

## 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 заряджение 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/м<sup>2</sup>.

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<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup> и значения коэффициента диффузии  $D = 10^{-7}$  м<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup> [Бабичев и др., 1991], может составлять  $N_{\text{пар}} = (\sigma/D)(kT/e^2) = 1,5 \cdot 10^{11}$  м<sup>-3</sup>, 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<sup>-3</sup> [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<sup>-3</sup> [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  $10^{22} \text{ м}^{-3}$  при температуре  $-10^\circ \text{С}$  [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;  $\epsilon_2$  – диэлектрическая проницаемость льда;  $\epsilon_0$  – 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;  $\epsilon_1$  – 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 ( $\text{м}^{-3}$ );  $\Delta$  – плотность пересыщения пара ( $\text{м}^{-3}$ ) 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  $\beta_L$  – 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  $\sigma_{\text{пов}}$ . 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:

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

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.

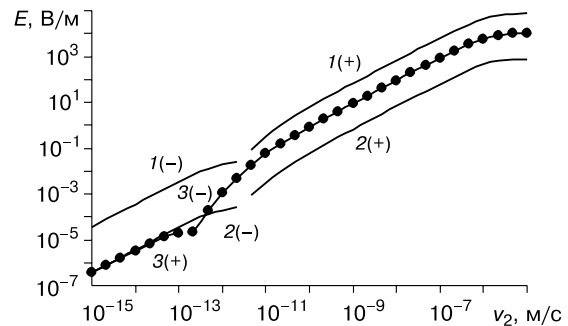
**Параметры пара:**  $\epsilon_1 = 1$ . Коэффициент диффузии легких ионов в атмосфере составляет  $10^{-8}$ – $10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с [Бабицев и др., 1991]. Выберем среднее по порядку величины значение  $D_{m1} \approx D_{q1} = 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с. В соответствии со значением электро-

проводности атмосферы  $\sigma = 10^{-13}$  Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup> вычислим равновесную концентрацию ионов  $m_1 = \sigma/(eb_{m1}) = 1,5 \cdot 10^{11}$  м<sup>-3</sup>. Время рекомбинации  $t_{m1} = (v_T s m_1)^{-1} = 2 \cdot 10^3$  с, где  $v_T = 300$  м/с – тепловая скорость ионов;  $s = 10^{-17}$  м<sup>2</sup> – 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<sup>-3</sup>. Ориентационные дефекты:  $W_L = 0,34$  эВ,  $n_2 = 10^{22}$  м<sup>-3</sup>,  $t_2 = 2 \cdot 10^{-5}$  с [Маэно, 1988],  $D_{n2} = 10D_{p2} = 1,6 \cdot 10^{-13}$  м<sup>2</sup>/с [Шавлов, 2005]. Протоны:  $m_2 = 10^{17}$  м<sup>-3</sup>,  $k_m = k_q = m_1/m_2 = 1,5 \cdot 10^{-6}$ ,  $b_{q2} = 10b_{m2} = 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/(В·с),  $D_{q2} = 10D_{m2} = 2,4 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>/с,  $t_{m2} = 10^{-3}$  с [Маэно, 1988].

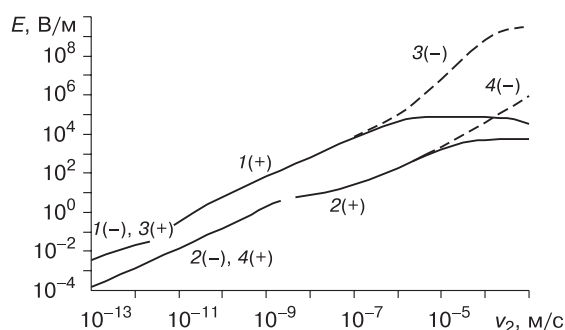
Вычислялись значения концентраций неравновесных носителей заряда в паре и во льду, напряженность электрического поля и разность потенциалов при различных значениях скорости испарения льда. Установлено, что условие слабого возмущения равновесных концентраций носителей, которое использовалось для упрощения 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.

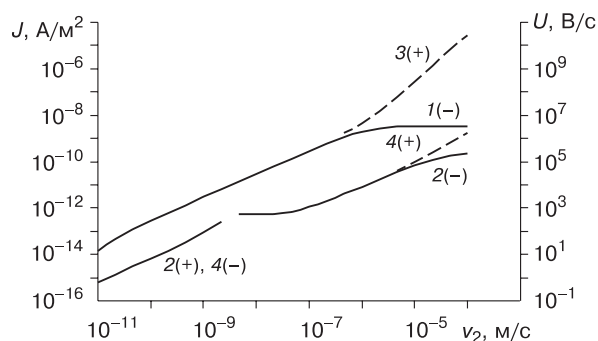
*Параметры воды:*  $\epsilon_2 = 80$ ,  $fa = 2 \cdot 10^3$  м/с,  $W = 0,427$  эВ,  $N = 3 \cdot 10^{28}$  м<sup>-3</sup>. Ориентационные дефекты:  $W_L = 0,03$  эВ,  $n_2 = 10^{28}$  м<sup>-3</sup>,  $D_{n2} = 2D_{p2} = 1,6 \cdot 10^{-15}$  м<sup>2</sup>/с [Шавлов, 2005],  $t_2 = 2 \cdot 10^{-11}$  с [Маэно, 1988]. Протоны:  $m_2 = 10^{21}$  м<sup>-3</sup> [Маэно, 1988],  $k_m = k_q = m_1/m_2 = 1,5 \cdot 10^{-10}$ ,  $b_{q2} = 2b_{m2} = 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/(В·с),  $D_{q2} = 2D_{m2} = 2,4 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>/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 их 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/м<sup>3</sup> – плотность воздуха,  $\mu = 17,46 \cdot 10^{-6}$  Н·с/м<sup>2</sup> – 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;  $\nu$  – 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,  $\nu = 13,9 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с,  $\rho_{\text{пар}} = 4,84 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{лед}} = 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. 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/м<sup>2</sup> (см. рис. 3). Именно такое поведение знака заряда и величину межфазного тока наблюдали в опыте Ю. Донг и Дж. Халлетт.

В естественных природных условиях скорость испарения воды почти в 100 раз превышает использованную в опытах Ю. Донга и Дж. Халлета 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 м<sup>2</sup> 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., Гидрометеиздат, 1972, 231 с.
- Эйзенберг Д., Кауцман В.** Структура и свойства воды. Л., Гидрометеиздат, 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`elettricit  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.*