

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА МЕРЗЛЫХ ГРУНТОВ

УДК 548.52

НЕЛИНЕЙНАЯ ЗАДАЧА РАЗДЕЛЕНИЯ ЗАРЯДА
НА ФРОНТЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВОДЫ

А. В. Шавлов

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

Получены численные решения системы нелинейных электродиффузионных уравнений, описывающих разделение электрического заряда на фронте кристаллизации чистой воды. Разделение заряда основано на различии потенциальной энергии ориентационных дефектов L - и D -типа в воде и льду и на различии их коэффициентов диффузии. Получена большая величина разности потенциалов (до сотен вольт) между фазами, которая в значительной степени обусловлена эксклюзией носителей заряда во льду.

Лед, вода, кристаллизация, разделение заряда, коэффициент диффузии, ориентационные дефекты, скорость кристаллизации, энергетический переход, эксклюзия

NONLINEAR PROBLEM OF CHARGE SEPARATION AT THE FRONT
OF WATER CRYSTALLIZATION

A. V. Shavlov

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

The numerical solutions of a system of the nonlinear electrodiffusion equations circumscribing separation of an electrical charge at the front of crystallization of pure water are obtained. The separation of a charge is based on difference of potential energy of Bjerrum L - and D -defects in water and ice and on difference of their diffusivities. Large magnitude of an electrical potential, up to hundreds volts, are obtained. It is due to exclusion of charge carriers in ice.

Ice, water, crystallization, charge separation, diffusivity, Bjerrum defects, velocity of crystallization, power transition, exclusion

Основным вопросом, при решении которого рушится большинство предлагаемых моделей разделения заряда на фронте кристаллизации воды, является объяснение большой межфазной разности потенциалов, достигающей в некоторых экспериментах сотен вольт [Берри и др., 1986; Мельникова, 1969]. Среди удачных в этом смысле моделей была предложенная нами ранее модель [Шавлов, 1996, 1998], основанная на различии потенциальной энергии и коэффициента диффузии ориентационных дефектов во льду и в воде. Модель верно описывала порядок величины межфазной разности потенциалов, наблюдаемой в опыте, знак заряда и насыщение разности потенциалов с увеличением скорости кристаллизации. Однако модель рассчитывалась в грубом линейном приближении, и поэтому достоверность полученных с ее помощью численных оценок представлялась невысокой.

В настоящей статье нами рассматривается нелинейный вариант данной модели, описываются

полученные на ее основе численные результаты. Забегая вперед, заметим, что нелинейная задача, по сравнению с линейной, дает еще большее значение межфазной разности потенциалов благодаря эксклюзии (вытягиванию полем) носителей заряда из льда.

Итак, рассматриваемая модель разделения заряда на фронте кристаллизации основана на ориентационных дефектах Бьеррума L - и D -типа, поскольку они являются самыми многочисленными носителями заряда в воде и во льду. D -дефекты несут положительный заряд (два протона на линии между ближайшими атомами кислорода), а L -дефекты отрицательный (ни одного протона на линии) [Маэно, 1988].

Энергия ориентационных дефектов во льду больше, чем в воде (рис. 1), поэтому дефекты могут свободно диффундировать изо льда в воду, и затем релаксировать с уровня E_1 на уровень E_2 , отдавая избыточную энергию окружающим молекулам. Обратная диффузия дефектов из воды

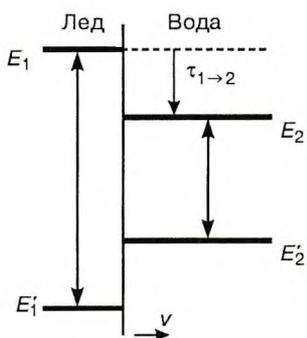


Рис. 1. Диаграмма энергетических переходов ориентационных дефектов вблизи фронта кристаллизации.

E_1 и E_2 — энергии L -дефектов во льду и в воде, E_1' и E_2' — энергии D -дефектов соответственно.

в лед затруднена из-за наличия потенциального барьера („диодный“ эффект). Благодаря диодному эффекту ориентационные дефекты при кристаллизации накапливаются перед фазовым фронтом и обеспечивают тем самым пространственное разделение электрического заряда.

Запишем систему уравнений для полных концентраций N и M соответственно L - и D -дефектов в стационарном случае в системе координат, закрепленной на фронте кристаллизации. Система имеет одинаковый вид как для льда, так и для воды. Различия состоят лишь в значениях отдельных параметров. В дальнейшем для простоты будем считать плотности воды и льда, а также диэлектрические проницаемости одинаковыми. Положим коэффициент диффузии L -дефектов одинаковым в обеих фазах. D -дефекты для простоты будем считать в обеих фазах неподвижными, пользуясь тем, что их подвижность, например во льду, втрое меньше подвижности L -дефектов [Hobbs, 1974].

$$\frac{dN}{dx} = \frac{v}{D} M - \frac{(v + \mu E)}{D} N, \quad (1)$$

$$\frac{dM}{dx} = \frac{\gamma}{v} \left(MN - N_0^2 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \right), \quad (2)$$

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{e}{\epsilon \epsilon_0} (N - M), \quad (3)$$

где v — линейная скорость движения фронта кристаллизации, μ и D — подвижность и коэффициент диффузии L -дефектов, k — постоянная Больцмана, T — температура, e — заряд электрона, ϵ — диэлектрическая проницаемость среды, ϵ_0 — электрическая постоянная, E — напряженность электрического поля, γ — коэффициент рекомбинации, N_0 — плотность молекул воды, W — энергия рождения L - D -пары, различная для воды и льда.

Уравнение (1) получено из имеющего место в стационарном случае равенства потоков j_N и j_M дефектов соответственно L - и D -типа:

$$j_N = j_M,$$

где $j_N = D \frac{dN}{dx} + (v + \mu E) N$, $j_M = vM$.

Уравнение (2) получено из уравнения непрерывности для D -дефектов в стационарном случае:

$$\frac{dM}{dt} = \text{div}(j_M) - \gamma NM + \gamma N_0^2 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) = 0.$$

Здесь второе слагаемое в правой части описывает рекомбинацию L - и D -дефектов, а третье — их тепловую генерацию. Третье слагаемое численно равно $\gamma(N_1)^2$ во льду и $\gamma(N_2)^2$ — в воде, что можно показать при рассмотрении уравнения непрерывности для D -дефектов в условиях термодинамического равновесия.

Уравнение (3) — уравнение Пуассона.

При составлении граничных условий будем считать, что пространство координат $x > 0$ относится к воде, $x < 0$ — ко льду. Граничные условия имеют вид

$$M|_{+0} = M|_{-0}, \quad (4)$$

$$E|_{+0} = E|_{-0}, \quad (5)$$

$$N|_{-0} = \frac{M|_{+0} - N|_{+0} - \frac{DN_1}{vl_D}}{1 + \frac{\mu}{v} E|_{+0} - \frac{D}{vl_D}}. \quad (6)$$

$$N|_{-\infty} = M|_{-\infty} = N_1. \quad (7)$$

$$N|_{+\infty} = M|_{+\infty} = N_2. \quad (8)$$

$$E|_{\pm\infty} = 0, \quad (9)$$

где N_1 и N_2 — равновесные концентрации дефектов соответственно во льду и в воде, l_D — длина диффузии L -дефектов на виртуальном уровне E_1 в воде.

Условие (4) следует из равенства потоков D -дефектов слева и справа от границы. Условие (5) следует из общей электронейтральности кристаллизационной ячейки. Условие (6) вытекает из равенства потока дефектов L -типа во льду ($j_N|_{-0}$) сумме двух потоков: потока захвата L -дефектов с основного уровня E_2 воды ($vN|_{+0}$) и потока дефектов L -типа на виртуальном уровне E_1 воды ($j_1|_{+0}$):

$$j_N|_{-0} = vN|_{+0} + j_1|_{+0},$$

где

$$j_l|_{+0} = D \frac{dl|_{+0}}{dx} + (v + \mu E|_{+0}) l|_{+0},$$

$$\frac{dl|_{+0}}{dx} \approx -\frac{l|_{+0} - N_1}{l_D}, \quad l|_{+0} = N|_{-0},$$

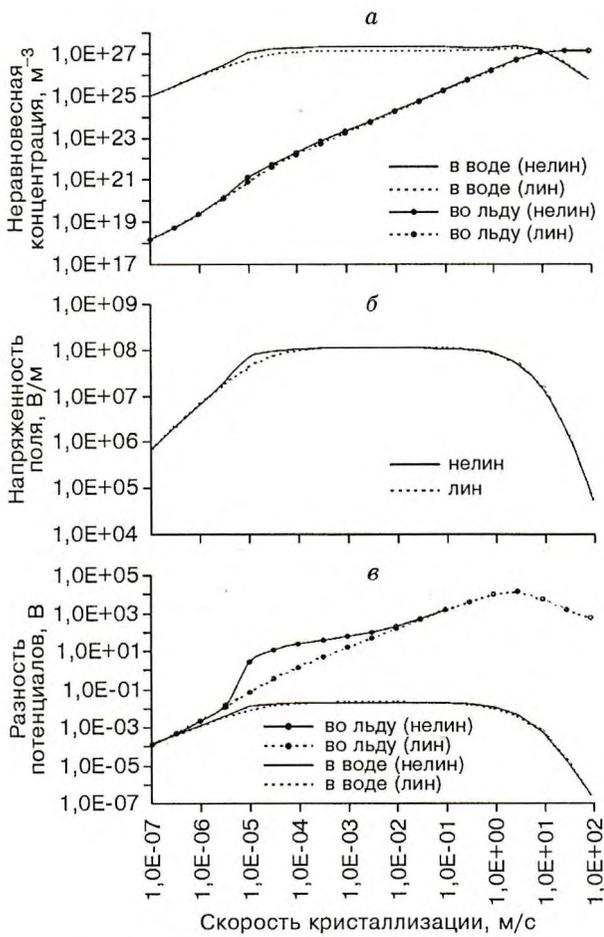


Рис. 2. Зависимость неравновесной концентрации L -дефектов вблизи фронта кристаллизации (а), напряженности поля (б), разности потенциалов (в) от скорости кристаллизации.

$$I_D = \sqrt{D\tau_{1 \rightarrow 2}} \text{ при } v < \sqrt{D/\tau_{1 \rightarrow 2}},$$

$$I_D = D/v \text{ при } v > \sqrt{D/\tau_{1 \rightarrow 2}}.$$

Здесь I — полная концентрация L -дефектов на виртуальном уровне E_1 в воде. $\tau_{1 \rightarrow 2}$ — время жизни L -дефектов на виртуальном уровне. Длина диффузии L -дефектов (I_D) на виртуальном уровне была найдена с помощью приближенного уравнения непрерывности:

$$\frac{dI}{dt} = D \frac{d^2 I}{dx^2} + v \frac{dI}{dx} - \frac{I - N_1}{\tau_{1 \rightarrow 2}} = 0.$$

При численном решении системы уравнений (1)–(9) использовались следующие значения параметров:

$$N_1 = 1,5 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}, N_2 = 1,5 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3},$$

$$\gamma = 3 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3/\text{с}, \tau_{1 \rightarrow 2} = 10^{-12} \text{ с}, \quad (10)$$

$$\epsilon = 80, \mu = 2 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с}), D = 4 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Значение N_1 было оценено из феноменологического выражения $\tau_1 = 1/(\gamma N_1)$, где $\tau_1 = 2 \cdot 10^{-5}$ — время диэлектрической релаксации льда [Маэно, 1988]. Значение N_1 по порядку величины согласуется со значением $7 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$ [Там же]. Значение N_2 оценено из аналогичного выражения $\tau_2 = 1/(\gamma N_2)$, где $\tau_2 = 2 \cdot 10^{-11}$ — время диэлектрической релаксации воды [Эйзенберг и др., 1975]. Коэффициент γ оценивался по формуле $\gamma = sv_T$ ($s = 10^{-19} \text{ м}^2$ — сечение рекомбинации, сравнимое с сечением молекулы воды, $v_T = 300 \text{ м/с}$ — скорость теплового движения молекул). Время $\tau_{1 \rightarrow 2}$ было найдено из соотношения $\tau_{1 \rightarrow 2} = a/v_T$ ($a = 3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ — расстояние между молекулами). Значение ϵ выбрано равным среднему из значений для льда и воды, μ взято из [Маэно, 1988], D вычислено по известной формуле, связывающей подвижность и коэффициент диффузии.

Выбранные в настоящей работе значения параметров отличаются от использованных нами ранее [Шавлов, 1996]. Это, однако, не означает, что прежние значения плохи. Мы считаем, что и те, и другие являются крайними точками диапазона, в котором могут лежать фактические значения физических характеристик L -дефектов.

Система (1)–(9) численно решалась с помощью программного пакета Mathcad с использованием функций rkfixed (метод Рунге—Кутты четвертого порядка) и Stiffr (метод Розенброка). На рис. 2 приведены зависимости неравновесных концентраций L -дефектов в непосредственной близости впереди и позади фронта, напряженности электрического поля на фронте и разности потенциалов отдельно в воде и во льду от линейной скорости кристаллизации. Для сравнения здесь же приведены аналогичные зависимости (пунктирные кривые), полученные при аналитическом решении системы (1)–(9) со значениями параметров (10) в грубом линейном приближении.

Поясним, что линейное приближение системы (1)–(9) получается после выполнения в ней замены $N = N_i + \Delta N$, $M = N_i + \Delta M$ ($i = 1$ для льда, $i = 2$ для воды) и пренебрежения слагаемыми, содержащими произведения $E\Delta N$ и $\Delta M\Delta N$, где ΔM и ΔN — неравновесные части концентраций.

Из приведенных графиков видно, что в воде неравновесная концентрация L -дефектов, напряженность поля и разность потенциалов возрастают с увеличением скорости кристаллизации и выходят на насыщение при скорости больше 10^{-5} м/с , а затем при скорости выше 1 м/с

начинают уменьшаться. В области насыщения неравновесная концентрация в воде равна равновесной N_2 , поле составляет 10^8 В/м, падение потенциала мало и примерно равно выраженной в вольтах энергии теплового движения $kT/e = 0,023$ В.

Во льду вблизи фронта неравновесная концентрация L -дефектов при скорости кристаллизации выше 10^{-5} м/с становится больше равновесной N_1 , а при скорости выше 1 м/с достигает значения N_2 и насыщается. Электрическое поле ведет себя так же, как в воде.

Отметим, что почти все зависимости (см. рис. 2), полученные при решении нелинейной и линейной задач, хорошо ложатся друг на друга. Поэтому при подобных расчетах предпочтение можно отдать линейной задаче, поскольку ее решения можно найти аналитически, и они гораздо удобнее для анализа. Заметно различаются в нелинейной и линейной задачах кривые падения потенциала во льду, при этом нелинейная задача дает большие значения, чем линейная. Максимальное различие наблюдается (см. рис. 2,в) при скорости 10^{-5} м/с, при которой неравновесная концентрация L -дефектов во льду сравнима с равновесной. В линейной задаче при этом потенциал равен 63 мВ, а в нелинейной 2,6 В, т. е. в последней больше примерно в 40 раз. При увеличении скорости различие уменьшается и при скорости 0,01 м/с становится незаметным. При скорости 0,01 м/с падения потенциала во льду в обеих задачах составляет около 100 В.

Большое падение электрического потенциала во льду в нелинейной задаче связано с эксклюзией носителей заряда — вытягиванием носителей изо льда электрическим полем. Нелинейная задача позволяет детально рассчитать это явление. Эксклюзию иллюстрируют графики распределения концентрации, поля и потенциала вблизи фронта кристаллизации, приведенные на рис. 3. Видно (см. рис. 3,а), что при скорости $3 \cdot 10^{-6}$ м/с полная концентрация L -дефектов во льду еще почти не отличается от равновесной. Но уже при скорости 10^{-5} м/с полная концентрация на расстоянии 0,1 мкм от фронта становится почти в 100 раз меньше равновесной. При дальнейшем увеличении скорости роста эксклюзия постепенно ослабевает. Рост разности потенциалов (U) при эксклюзии вызван, в соответствии с соотношением $U = E \cdot L_3$, увеличением длины экранирования (L_3) электрического поля (E) по мере истощения концентрации носителей заряда. На рис. 3,б хорошо видно, как с возникновением эксклюзии увеличивается глубина проникновения электрического поля в лед.

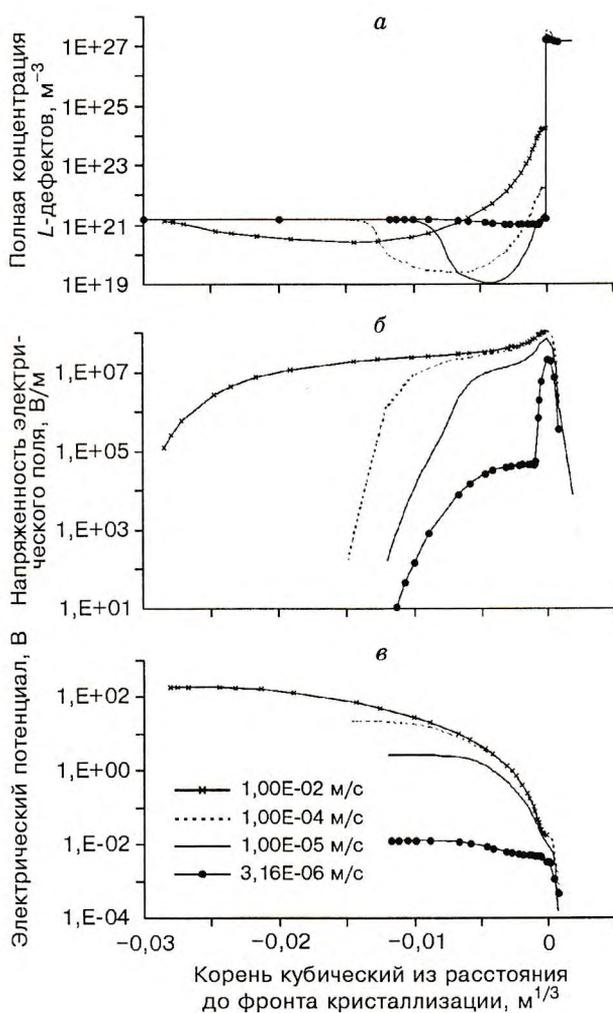


Рис. 3. Зависимость полной концентрации L -дефектов (а), напряженности поля (б), потенциала (в) от расстояния до фронта кристаллизации при различных скоростях кристаллизации.

Большое значение разности потенциалов по сравнению с величиной kT/e , полученное при решении нелинейной задачи, знак разности потенциалов (вода отрицательно заряжена по отношению ко льду), быстрое увеличение потенциала с последующим его насыщением при скорости роста 10^{-5} м/с, подтверждаемые данными опыта, свидетельствуют в пользу правильности выбранного подхода в описании механизма разделения заряда на фронте кристаллизации воды.

Поскольку большое значение разности потенциалов является важнейшим критерием оценки пригодности модели, покажем, от каких параметров модели зависит разность потенциалов в нашем случае. В линейном варианте

скорость 10^{-5} м/с, при которой неравновесные концентрации L -дефектов во льду и воде становятся сравнимыми или превышают равновесные и возникает эксклюзия, определяется из соотношения $v = [2kT\epsilon\epsilon_0/(e^2N_2)]^{1/2}\gamma N_1$. При этом падение потенциала определяется выражением $U = (kT/e)(\mu N_1)^{-1}[\epsilon\epsilon_0 N_2/(2kT)]^{1/2}v = kT\epsilon\epsilon_0\gamma/(e^2\mu)$. Значение указанной скорости тем меньше, а потенциал тем больше, чем меньше μ , N_1 и больше N_2 . В работе [Шавлов, 1996], например, обосновывались значения μ в сто раз меньше использованных в настоящей работе. Примерно в сто раз меньшие значения можно также получить для N_1 , используя значение времени диэлектрической релаксации льда $\tau_1 = 10^{-3}$ с из работы [Hobbs, 1974]. Таким образом, с помощью данной модели может быть обоснована еще большая разность потенциалов на фронте кристаллизации по сравнению со значениями, приведенными на рис. 2, 3.

Предложенная нами система уравнений (1)—(9) является простейшей из возможных. Ее можно усложнить, например, учтя диффузию и отторжение D -дефектов фронтом кристаллизации, а также введя в рассмотрение еще один тип носителей заряда — протоны, которые, как

известно, оказывают существенное влияние на движение L - и D -дефектов. Но в самых общих чертах задачу разделения заряда на фронте кристаллизации уже можно считать решенной.

В заключение выражаю глубокую благодарность академику РАН В. П. Мельникову за всестороннюю поддержку работы. Также выражаю благодарность научным сотрудникам ИКЗ СО РАН С. Н. Романюку и Д. В. Безусу за помощь в работе на различных ее этапах.

Литература

- 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.
- 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.
- Шавлов А.В. Лед при структурных превращениях. Новосибирск, Наука, 1996, 188 с.
- Шавлов А.В. Механизм накопления ориентационных дефектов на фронте кристаллизации воды. Разделение заряда на фазовом фронте // Криосфера Земли, 1998, т. II, № 2, с. 58—64.
- Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л., Гидрометеиздат, 1975, 280 с.
- Hobbs P.V. Ice physics. Oxford, Clarendon Press, 1974, 837 p.

Поступила в реакцию
18 мая 2000 г.