

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА МЕРЗЛЫХ ГРУНТОВ

УДК 54.12

ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО ОДНОРОДНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО
ПОЛЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ ЗАРОДЫШЕЙ ЛЬДА

Г. В. Аникин, С. Н. Плотников, А. В. Шавлов

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

Рассматривается математическая модель влияния постоянного однородного электрического поля на частоту гомогенного зародышеобразования в переохлажденной воде. Учитываются как внешнее поле, так и внутренние электрические поля, обусловленные флуктуациями дипольных моментов зародышей. Показано, что однородное электрическое поле при напряженности много меньшей той, при которой возникают заметные электрострикционные явления, стимулирует процесс образования зародышей. Частота зародышеобразования при этом может возрастать в десятки и сотни раз.

Электрическое поле, частота зародышеобразования, лед, вода

THE INFLUENCE OF CONSTANT HOMOGENEOUS ELECTRIC FIELD
UPON ICE GERM FORMATION

G. V. Anikin, S. N. Plotnikov, A. V. Shavlov

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

The mathematical model of constant homogeneous electric field influence upon the homogeneous germ formation frequency in overcooled water is considered. The obtained equations are true for water conditions as well as for conditions of any dielectric liquid in the liquid-hard body phase transition process. It is demonstrated, that the homogeneous electric field the value of which is much smaller than some critical value able to destroy the germ's crystal lattice, stimulates the germ formation process. The germ formation frequency in this case may vary greatly, that is why the influence of electric field upon germ formation should be considered. It is an important consequence of this model that germ formation influences not only the external electric field, but also the internal fluctuations of the electric field, which leads to the dependence of germ formation frequency upon the standard thermodynamic values as well as liquid and hard phase dielectric permeabilities.

Electric field, germ formation frequency, ice, water

Исследование влияния электрического поля на образование зародышей льда в переохлажденной воде является актуальной задачей физики фазовых переходов. В настоящее время известно много экспериментальных работ, в том числе отечественных авторов [Козловский и др., 1976; Шлыков, 1979], где представлены фактические данные о влиянии электрического поля на кристаллизацию воды и высказаны общие предположения относительно механизма явления. Имеются также теоретические работы по данной теме. В частности, в работе В. В. Клинго и В. В. Шлыкова [1979] была сделана попытка теоретического расчета гомогенной кристаллизации капель воды, находящихся в постоянном однородном электрическом поле. В данной работе, к сожалению, вычислялась вероятность образования одного зародыша льда, а не частота зародышеобразования, которая измеряется в экс-

перименте. При выводе формул также не учитывалось влияние флуктуаций электрического поля на кинетику кристаллизации. В результате полученным в работе формулам трудно найти практическое применение.

Нами в представленной статье рассчитывается частота зародышеобразования в однородном электрическом поле. Предпринимается также попытка учета влияния флуктуаций поля на кинетику кристаллизации.

Частота образования зародышей в единице объема I , как известно, дается следующим выражением [Скрипов, Коверда, 1984]:

$$I = N_1 i_* z_* 0,5 \left(\frac{kT}{h} \right) \exp \left(-\frac{W_A + W_*}{kT} \right), \quad (1)$$

где N_1 — концентрация молекул воды при заданной температуре, z_* — доля нескомпенсированных переходов, k — постоянная Больцмана,

W_A — энергия активации вязкого течения или самодиффузии в расплаве, i_s — количество молекул на поверхности зародыша, h — постоянная Планка, W_* — минимальная работа образования критического зародыша.

В отсутствии электрического поля работа, необходимая для образования сферического зародыша радиуса r , равна [Скрипов, Коверда, 1984]:

$$W_0 = -\frac{4\pi ar^3}{3} + 4\pi\sigma r^2,$$

где $a > 0$ и $\sigma > 0$.

В присутствии электрического поля, а также флуктуаций дипольного момента имеем

$$W = W_0 + W_e,$$

где W_e — вклад в работу образования зародыша радиуса r от электрического поля [Ландау, Лившиц, 1982]:

$$W_e = -\alpha PEV + \beta P^2V - F,$$

где P — поляризация зародыша (предполагается, что вследствие флуктуаций P может быть любым), V — объем зародыша, E — приложенное внешнее однородное и постоянное электрическое поле. Величины α и β даются следующими выражениями [Фрелих, 1960]:

$$\alpha = \frac{3\varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + 1}, \quad \beta = \frac{2\pi(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1)}{(\varepsilon_2 - 1)(2\varepsilon_2 + 1)},$$

F — минимальное значение $(-\alpha PEV' + \beta P^2V')$ при $\varepsilon_2 = \varepsilon_1$, где занимаемый молекулами объем $V' = V\rho_2\rho_1^{-1}$, ρ_1 и ρ_2 — плотность воды и льда, ε_1 и ε_2 — диэлектрическая проницаемость воды и льда соответственно.

Для наиболее вероятной поляризации зародыша $\langle P \rangle$ имеем

$$\langle P \rangle = \frac{\alpha E}{2\beta},$$

что приводит к выражению для F

$$F = -\frac{3\varepsilon_1(\varepsilon_1 - 1)E^2V'}{8\pi(2\varepsilon_1 + 1)}.$$

Для искомой величины W_e находим:

$$W_e = (-\alpha PE + \beta P^2 + \gamma E^2)V, \quad \gamma = \frac{3\varepsilon_1(\varepsilon_1 - 1)\rho_2}{8\pi(2\varepsilon_1 + 1)\rho_1}.$$

Тогда выражение (1) можно записать в виде:

$$I = BN_1 \exp(-W_e/kT) dN = Bf(N) dN,$$

где $dN = 1$, $f(N)$ — концентрация зародышей с числом частиц N . В общем случае необходимо заменить $f(N) dN$ на величину $f(N, P) dNdP$, где

$$f(N) = \int f(N, P) dP, \\ f(N, P) = C \exp[-(W_0 + W_e)/kT]. \quad (2)$$

Для определения критического числа частиц $N_{кр}$ найдем экстремум функции $W = W(r, P)$, которую можно записать в виде:

$$W = W_0 + W_e = \\ = -\frac{4\pi r^3}{3}(a + \alpha PE - \beta P^2 - \gamma E^2) + 4\pi\sigma r^2. \quad (3)$$

В результате получим:

$$r_{кр} = \frac{2\sigma}{a + \alpha PE - \beta P^2 - \gamma E^2}, \quad N_{кр} = \frac{4\pi r_{кр}^3}{3\nu}, \quad (4)$$

здесь ν — молекулярный объем льда.

Отсюда видно, что при очень больших P^2 рост кристаллов вообще не начинается. Преобразуем выражение (4), используя тождество:

$$a + \alpha PE - \beta P^2 - \gamma E^2 = a + \lambda E^2 - \beta \Delta P, \quad (5)$$

где $\lambda = \alpha^2/4\beta - \gamma$, $\Delta P = P - \alpha E/2\beta$.

Из условия $r_{кр} > 0$ получаем $\Delta P^2 < (a + \lambda E^2)/\beta$. Исходя из (4) и (5), можно утверждать, что при $\Delta P^2 \geq (a + \lambda E^2)/\beta$ зародыши льда не образуются, так как в этом случае $r_{кр} < 0$, что невозможно.

Рассмотрим теперь распределение (2), которое после преобразований принимает вид:

$$f(N) = 4\pi \left(\frac{kT}{\beta V}\right)^{3/2} B \exp\left[\frac{V(a + \lambda E^2) - 4\pi\sigma r^2}{kT}\right] \times \\ \times \int_0^z t^2 \exp(-t^2) dt,$$

где $z = \sqrt{\frac{(a + \lambda E^2)V}{kT}}$, а величина

$$B = \frac{3N_1}{4\pi} \left(\frac{\beta}{a + \lambda E^2}\right)^{3/2}.$$

Таким образом, получаем выражение для $f(N, P)$ в явном виде:

$$f(N, P) = \frac{3N_1}{4\pi} \left(\frac{\beta}{a + \lambda E^2}\right)^{3/2} \times \\ \times \exp\left[\frac{V(a + \lambda E^2 - \beta \Delta P^2) - 4\pi\sigma r^2}{kT}\right] d\Delta P.$$

Используя (3), (4), найдем $W_{кр}$ и определим концентрацию критических зародышей

$$W_{кр} = \frac{16\pi\sigma^3}{3(a + \lambda E^2 - \beta \Delta P^2)^2}.$$

Для простоты обозначим ΔP через χ и адаптируем формулу (1) для рассматриваемого случая:

$$I(\chi) = 0,5i_s z_c (kT/h) \exp(-W_A/kT) f(N_{кр}, \chi),$$

где i_s — количество молекул на поверхности критического зародыша — дается выражением:

$$i_s = Q4\pi r_{кр}^2 = \frac{Q4\pi(2\sigma)^2}{\beta^2(\chi_{\max}^2 - \chi^2)^2},$$

здесь Q — плотность молекул на поверхности критического зародыша. Тогда для I получим

$$I = \frac{24N_1 Q \pi \sigma^2 z_c kT}{\beta^2 h \chi_{\max}^4} \exp\left(-\frac{W_A}{kT}\right) \times \int_0^1 \frac{\exp\left[-\frac{A}{(1-u^2)^2}\right]}{(1-u^2)^2} u^2 du,$$

где $A = \frac{16\pi\sigma^3}{3\beta^2 \chi_{\max}^4 kT}$; $u = \frac{\chi}{\chi_{\max}}$.

Далее имеем:

$$I = I_0 \frac{\chi_{0\max}^4}{\chi_{\max}^4} \frac{\int_0^1 \frac{u^2}{(1-u^2)^2} \exp\left[-\frac{A_0 \chi_{0\max}^4}{\chi_{\max}^4 (1-u^2)^2}\right] du}{\int_0^1 \frac{u^2}{(1-u^2)^2} \exp\left[-\frac{A_0}{(1-u^2)^2}\right] du},$$

где $\chi_{0\max}^2 = a/\beta$, $\chi_{\max}^2 = (a + \lambda E^2)/\beta$, $A_0 = \frac{16\pi\sigma^3}{3\beta^2 \chi_{0\max}^4 kT}$,

I_0 — частота зародышеобразования при $E = 0$.

Отсюда получим:

$$I = \frac{I_0}{(1+\xi)^2} \frac{\int_0^1 \frac{u^2}{(1-u^2)^2} \exp\left[-\frac{A_0}{(1+\xi)^2 (1-u^2)^2}\right] du}{\int_0^1 \frac{u^2}{(1-u^2)^2} \exp\left[-\frac{A_0}{(1-u^2)^2}\right] du}, \quad (6)$$

здесь $\xi = \lambda E^2/a$.

Вычислим более подробно λ и a :

$$\lambda = \frac{a^2}{4\beta} - \gamma = \frac{3\epsilon_1}{8\pi(2\epsilon_1 + 1)} \left[\frac{3\epsilon_1(\epsilon_2 - 1)}{(\epsilon_2 + 2\epsilon_1)} - \frac{\rho_2(\epsilon_1 - 1)}{\rho_1} \right],$$

$$a = \Delta\mu/\nu = \rho_2 q \ln T_0/T,$$

где $\Delta\mu$ — разность химических потенциалов воды и льда, q — удельная теплота плавления льда, T_0 — температура плавления льда.

Таким образом:

$$\xi = \frac{3\epsilon_1}{8\pi(2\epsilon_1 + 1)} \frac{\left[\frac{3\epsilon_1(\epsilon_2 - 1)}{(\epsilon_2 + 2\epsilon_1)} - \frac{\rho_2(\epsilon_1 - 1)}{\rho_1} \right] E^2}{\rho_2 q \ln T_0/T}.$$

Для воды, когда $\epsilon_1 \gg 1$ и $\epsilon_2 \gg 1$, получим

$$\xi \approx \frac{E^2}{8\pi} \frac{\left((\epsilon_2 - \epsilon_1) + \frac{3}{4} \frac{(\rho_1 - \rho_2)}{\rho_1} (\epsilon_2 + \epsilon_1) \right)}{\rho_2 q \ln T_0/T}.$$

Вводя обозначения $x = (1 - u^2)^{-1}$ и $y = 1 - (1 + \xi)^{-2}$, окончательно для частоты зародышеобразования будем иметь:

$$I = I_0 (1 - y) \exp(A_0 y) \times \frac{\int_1^\infty \sqrt{1 - x^{-1}} \exp[-A_0(1 - y)(x^2 - 1)] dx}{\int_1^\infty \sqrt{1 - x^{-1}} \exp[-A_0(x^2 - 1)] dx}. \quad (7)$$

Значения $\lg I/I_0$ в зависимости от напряженности электрического поля для трех различных температур

E, кВ/м	$\lg I/I_0$		
	263 К	253 К	243 К
3000	0,031	0,005	0,0009
9000	0,28	0,041	0,0084
15 000	0,78	0,12	0,023
24 000	1,98	0,31	0,060
30 000	3,09	0,48	0,093
60 000	11,98	1,87	0,37
90 000	25,43	4,10	0,82

Соотношение (7) и является точным выражением зависимости частоты зародышеобразования от электрического поля, основной вклад в это выражение вносит экспоненциальный множитель. Показатель экспоненты в формуле (7) примерно в 6 раз больше, чем аналогичный показатель в работе [Клинг, Шлыков, 1979]. В качестве примера в таблице приведены зависимости $\lg I/I_0$ от напряженности электрического поля E при температурах 263, 253 и 243 К, вычисленные с использованием этого выражения. Необходимые для расчетов данные взяты из монографий Г. И. Сморгина [1988] и Д. Эйзенберга, В. Кауцмана [1975]. Из таблицы видно, что при неглубоком переохлаждении (263 К) частота зародышеобразования увеличивается примерно в 2, 6 и 100 раз при соответственной напряженности электрического поля 9000, 15 000 и 24 000 кВ/м. С ростом переохлаждения степень влияния электрического поля на частоту зародышеобразования значительно уменьшается. Выполненные оценки показывают, что влияние электрического поля на зародышеобразование может быть значительно и его необходимо учитывать при кристаллизации воды в присутствии электрических полей.

В заключение авторы благодарят Е. Э. Федотова за полезные обсуждения.

Литература

Клинг В. В., Шлыков В. В. Теоретический расчет гомогенной кристаллизации переохлажденных водяных капель, находящихся в постоянном однородном электрическом поле // Тр. ГГО, 1979, вып. 420, с. 15—25.
 Козловский М. И., Бурчаков В. И., Мелентьев И. И. Электрическое поле и кристаллизация. Кишинев, Штиница, 1976, 201 с.
 Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М., Наука, 1982, 622 с.
 Скрипов В. П., Коверда В. П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М., Наука, 1984, 232 с.
 Сморгин Г. И. Теория и методы получения искусственного льда. Новосибирск, Наука, 1988, 282 с.
 Фрелих Г. Теория диэлектриков. М., Иностранная литература, 1960, 252 с.
 Шлыков В. В. Экспериментальное исследование влияния постоянного электрического поля на замерзание капель воды // Тр. ГГО, 1979, вып. 420, с. 68—75.
 Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л., Гидрометеиздат, 1975, 279 с.

Поступила в редакцию
22 февраля 2000 г.