau_2 \sqrt{D \tau_{12}}}{D^2} \exp(k_2 x) \left( \frac{-1}{-1} \right) \right],$$

$$E = \frac{e(n_2 - n_1)}{\epsilon \epsilon_0} v \tau_2 \left[ \exp(k_1 x) - - \frac{2v\theta_1}{D \tau_1} \sqrt{D \tau_{12}} \exp(k_2 x) \right],$$

$$U = \frac{e(n_2 - n_1)}{\epsilon \epsilon_0} v^2 \tau_2 \theta_1 \left[ -\exp(k_1 x) + + \frac{v}{D} \sqrt{D \tau_{12}} \exp(k_2 x) \right];$$

$$x > 0, \left( \frac{m}{n} \right) = (n_2 - n_1) \exp(k_3 x) \left( \frac{-1}{v^2 \tau_2 / D} \right),$$

$$E = \frac{e(n_2 - n_1)}{\epsilon \epsilon_0} v \tau_2 \exp(k_3 x),$$

$$U = \frac{e(n_2 - n_1)}{\epsilon \epsilon_0} [D \tau_2 (\exp(k_3 x) - 1) - v^2 \tau_2 \theta_1].$$

$$b) \frac{D}{\tau_2} \left( \frac{\tau_2}{\tau_{12}} \right)^{1/3} \ll v^2 \ll \frac{D}{\tau_{12}};$$

$$x < 0, \left( \frac{m}{n} \right) = (n_2 - n_1) \left[ \frac{D^2}{v^3 \tau_1 \sqrt{D \tau_{12}}} \exp(k_1 x) \times \times \left( \frac{-1}{-\tau_1/\theta_1} \right) - \exp(k_2 x) \left( \frac{-1}{-1} \right) \right],$$

$$E = \frac{e(n_2 - n_1)}{\epsilon \epsilon_0} \left[ \frac{D^2}{v^2 \sqrt{D \tau_{12}}} \exp(k_1 x) - - \frac{2D\theta_1}{v \tau_1} \exp(k_2 x) \right],$$

$$U = \frac{e(n_2 - n_1)}{\epsilon \epsilon_0} D \theta_1 \left[ -\frac{1}{v} \sqrt{\frac{D}{\tau_{12}}} \exp(k_1 x) + \right.$$

$$\left. + \exp(k_2 x) \right];$$

$$x > 0, \left( \frac{m}{n} \right) =$$

$$= (n_2 - n_1) \frac{D^2}{v^3 \tau_2 \sqrt{D \tau_{12}}} \exp(k_3 x) \left( \frac{-1}{v^2 \tau_2 / D} \right),$$

$$E = \frac{e(n_2 - n_1)}{\epsilon \epsilon_0} \frac{D^2}{v^2 \sqrt{D \tau_{12}}} \exp(k_3 x),$$

$$U = \frac{e(n_2 - n_1)}{\epsilon \epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{D \tau_{12}}} \left[ \frac{D^3}{v^3} (\exp(k_3 x) - 1) - \frac{D^2 \theta_1}{v} \right],$$

где  $\theta_1 = \epsilon \epsilon_0 / (e \mu n_1)$ ,  $k_2 \approx 2/(v \tau_1) \ll k_1 \approx 1/(v \theta_1) \ll \ll |k_3 \approx -v/D|$ . При выводе использовалось соотношение  $n_2/n_1 = \tau_{21}/\tau_{12} = \tau_1/\tau_2 = \exp(W/kT)$ .

Из решения следует, что концентрация неравновесных  $L$ -дефектов зависит от скорости кристаллизации точно также, как в предыдущей задаче, где не учитывался заряд частиц (см. рис. 2). На рис. 5 изображены зависимости напряженности электрического поля и разности потенциалов на межфазной границе от скорости кристаллизации. Поле и разность потенциалов проходят через максимум при скорости  $v_0 = = (D/\tau_2)^{1/2} (\tau_2/\tau_{12})^{1/6} = 3 \cdot 10^{-5}$  м/с,  $D = 10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с. Лед положительно заряжен. Значение скорости и знак потенциала согласуются с известными экспериментальными данными для чистой воды [Мельникова, 1969]: положительный потенциал льда достигает максимума при скорости кристаллизации около  $10^{-5}$  м/с.

Вычислим толщину  $l$  заряженного слоя льда и сравним ее с опытным значением 0,5 мм [Le Fevre, 1967]. Из полученного решения следует, что при  $v = v_0$  она равна  $l = \tau_1 v_0 = 10^{-3}$  м, где  $\tau_1 = \tau_2 n_2/n_1 = 10^2$  с, т. е. согласие удовлетворительное. Оценим также время  $t$ , через которое потенциал кристаллизации достигает стационарного значения после начала кристаллизации. Оно равно  $t = l/v_c = \tau_1 = 10^2$  с. Это значение не противоречит наблюдаемому в опыте времени

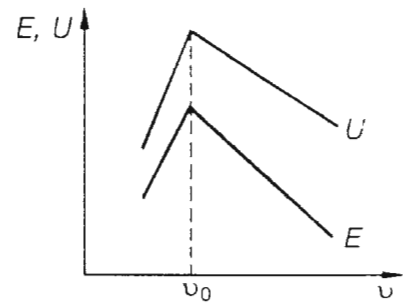


Рис. 5. Зависимость напряженности электрического поля  $E$  и потенциала кристаллизации  $U$  от скорости кристаллизации.

Двойной логарифмический масштаб.

нарастания потенциала, составляющему от десятков секунд до единиц минут [Розенталь, Четин, 1974].

Вычислим величину потенциала кристаллизации и сравним ее с экспериментально измеренным значением, колеблющимся от десятков до сотен вольт. Из решения при  $v = v_0$  следует:

$$U = \frac{e(n_2 - n_1)}{\varepsilon\varepsilon_0} v_0^2 \tau_2 \theta_1 = \frac{kT}{e} \left( \frac{\tau_2}{\tau_{12}} \right)^{1/3} \frac{\theta_1}{\theta_2}.$$
 При  $\theta_1/\theta_2 = n_2/n_1 = 10^3$  и  $\tau_2/\tau_{12} = 10^5$  получим  $U = 10^3$  В. Оно также согласуется с экспериментальным значением 400 В [Берри и др., 1986].

Удовлетворительное согласие предсказываемых моделью параметров с данными опытов — аргумент в ее пользу. Более корректного описания, по-видимому, можно было бы достичь при решении нелинейной задачи и учете диффузии D-дефектов, но при этом были бы утрачены простота и наглядность решений.

Предложенную нами модель можно также использовать для описания электрических процессов на фронте плавления льда. Особенностью поведения ориентационных дефектов здесь является их вытягивание диффузией из льда в воду и истощение концентрации перед фронтом плавления. Разность потенциалов между фазами увеличивается пропорционально скорости плавления вплоть до  $v = (D\theta_2)^{1/2}/\tau_2 = 3 \cdot 10^{-8}$  м/с. При более высоких скоростях она постоянна и равна  $U = kT/e \approx 0,02$  В. Низкое значение потенциала плавления подтверждается опытами, в большинстве из которых потенциал плавления вообще не обнаруживается.

В заключение отметим, что рассмотренный в настоящей работе механизм разделения электрических зарядов на фронте кристаллизации может способствовать углублению понимания сути физических процессов в такой интересной области науки, как физика грозового электричества. Действительно, в экспериментах Шлыкова [1979], Башкировой и др. [1979] было показано, что электрическое поле, напряженностью  $10^5 \div 10^6$  В/м, ускоряет кристаллизацию переохлажденных капель воды. Напряженность поля на фронте кристаллизации при  $v = v_0$ , согласно полученному нами решению, достигает:

$$E = \frac{e(n_2 - n_1)}{\varepsilon\varepsilon_0} v_0 \tau_2 = \frac{kT}{e} \frac{v_0 \tau_2}{D\theta_2} = 10^9$$
 В/м. Это намного больше необходимой величины  $10^6$  В/м. Поэтому, предполагая, что суммарное элект-

рическое поле некоторой совокупности одновременно кристаллизующихся переохлажденных капель облака может стимулировать кристаллизацию других капель, еще более усиливающих электрическое поле, приходим к выводу о возможности лавинообразной кристаллизации в облаке. Полная разность потенциалов, согласно излагаемой гипотезе, может быть очень большой, так как она складывается из потенциалов кристаллизации отдельных капель. Для возникновения условий лавинной кристаллизации, на наш взгляд, необходимы оптимальная концентрация капель, оптимальный их размер и степень переохлаждения. Конкурирующий вклад в элементарные электрические процессы могут давать процессы конденсации водяного пара на поверхности жидких и твердых капель. Степень их вклада можно оценить путем построения и расчета соответствующих электрокинетических моделей.

## Литература

- Башкирова Г. М., Першина Т. А., Шишкин Н. С. Исследование замерзания крупных водяных капель в области коронного разряда // Тр. ГГО, 1979, вып. 405, с. 71—75.
- Берри Б. Л., Григоров И. О., Качурин Л. Г. и др. Электромагнитные процессы при кристаллизации воды и разрушении льда // Проблемы инженерной гляциологии. Новосибирск, Наука, 1986, с. 24—32.
- Богородский В. В., Гаврило В. П. Лед. Физические свойства. Современные методы гляциологии. Л., Гидрометеиздат, 1980, 383 с.
- Займан Дж. Модели беспорядка. М., Мир, 1982, 592 с.
- Качурин Л. Г., Колев С. Н., Орлов Р. А. Диэлектрические свойства фазового перехода вода—лед в СВЧ диапазоне // Прикладные вопросы физики атмосферы. Межвузовский сб. науч. тр. ЛГИ, 1983, № 8, с. 51—57.
- Маэно Н. Наука о льде. М., Мир, 1988, 231 с.
- Мельникова А. М. Разделение зарядов при кристаллизации // Кристаллография, 1969, т. 14, вып. 3, с. 548.
- Розенталь О. М., Четин Ф. Е. Многослойное структурное упорядочение в гетерогенных процессах льдообразования. Свердловск, Изд-во пед. ин-та, 1974, 134 с.
- Шавлов А. В. Лед при структурных превращениях. Новосибирск, Наука, 1996, 188 с.
- Шлыков В. В. Экспериментальное исследование влияния электрического поля на замерзание капель воды // Тр. ГГО, 1979, вып. 420, с. 68—75.
- Hobbs P. V. Ice physics. Oxford, Clarendon Press, 1974, 837 p.
- Le Febvre V. The freezing potential effect // J. Colloid Interf. Sci., 1967, vol. 25, No. 2, p. 263.
- Rutter J. W., Chalmers B. // Can. J. Phys., 1953, vol. 31, p. 15.

Поступила в редакцию  
12 июня 1997 г.