

МЕХАНИЗМ МЕЖФАЗНОЙ ЭЛЕКТРИЗАЦИИ ПРИ ИСПАРЕНИИ И КОНДЕНСАЦИОННОМ РОСТЕ ЛЬДА И ВОДЫ

А.В. Шавлов

Институт криосферы Земли СО РАН, 625000, Тюмень, а/я 1230, Россия, shavlov@ikz.ru

Предложена математическая модель межфазного разделения электрических зарядов при испарении и конденсационном росте льда и воды. Модель учитывает конкуренцию двух механизмов: на носителях заряда – протонах и на ориентационных дефектах. Первый механизм обеспечивает положительное зарядение льда и воды при испарении, второй – отрицательное. При конденсационном росте льда и воды знаки заряда фаз меняются на противоположные. Механизм на протонах преобладает при низкой скорости перемещения фазового фронта относительно вещества конденсированной фазы (менее 10^{-11} м/с для льда и менее 10^{-9} м/с для воды). При высокой скорости доминирует механизм на ориентационных дефектах. Модель адекватно описывает наблюдаемый в опыте межфазный электрический ток и знаки заряда фаз при испарении и конденсации.

Лед, вода, испарение, конденсация, протон, ориентационный дефект, разделение заряда

THE MECHANISM OF INTERPHASE ELECTRIZATION AT EVAPORATION AND VAPOR GROWTH OF ICE AND WATER

A.V. Shavlov

Earth Cryosphere Institute SB RAS, 625000, Tyumen, P/O box 1230, Russia, shavlov@ikz.ru

The mathematical model of charge separation at evaporation and vapor growth of ice and water is proposed. The model takes into account the competition of two mechanisms – on carriers of a charge protons and Bjerrum defects. The former provides positive charging of ice and water at the evaporation, while the latter – negative one. At vapor growth of ice and water, the polarity of charging varies to the opposite one. The mechanism on protons prevails at a low speed of phase transformation (less than 10^{-11} m/s for ice and less than 10^{-9} m/s for water). The mechanism on Bjerrum defects is dominated at a high speed. The model adequately describes the interphase electric current observed in experiment and the polarity of phase charging at evaporation and condensation.

Ice, water, evaporation, growth, proton, Bjerrum defect, charge separation

ВВЕДЕНИЕ

При фазовых превращениях пар–лед, пар–вода наблюдается разделение электрических зарядов, которому приписывается немаловажная роль в процессе образования атмосферного электричества. Еще в 1770-х гг. А. Вольта демонстрировал сначала в Париже А.Л. де Лавуазье и П.С. Лапласу, а затем в Лондоне Т. Кавалло опыт, который, по его мнению, доказывал, что электричество возникает “от простого испарения воды” и что пары при этом заряжаются положительно. Повторяя опыты А. Вольты и разнообразя их, Т. Кавалло установил, что величина заряда тем выше, чем интенсивнее испарение [Cavallo, 1779]. В 1840 г. Армстронг сконструировал электрическую машину, работа которой была основана на свойстве струи пара, выходящей из парового котла под большим давлением, сильно заряжаться [Хасанов, Шнейберг, 2001]. М. Фарадей показал, что пар должен выходить через отверстие такой формы, чтобы претерпевать

большое трение. Пар при этом заряжался положительно, а котел – отрицательно [Хасанов, Шнейберг, 2001].

В. Финдейзен [Findeisen, 1940], Т. Такахаши [Takahashi, 1973] обнаружили, что при испарении льда последний приобретал отрицательный заряд, а при обратном фазовом превращении (росте из пара) лед заряжался положительно. Б. Бейкер с соавт. [Baker et al., 1987] показали, что при увеличении скорости роста ледяных частиц из пара их положительный заряд возрастал по величине.

Ю. Донг и Дж. Халлетт [Dong, Hallett, 1992] указывали на сложный процесс межфазного разделения зарядов при испарении и конденсационном росте льда и воды в воздухе. В лабораторных условиях ледяной образец приобретал положительный заряд в процессе роста и отрицательный заряд во время испарения, за исключением температурной области между -4 и 0 °С (область существования

квазижидкого слоя на поверхности льда), где лед вел себя подобно воде, приобретая отрицательный заряд в течение конденсационного роста. При испарении воды разделения заряда не было замечено. Исследования проводились в паровоздушном потоке, скорость которого поддерживали в интервале 0,2–1,0 м/с. Направление фазового превращения задавали с помощью влажности воздуха, значение которой могли изменять в интервале 80–120 %. Плотность межфазного электрического тока, возникающего в опытах вследствие разделения зарядов, достигала 10^{-12} А/м².

Я.И. Френкель [1944] объяснял накопление отрицательного заряда каплями воды при их росте из пара тем, что вода обладает большим сродством к отрицательно заряженным ионам, чем к положительно заряженным, и поэтому первые легче адсорбируются на ее поверхности. Ю. Донг и Дж. Халлетт [Dong, Hallett, 1992] объясняли отрицательное заряджение воды при росте из пара тем, что отрицательно заряженные ионы воздуха быстрее диффундируют к поверхности воды и внедряются в нее, чем положительно заряженные. Коэффициенты конденсации и тех, и других ионов на поверхности воды полагались одинаковыми. Положительное заряджение льда при росте из пара (при температуре ниже -4 °С), напротив, объясняли более легкой конденсацией положительно заряженных ионов на поверхности льда, чем отрицательно заряженных. Накопление отрицательного заряда льдом при испарении связывали с переносом изо льда в пар наиболее подвижных носителей заряда во льду – протонов. Менее подвижные отрицательно заряженные ионы переносились в пар в меньшем количестве.

Из представленного краткого обзора видно, что опытные данные перечисленных авторов о знаке заряда воды и льда находятся в согласии друг с другом, за исключением сведений о заряде воды при испарении, которые были получены авторами, по-видимому, при сильно различающихся скоростях фазового превращения. Понимание явления разделения заряда при испарении и конденсации в настоящее время далеко от возможности его количественного описания. В значительной степени это связано с неясностью основных закономерностей поведения протонов (гидроксид-ионов) и ориентационных дефектов на фронте испарения и конденсации льда и воды.

В настоящей работе предложена простая математическая модель электрических процессов при испарении и конденсации, учитывающая конкуренцию основных видов носителей заряда в водных системах – протонов и ориентационных дефектов. Модель позволяет адекватно описать основные особенности явления – знаки заряда фаз, величину межфазного тока, зависимость от скорости фазового превращения.

КАЧЕСТВЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Будем полагать, что электрические свойства льда и воды обеспечиваются двумя видами носителей заряда: а) протонами и гидроксид-ионами, б) ориентационными дефектами. В паре будем рассматривать только один вид носителей – протоны и гидроксид-ионы. Ориентационные дефекты в паре не имеют смысла из-за слабости межмолекулярных связей и быстрого вращения молекул. Примесные ионы в паре для простоты не будем учитывать, так как они могут давать основной вклад в электропроводность в сухом атмосферном воздухе. Во влажном воздухе, электропроводность которого, как правило, выше, будем считать преобладающими присущие воде протоны и гидроксид-ионы. Последние, по-видимому, могут быть объединены с молекулами воды в кластеры $H^+(H_2O)_i$, $OH^-(H_2O)_j$, где i, j – целые числа. Протоны и гидроксид-ионы, возможно, возникают в паре благодаря тепловой ионизации молекул воды, а также поступают в пар изо льда и воды при межфазном обмене частицами. Их концентрация, исходя из опытного значения электропроводности $\sigma = 10^{-13}$ Ом⁻¹·м⁻¹ и значения коэффициента диффузии $D = 10^{-7}$ м²·с⁻¹ [Бабичев и др., 1991], может составлять $N_{\text{пар}} = (\sigma/D)(kT/e^2) = 1,5 \cdot 10^{11}$ м⁻³, где k – постоянная Больцмана; T – температура, К; e – заряд электрона.

Обсудим особенности поведения протонов и гидроксид-ионов, например, на фронте испарения льда. Коэффициент распределения данных носителей заряда (отношение полной концентрации носителей в паре к таковой во льду вблизи фронта при фазовом равновесии) составляет $N_{\text{пар}}/N_{\text{лед}} = 10^{11}/10^{17} = 10^{-6}$, где $N_{\text{лед}} = 10^{17}$ м⁻³ [Маэно, 1988]. Коэффициент распределения не зависит от скорости фазового превращения (данное утверждение справедливо вплоть до скоростей движения фазового фронта 10^{-2} м/с [Шавлов, 1996, 2005]). Это означает, что при испарении льда примерно один носитель из миллиона переходит изо льда в пар, остальные отторгаются и накапливаются во льду перед фронтом испарения. Более подвижные носители заряда – протоны быстрее диффундируют от фронта в глубь льда, чем гидроксид-ионы, поэтому глубокие слои льда заряжаются положительно, а слои, прилегающие к фронту испарения, и пар приобретают отрицательный заряд. Аналогичное заряджение будет происходить при испарении воды, так как коэффициент распределения в этом случае также меньше единицы ($N_{\text{пар}}/N_{\text{вода}} = 10^{11}/10^{21} = 10^{-10}$, где $N_{\text{вода}} = 10^{21}$ м⁻³ [Шавлов, 1996]), и подвижность протонов в воде больше подвижности гидроксид-ионов [Dong, Hallett, 1992]. При обратном фазовом переходе (конденсационном росте льда и воды) на фронте будет иметь место уже не накопление, а истощение

носителей заряда [Шавлов, 2005], и знак заряда льда и воды будет противоположным, т. е. отрицательным, а знак заряда пара – положительным.

Обсудим далее поведение ориентационных дефектов на фронте испарения льда. Напомним, что ориентационный дефект L -типа соответствует такой ориентации молекул воды, при которой на линии, соединяющей два ближайших атома кислорода, нет ни одного протона (отрицательный заряд), D -дефект – сразу два протона на линии (положительный заряд). Один протон на линии – бездефектное состояние. L - и D -дефекты рождаются и рекомбинируют парами при поворотах молекул. Равновесная концентрация во льду составляет около 10^{22} м^{-3} при температуре -10°С [Маэно, 1988]. На рождение ориентационного дефекта расходуется энергия, при этом энергия связи молекулы воды, входящей в состав дефекта, с окружающими молекулами меньше энергии связи обычной молекулы на величину энергии образования дефекта. В результате молекула, входящая в состав дефекта, легче испаряется с поверхности льда, чем обычная, и концентрация дефектов на фронте испарения истощается. Вследствие градиента концентрации ориентационные дефекты диффундируют из объема льда к поверхности. L -дефекты диффундируют быстрее, так как обладают более высокой подвижностью, чем D -дефекты [Эйзенберг, Кауцман, 1975]. Поэтому глубокие слои льда приобретают положительный заряд, а поверхность заряжается отрицательно. В целом количество L - и D -дефектов равно друг другу, лед в отношении данных дефектов электронейтрален. Другими словами, во льду при испарении возникает спонтанная поляризация. При плоском фронте испарения электрическое поле поляризации сосредоточено внутри льда и не выходит наружу. Но в присутствии сторонних носителей заряда – протонов и гидроксид-ионов – и благодаря их пространственному перераспределению под действием поля поляризации, снаружи льда (вблизи фазового фронта) может возникать нескомпенсированное электрическое поле, направленное противоположно полю поляризации. При этом лед будет заряжен отрицательно, а пар положительно. Такой же заряд будет приобретать вода при испарении. При обратном процессе (конденсации пара) и лед, и вода будут заряжаться положительно, а пар – отрицательно.

Таким образом, мы рассмотрели два механизма разделения заряда на фронте испарения и конденсации – на протонах и ориентационных дефектах, приводящих к различному знаку заряда фаз. Какой из них окажется доминирующим в конкретных внешних условиях, можно выяснить путем построения соответствующей математической модели и ее решения.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Рассмотрим задачу при испарении льда. Фронт испарения будем считать плоским. Система координат закреплена на фронте. Задача стационарная. Система уравнений для носителей заряда во льду (область пространственной координаты $x > 0$) имеет вид

$$D_{n2} \frac{d^2 n}{dx^2} + \frac{d}{dx} [(v_2 + b_{n2} E)(n + n_2)] - \left(n + p + \frac{np}{n_2} \right) / t_2 = 0, \quad (1)$$

$$D_{p2} \frac{d^2 p}{dx^2} + \frac{d}{dx} [(v_2 - b_{p2} E)(p + n_2)] - \left(n + p + \frac{np}{n_2} \right) / t_2 = 0, \quad (2)$$

$$D_{m2} \frac{d^2 m}{dx^2} + \frac{d}{dx} [(v_2 + b_{m2} E)(m + m_2)] - \left(m + q + \frac{mq}{m_2} \right) / t_{m2} = 0, \quad (3)$$

$$D_{q2} \frac{d^2 q}{dx^2} + \frac{d}{dx} [(v_2 - b_{q2} E)(q + m_2)] - \left(m + q + \frac{mq}{m_2} \right) / t_{m2} = 0, \quad (4)$$

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{e}{\epsilon_2 \epsilon_0} (n + m - p - q). \quad (5)$$

Система уравнений в паре ($x < 0$) записывается в виде

$$D_{m1} \frac{d^2 m}{dx^2} + \frac{d}{dx} [(v_1 + b_{m1} E)(m + m_1)] - \left(m + q + \frac{mq}{m_1} \right) / t_{m1} = 0, \quad (6)$$

$$D_{q1} \frac{d^2 q}{dx^2} + \frac{d}{dx} [(v_1 - b_{q1} E)(m + m_1)] - \left(m + q + \frac{mq}{m_1} \right) / t_{m1} = 0, \quad (7)$$

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{e}{\epsilon_1 \epsilon_0} (m - q). \quad (8)$$

Здесь n, p – неравновесные концентрации L - и D -дефектов во льду, равные отклонению от равновесных значений n_2 ; $D_{n2}, D_{p2}, b_{n2}, b_{p2}$ – коэффициенты диффузии и подвижности L - и D -дефектов соответственно; t_2 – время рекомбинации; m, q – неравно-

весные концентрации протонов и гидроксид-ионов; m_2 – равновесная концентрация протонов во льду; $D_{m2}, D_{q2}, b_{m2}, b_{q2}$ – коэффициенты диффузии и подвижности протонов и гидроксид-ионов во льду соответственно; t_{m2} – время рекомбинации протонов и гидроксид-ионов; v_2 – скорость движения льда в системе координат, закрепленной на фронте испарения (скорость испарения); E – напряженность электрического поля; e – заряд электрона; ϵ_2 – диэлектрическая проницаемость льда; ϵ_0 – электрическая постоянная; $D_{m1}, D_{q1}, b_{m1}, b_{q1}$ – коэффициенты диффузии и подвижности протонов и гидроксид-ионов в паре соответственно; t_{m1} – их время рекомбинации там же; m_1 – равновесная концентрация протонов в паре; v_1 – скорость движения пара в системе координат, закрепленной на фронте испарения; ϵ_1 – диэлектрическая проницаемость пара.

Уравнения (1)–(4), (6), (7) – диффузионно-кинетические уравнения, следующие из обычных уравнений непрерывности в стационарных условиях для соответствующих носителей (первые слагаемые в них описывают диффузию носителей заряда, вторые – смещение носителей вместе с окружающей средой относительно фазового фронта и дрейф в электрическом поле, третьи – рекомбинацию противоположно заряженных носителей); (5), (8) – уравнения Пуассона.

Уравнения (6), (7) записаны для пара в вакууме. Если же пар находится в воздухе, то соответствующие уравнения имеют более сложный вид [Юдаев, 1988; Крейт, Блэк, 1983]. Но в практически важных случаях, когда над достаточно протяженной поверхностью льда существует паровоздушная конвекция (скорость конвективных потоков в естественных условиях около 1 м/с [Шметер, 1972]), а толщина вязкого подслоя в турбулентном пограничном (вблизи поверхности льда) слое воздуха (~1 мм [Юдаев, 1988]) сравнима или меньше длины экранирования электрического поля заряда (~3 мм при $N_{\text{пар}} = 1,5 \cdot 10^{11} \text{ м}^{-3}$, см. ниже), уравнения (6), (7) могут использоваться для приближенного описания движения зарядов в паровоздушной смеси. При этом под скоростью v_1 в них следует понимать скорость конвекции. Коэффициенты диффузии и подвижности также относятся к паровоздушной смеси.

Особенности поведения протонов и гидроксид-ионов на фронте испарения описываются следующими граничными условиями:

$$m|_{x=-0} = k_m m|_{x=+0}, \quad (9)$$

$$q|_{x=-0} = k_q q|_{x=+0}, \quad (10)$$

$$j_m|_{x=-0} + j_q|_{x=-0} + 2v_1 m_1 = j_m|_{x=+0} + j_q|_{x=+0}, \quad (11)$$

где (9), (10) – условия квазиравновесного распределения концентраций протонов и гидроксид-ио-

нов слева и справа от межфазной границы; k_m, k_q – соответствующие коэффициенты распределения носителей между паром и льдом. Условие (11) показывает, что полный поток протонов и гидроксид-ионов вблизи фронта во льду равен сумме полного потока носителей заряда в паре и подпитывающего конвективного потока носителей обоих знаков ($2v_1 m_1$), где поток гидроксид-ионов в паре имеет вид $j_m|_{x=-0} \equiv -D_{m1} (dm/dx)|_{x=-0} - v_1 (m|_{x=-0} + m_1)$, а вид потоков $j_q|_{x=-0}, j_q|_{x=+0}, j_m|_{x=+0}$ аналогичен.

Составим граничные условия для ориентационных дефектов. Для этого сначала поток обычных молекул воды через фронт испарения ($v_2 N$) выразим через разность потоков молекул изо льда в пар и обратно. Поток изо льда в пар включает поток обычных молекул с энергией активации W и поток молекул, входящих в состав ориентационных дефектов, с соответствующей активационной энергией ($W - W_L$), где W – теплота испарения молекулы; W_L – энергия образования ориентационного дефекта (полагаем, что W_L одинакова для L - и D -дефекта). Получим

$$\begin{aligned} v_2 N = & fa[(N - 2n_2 - n|_{x=+0} - p|_{x=+0}) \times \\ & \times \exp(-W/kT) + (2n_2 + n|_{x=+0} + p|_{x=+0}) \times \\ & \times \exp((W_L - W)/kT)] - (N_{\text{пн}} + \Delta) v_T \beta / 6, \end{aligned} \quad (12)$$

где N – плотность молекул воды во льду; f – частота колебаний молекул во льду; a – параметр решетки; v_T – тепловая скорость молекул в паре; $N_{\text{пн}}$ – плотность насыщенного пара (м^{-3}); Δ – плотность пересыщения пара (м^{-3}) на расстоянии от фронта, равном длине свободного пробега молекул в паре; $\beta < 1$ – доля молекул пара, адсорбирующихся на поверхности льда при соударении с ней; k – постоянная Больцмана; T – температура.

Из условия обращения потока ($v_2 N$) в нуль при отсутствии пересыщения пара из (12) следует

$$\Delta v_T \beta / 6 = n|_{x=+0} 2fa \exp((W_L - W)/kT) - v_2 N. \quad (13)$$

Далее выразим поток L -дефектов на фронте испарения льда через разность потока гибели дефектов при испарении молекул воды с поверхности льда и потока рождения дефектов при адсорбции молекул на поверхности:

$$\begin{aligned} D_{n2} \frac{dn}{dx} \Big|_{x=+0} + (v_2 + b_{n2} E|_{x=+0})(n|_{x=+0} + n_2) = \\ = fa(n|_{x=+0} + n_2) \exp((W_L - W)/kT) - \\ - (N_{\text{пн}} + \Delta) v_T \beta \beta_L / 6, \end{aligned} \quad (14)$$

где β_L – доля молекул, адсорбирующихся с образованием L -дефекта. Сравнивая (12) и (14) в случае

фазового равновесия, когда пересыщение пара, неравновесные концентрации дефектов и поле равны нулю, находим $\beta_L = 1/3$.

Подставив (13) в (14), получим граничные условия

$$D_{n2} \left. \frac{dn}{dx} \right|_{x=+0} + (v_2 + b_{n2} E|_{x=+0})(n|_{x=+0} + n_2) - n|_{x=+0} (fa/3) \exp((W_L - W)/kT) = v_2 N/3, \quad (15)$$

$$D_{p2} \left. \frac{dp}{dx} \right|_{x=+0} + (v_2 - b_{p2} E|_{x=+0})(p|_{x=+0} + n_2) - p|_{x=+0} (fa/3) \exp((W_L - W)/kT) = v_2 N/3. \quad (16)$$

Граничное условие (16) аналогично условию (15). Еще одно граничное условие выводим из правила сшивки нормальной составляющей напряженности электрического поля на границе между паром и льдом при наличии на поверхности льда поверхностного заряда плотностью $\sigma_{пов}$. Этот заряд создается ориентационными дефектами и по абсолютной величине равен суммарному объемному заряду тех же дефектов в объеме льда, но противоположен ему по знаку, поскольку в отношении ориентационных дефектов лед электро-нейтрален:

$$\epsilon_1 \epsilon_0 E|_{x=-0} - \epsilon_2 \epsilon_0 E|_{x=+0} = -\sigma_{пов} = \int_0^{\infty} (p - n) dx. \quad (17)$$

Получено шесть граничных условий (9)–(11), (15)–(17), которые вместе с условием ограниченности решений вдали от фронта испарения достаточны для решения задачи в линейном приближении (приближении слабого возмущения равновесных концентраций и слабого поля, которые соответствуют пренебрежению в уравнениях (1)–(8) слагаемыми, содержащими произведения np , mq , En , Ep , Em , Eq). Характеристическое уравнение системы (1)–(3) для пара имеет два положительных корня, дающих ограниченное решение в пространстве координат $x < 0$, а характеристическое уравнение системы (4)–(8) для льда имеет четыре отрицательных корня, дающих ограниченное решение в области пространства $x > 0$, и один равный нулю корень. Таким образом, необходимо определить шесть коэффициентов при экспонентах, в виде линейной комбинации которых ищем решение задачи, седьмой коэффициент равен нулю.

Задача решалась численными методами при следующих значениях параметров пара и льда.

Параметры пара: $\epsilon_1 = 1$. Коэффициент диффузии легких ионов в атмосфере составляет 10^{-8} – 10^{-6} м²/с [Бабичев и др., 1991]. Выберем среднее по порядку величины значение $D_{m1} \approx D_{q1} = 10^{-7}$ м²/с. В соответствии со значением электро-

проводности атмосферы $\sigma = 10^{-13}$ Ом⁻¹·м⁻¹ вычислим равновесную концентрацию ионов $m_1 = \sigma/(eb_{m1}) = 1,5 \cdot 10^{11}$ м⁻³. Время рекомбинации $t_{m1} = (v_T s m_1)^{-1} = 2 \cdot 10^3$ с, где $v_T = 300$ м/с – тепловая скорость ионов; $s = 10^{-17}$ м² – сечение рекомбинации; $v_1 = 1$ м/с – скорость конвекции.

Параметры льда: $\epsilon_2 = 100$, $fa = 3 \cdot 10^3$ м/с, $W = 0,427$ эВ, $N = 3 \cdot 10^{28}$ м⁻³. Ориентационные дефекты: $W_L = 0,34$ эВ, $n_2 = 10^{22}$ м⁻³, $t_2 = 2 \cdot 10^{-5}$ с [Маэно, 1988], $D_{n2} = 10D_{p2} = 1,6 \cdot 10^{-13}$ м²/с [Шавлов, 2005]. Протоны: $m_2 = 10^{17}$ м⁻³, $k_m = k_q = m_1/m_2 = 1,5 \cdot 10^{-6}$, $b_{q2} = 10b_{m2} = 10^{-6}$ м²/(В·с), $D_{q2} = 10D_{m2} = 2,4 \cdot 10^{-8}$ м²/с, $t_{m2} = 10^{-3}$ с [Маэно, 1988].

Вычислялись значения концентраций неравновесных носителей заряда в паре и во льду, напряженность электрического поля и разность потенциалов при различных значениях скорости испарения льда. Установлено, что условие слабого возмущения равновесных концентраций носителей, которое использовалось для упрощения задачи, выполняется при скорости испарения менее 10^{-6} м/с.

На рис. 1 представлены зависимости напряженности электрического поля от скорости испарения льда. Напряженность поля в паре (кривая 1) в $\epsilon_2/\epsilon_1 = 100$ раз (как и должно быть) превышает создаваемую протонами и гидроксид-ионами напряженность на поверхности льда (кривая 2). Поле ориентационных дефектов (кривая 3) сосредоточено внутри льда и на его поверхность не выходит. Из рис. 1 видно, что при скорости испарения около 10^{-12} м/с напряженность электрического поля меняет знак. Это, очевидно, связано со сменой одного механизма разделения заряда другим. В соответствии со знаком поля в паре при скорости менее 10^{-12} м/с преобладает протонный ме-

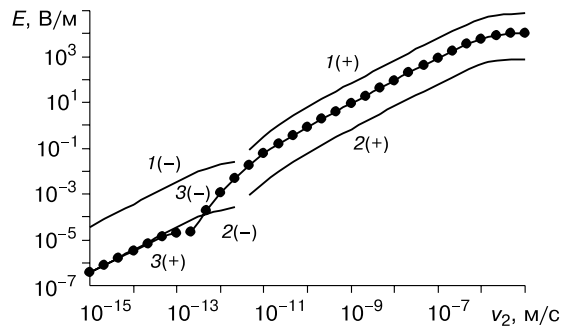


Рис. 1. Зависимость напряженности электрического поля E от скорости испарения льда v_2 :

1 – напряженность в паре, 2 – напряженность на поверхности льда, создаваемая протонами и гидроксид-ионами, 3 – напряженность в толще льда, создаваемая ориентационными дефектами; в скобках указан знак напряженности поля.

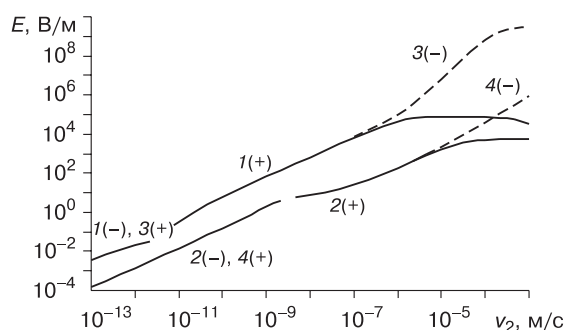


Рис. 2. Зависимость напряженности поля E в паре от скорости v_2 испарения и конденсации льда и воды:

1, 2 – при испарении льда и воды соответственно; 3, 4 – при конденсационном росте льда и воды; в скобках указан знак напряженности поля.

ханизм, а при скорости более 10^{-12} м/с – механизм на ориентационных дефектах. При этом доминирующий механизм меняет поле конкурирующего на противоположное.

На рис. 2 приведены зависимости напряженности электрического поля при испарении и конденсационном росте льда, а также испарении и росте воды. Математическая формулировка задачи конденсационного роста льда отличается от задачи испарения только знаком скорости v_2 ; в задаче испарения она отрицательна. Знак скорости конвекции в паре v_1 остается положительным. При решении задач разделения заряда при фазовом переходе пар–вода использовались следующие параметры воды.

Параметры воды: $\epsilon_2 = 80$, $fa = 2 \cdot 10^3$ м/с, $W = 0,427$ эВ, $N = 3 \cdot 10^{28}$ м⁻³. Ориентационные дефекты: $W_L = 0,03$ эВ, $n_2 = 10^{28}$ м⁻³, $D_{n2} = 2D_{p2} = 1,6 \cdot 10^{-15}$ м²/с [Шавлов, 2005], $t_2 = 2 \cdot 10^{-11}$ с [Маэно, 1988]. Протоны: $m_2 = 10^{21}$ м⁻³ [Маэно, 1988], $k_m = k_q = m_1/m_2 = 1,5 \cdot 10^{-10}$, $b_{q2} = 2b_{m2} = 10^{-6}$ м²/(В·с), $D_{q2} = 2D_{m2} = 2,4 \cdot 10^{-8}$ м²/с [Dong, Hallett, 1992], $t_{m2} = 10^{-7}$ с [Шавлов, 2005].

Из рис. 2 следует, что поведение напряженности поля при испарении воды (кривая 2) качественно совпадает с поведением напряженности при испарении льда (кривая 1), хотя абсолютная величина напряженности в первом случае в 10–100 раз меньше, чем во втором, и смена протонного механизма разделения заряда механизмом на ориентационных дефектах происходит при более высокой скорости испарения ($4 \cdot 10^{-9}$ м/с). Меньшее значение напряженности на фронте испарения воды объясняется тем, что в воде различие подвижностей протонов и гидроксид-ионов существенно меньше, чем во льду. Смена механизмов

при более высокой скорости испарения в воде связана с тем, что в ней из-за низкой подвижности ориентационных дефектов относительный вклад этого механизма ниже, чем во льду. Поэтому протонный механизм действует в более широком интервале скоростей испарения, чем конкурирующий.

Зависимости напряженности поля при конденсационном росте льда и воды (см. рис. 2, кривые 3, 4) повторяют таковые при испарении (кривые 1, 2) при скорости менее 10^{-6} м/с, но имеют противоположный знак. При скорости более 10^{-6} м/с абсолютная величина напряженности при конденсации становится выше, чем при испарении. Различие абсолютных величин напряженностей при высокой скорости фронта связано с нарушением условия малости отклонения концентраций носителей заряда от равновесного значения, при этом неравновесные концентрации при испарении и конденсации могут сильно различаться по абсолютной величине. В случае истощения носителей, характерного для ориентационных дефектов на фронте испарения, неравновесная концентрация может достигать величины $-n_2$. В случае накопления тех же носителей на фронте, как это происходит при конденсации, неравновесная концентрация может многократно превышать величину n_2 .

На рис. 3 приведены плотность межфазного электрического тока, найденная по формуле $J = j_{q|x} = -0 + j_{m|x} = -0$, и электрический потенциал льда и воды относительно пара при различных скоростях испарения и конденсации. Основное падение потенциала приходится на низкопроводящую фазу пара. Длина экранирования электрического заряда в паре составляет сотни метров при принятой скорости конвекции. Во льду (воде), где

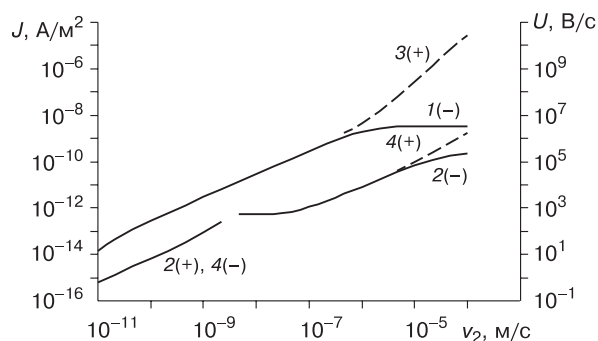


Рис. 3. Зависимость межфазного тока J и разности потенциалов U от скорости v_2 испарения и конденсации льда и воды:

1, 2 – при испарении льда и воды соответственно; 3, 4 – при конденсационном росте; в скобках указан знак потенциала льда и воды относительно пара.

генерируется почти весь энергоемкий процесс разделения заряда, падение потенциала, как и должно быть, не превышает потенциала теплового движения частиц (kT/e) = 0,02 В.

Оценим применимость полученных результатов для интерпретации опытных данных. Определим скорость испарения и конденсации в опытах Ю. Донга и Дж. Халлета [Dong, Hallett, 1992]. Опыты выполняли при вынужденной конвекции вблизи поверхности ледяных кристаллов и капель воды. Число Рейнольдса на длине, сравнимой с размером камеры с образцом ($L \sim 1$ м), равно $Re_L = \rho_{\text{возд}} v_1 L / \mu = (1,4 - 7,0) \cdot 10^4$ ($\rho_{\text{возд}} = 1,25$ кг/м³ – плотность воздуха, $\mu = 17,46 \cdot 10^{-6}$ Н·с/м² – динамическая вязкость, $v_1 = 1$ м/с – скорость конвекции при испарении, $v_1 = 0,2$ м/с – скорость конвекции при конденсации). Это число больше критического (10^3 для труб), поэтому течение воздуха над образцом является турбулентным. Для турбулентного течения коэффициент массоотдачи ото льда (воды) пару определяется выражением [Юдаев, 1988; Крейт, Блэк, 1983]: $\beta = Nu_D D / L$, где $Nu_D = 0,036 Re_L^{0,8} Pr_D^{0,33}$ – число Нуссельта диффузионное; $Pr_D = \nu / D$ – число Прандтля диффузионное; ν – кинематическая вязкость воздуха; D – коэффициент диффузии пара в воздухе.

Скорость испарения (конденсации) v_2 определяется через коэффициент массоотдачи выражением $v_2 = \beta(1 - F) \rho_{\text{пар}} / \rho_{\text{лед}}$ где $\rho_{\text{пар}}$ – плотность насыщенного пара; $\rho_{\text{лед}}$ – плотность льда; F – влажность воздуха. При температуре 0 °С имеем следующие значения параметров: $D = 1,75 \cdot 10^{-5}$ м/с, $\nu = 13,9 \cdot 10^{-6}$ м²/с, $\rho_{\text{пар}} = 4,84 \cdot 10^{-3}$ кг/м³, $\rho_{\text{лед}} = 10^3$ кг/м³. При влажности $F = 0,8$ скорость испарения $v_2 = 4 \cdot 10^{-9}$ м/с, при влажности $F = 1,2$ скорость конденсации $v_2 = 10^{-9}$ м/с.

В соответствии с рис. 3 при конденсационном росте льда с расчетной скоростью $v_2 = 10^{-9}$ м/с последний должен заряжаться положительно, а вода – отрицательно. При испарении с расчетной скоростью $v_2 = 4 \cdot 10^{-9}$ м/с лед должен приобретать отрицательный заряд, а заряд воды может быть небольшим, так как он меняет знак в окрестности скорости $4 \cdot 10^{-9}$ м/с. Расчетный межфазный электрический ток при испарении и росте льда составляет около 10^{-12} А/м² (см. рис. 3). Именно такое поведение знака заряда и величину межфазного тока наблюдали в опыте Ю. Донга и Дж. Халлетта.

В естественных природных условиях скорость испарения воды почти в 100 раз превышает использованную в опытах Ю. Донга и Дж. Халлетта и составляет $0,5$ мм/ч = $1,4 \cdot 10^{-7}$ м/с [Шметер, 1972; Балбачан, 1991]. Теоретическая оценка скорости испарения при естественных природных условиях со свободной водной поверхности в 100 м² при температуре 25 °С, нормальном атмосферном давлении, влажности воздуха 10 % и скорости кон-

векции 5 м/с (течение турбулентное, $Re_L = 3 \cdot 10^7$) также дает близкую величину $v_2 = 1,6 \cdot 10^{-7}$ м/с. В соответствии с расчетом (см. рис. 2, 3) знак заряда воды при данной скорости испарения отрицательный, напряженность электрического поля в воздухе у поверхности воды равна 50 В/м. Для сравнения укажем, что опытное значение напряженности электрического поля у поверхности земли в ясную погоду составляет 120 В/м, поверхность земли несет отрицательный заряд [Бабичев и др., 1991]. Расчетное и опытное значения близки по абсолютной величине и совпадают по знаку. На этом основании можно предположить, что наблюдаемое в опыте электрическое поле у поверхности земли может быть связано с разделением заряда при испарении воды, в полном соответствии с гипотезой Вольты, выдвинутой более двух веков назад. В работе [Балбачан, 1991] предложено экспериментальное подтверждение гипотезы Вольты.

Скорость конвекции оказывает значительное влияние на величину межфазной разности потенциалов. Расчет показывает, что возрастание скорости конвекции с 1 до 10 м/с приводит к десятикратному увеличению разности потенциалов от $2,5 \cdot 10^5$ до $3,3 \cdot 10^6$ В при скорости движения конденсированной фазы относительно фазового фронта 10^{-7} м/с. Напряженность электрического поля и межфазный электрический ток при этом остаются почти неизменными.

Таким образом, предложенная модель разделения электрических зарядов при испарении и конденсации льда и воды впервые учитывает основные собственные типы носителей заряда в водных системах – протоны и ориентационные дефекты – и адекватно описывает наблюдаемую в опыте величину межфазной разности потенциалов, знаки заряда фаз и межфазный ток.

В заключение автор выражает благодарность академику В.П. Мельникову за поддержку работы.

Литература

- Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др.** Физические величины: Справ. / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М., Энергоатомиздат, 1991, 1232 с.
- Балбачан М.Я.** О разделении зарядов при испарении воды с земной поверхности // Докл. АН СССР, 1991, т. 316, № 6, с. 1358–1362.
- Крейт Ф., Блэк У.** Основы теплопередачи. М., Мир, 1983, 512 с.
- Маэно Н.** Наука о льде. М., Мир, 1988, 231 с.
- Френкель Я.И.** Теория основных явлений атмосферного электричества // Изв. АН СССР. Сер. геогр. и геофиз., 1944, т. 8, с. 244–284.
- Хасанов Б., Шнейберг Я.** Универсал Кавалло // Connect! Мир связи, 2001, № 9, с. 25–30.
- Шавлов А.В.** Лед при структурных превращениях. Новосибирск, Наука, 1996, 188 с.

- Шавлов А.В.** Электрический потенциал на фронте кристаллизации воды и растворов. Роль протонов и ориентационных дефектов // Журн. физ. химии, 2005, т. 79, № 9, с. 1626–1630.
- Шметер С.М.** Физика конденсированных облаков. Л., Гидрометеоздат, 1972, 231 с.
- Эйзенберг Д., Кауцман В.** Структура и свойства воды. Л., Гидрометеоздат, 1975, 280 с.
- Юдаев Б.** Техническая термодинамика. Теплопередача. М., Высш. шк., 1988, 480 с.
- Baker В., Baker M.B., Jayarante E.R. et al.** The influence of diffusional growth rates on the charge transfer accompanying rebounding collisions between ice crystals and soft hailstones // Q.J.R. Meteorol. Soc., 1987, vol. 113, p. 1193–1215.
- Cavallo T.** Trattato completo d'electricita teorica e pratica con sperimenti originali del Signore Tiberio Cavallo. Tradotto in italiano dall'originale inglese. Con addizioni e cangiamenti fatti dall'autore. Firenze, Gaetano Cambiagi, 1779, p. 8.
- Dong Y., Hallett J.** Charge separation by ice and water drops during growth and evaporations // J. Geophys. Res., 1992, vol. 97, No. D18, p. 20361–20371.
- Findeisen W.** On the origin of storm electricity // Meteorol. Z., 1940, Bd 57, No. 6, S. 201–215.
- Takahashi T.** Electrification of growing ice crystal // J. Atmos. Sci., 1973, vol. 30, p. 1220–1224.

*Поступила в редакцию
23 мая 2007 г.*