

О механизме кристаллизации метастабильной воды и его влиянии на внутриоблачные процессы

А. Н. Невзоров

1. Введение

В современных представлениях физики облаков с отрицательными температурами, или холодных облаков (ХО), остается немало неопределенностей и противоречий. Как показано в недавних работах [1–4], по крайней мере большинство из них происходит от недостаточности знаний о физико-химических свойствах воды, связанных с ее структурным полиморфизмом и фазовыми переходами. Исследования в этой области немногочисленны [5,6] и еще не вышли на уровень систематических обобщений для широкого использования. Отдельные трудности вызывают исследования жидких состояний воды, метастабильных в отношении превращения в кристаллический лед. Кроме переохлажденной обычной воды с плотностью $1 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, именуемой далее водой-1, к таким состояниям относится аморфная вода, или А-вода, имеющая плотность около $2,1 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ и образующая жидкую дисперсную фазу смешанных облаков, находящуюся в конденсационном равновесии со льдом [2,3]. Обе жидкие модификации воды зарождаются в облаках свободной атмосферы путем конденсации и сохраняются в них до тех пор, пока не появятся условия для их испарения либо замерзания (кристаллизации).

Существующие подходы в физике ХО учитывают такие явные эффекты замерзания капель переохлажденной воды, как генерация дисперсного кристаллического льда, подогрев воздуха за счет выделения скрытой теплоты замерзания и пересыщение фоновой влажности над образовавшимися ледяными частицами. Между тем, сам процесс замерзания сопряжен с явлениями, которые не поддаются объяснениям в рамках реальных физических понятий [5,7] и тем самым указывают на наличие еще не известных деталей в механизме замерзания, действующем внутри частицы.

Предлагаемая здесь версия внутреннего механизма замерзания воды основана на современных знаниях о структуре её различных фазовых состояний, а также опирается на реальные законы физики и известные физические явления. Первичным проявлением этого механизма служит не чисто термическое, как это принято считать, а динамическое возмущение воздушной среды вокруг замерзающей капли. Важно то, что это следствие процесса замерзания капель восполняет недостающее звено в решении отдельных задач, связанных с фазовой эволюцией ХО.

2. Парадоксы, связанные с замерзанием воды

Обе метастабильные жидкие фазы воды, вода-1 и А-вода, при замерзании (кристаллизации) переходят в одну и ту же фазу – лед I с плотностью $\sim 0,92 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. В обоих случаях

имеет место фазовый переход 1-го рода, предполагающий скачкообразное разделение фазовых пространств. Поэтому в основе процесса кристаллизации объемной частицы лежит продвижение границы раздела фаз, или фронта кристаллизации [5,6]. С этим фронтальным механизмом связаны известные и до сих пор не разгаданные парадоксы замерзания метастабильной воды.

Первый парадокс связан с общепринятым в качестве аксиомы представлением о сохранении массы замерзающей воды. В этом случае разность плотностей фаз по обе стороны фронта, казалось бы, должна приводить к деформации замерзающей частицы, т. е. в итоге к потере капель ее первоначальной сферической формы либо к ее разрушению [8]. В действительности, как засвидетельствовано многочисленными опытами, замерзшие капли воды различных размеров неизменно сохраняют сферическую форму. В случае А-воды этот эффект выражен, например, в картине "обзернения" облачных кристаллов замерзшими каплями [9]. Бытующие предположения о первоначальном образовании ледяной корки на поверхности капли либо о складчатой поверхности фронта замерзания [5] не имеют под собой физических оснований и не выдерживают самой элементарной критики.

Второй парадокс аналогично вытекает из того общепризнанного положения, что скрытая энергия данного фазового перехода высвобождается в чисто тепловой форме. В рамках элементарной классической физики, эта теплота должна выделяться точно в моменты фазовой перестройки, т. е. непосредственно на фронте образования ледяной фазы. При этом ледяная структура должна испытать начальный прирост температуры

$$\Delta T_0 = \frac{L_f}{c_{pi}}, \quad (1)$$

где $c_{pi} \approx 2,0 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1} \text{ К}^{-1}$ – удельная теплоемкость льда, L_f – удельная скрытая теплота замерзания воды. Для воды-1 имеем из табличных данных [10] $L_f = 236 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ при $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ и $L_f = 334 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ при $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Соответствующие значения ΔT_0 составляют около 120 К и 170 К. Таким образом, в момент своего образования и в течение некоторого конечного времени температурной релаксации лед должен иметь температуру, намного превосходящую точку его плавления и поэтому физически исключаящую возможность его существования.

Еще более впечатляющий результат показывает А-вода. По экспериментальной оценке [1–3], для нее при $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ теплота испарения $L_e \approx 550 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$, откуда $L_f = L_i - L_e \approx 2300 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$, где L_i – теплота испарения льда. Выражение (1) дает $\Delta T_0 \approx 1150 \text{ К}$.

В литературе последний парадокс чаще всего остается без внимания. Отдельные попытки его объяснения сводятся к общей мысли о том, что процессы на фронте кристаллизации носят некий более сложный характер, чем следует из высказанных элементарных соображений.

Необъяснимость отмеченных парадоксов с позиций ныне принятых базовых представлений наводит на мысль о том, что они являются прямым выражением особенных свойств механизма фронтальной кристаллизации, а именно:

– при прохождении фронта кристаллизации сохраняется не масса, а объем воды в форме образовавшегося льда;

– скрытая энергия кристаллизации частично или полностью высвобождается в иной форме, чем чисто тепловая.

Возможность наличия указанных свойств поддается конкретному физическому обоснованию, приведенному в следующем разделе.

3. О микрофизике замерзания воды

В основе микропроцессов, сопровождающих фронтальную кристаллизацию, лежит различие между внутренними структурами жидкой воды и кристаллического льда. Структура льда I образована регулярной пространственной решеткой межмолекулярных водородных связей. Структура воды-1 представляет собой подобную, но "недостроенную" решетку, в которой часть связей разорвана хаотически в пространстве и времени [7]. Аморфная вода вообще лишена упорядоченных водородных связей и в этом смысле относится к простым жидкостям.

Из имеющей место тенденции снижения плотности с повышением удельной концентрации водородных связей (как при переходе вода-1 – кристаллический лед) следует, что водородная связь не сближает, а, напротив, отдаляет друг от друга охваченные ею молекулы.

Непрерывное продвижение поверхности раздела фаз в процессе кристаллизации обусловлено последовательным присоединением молекул из жидкости к кристаллической решетке льда. Сохраняющиеся и вновь образующиеся водородные связи служат соединительными звеньями между обеими фазами, обеспечивая их постоянное неразрывное сцепление. Это сцепление исключает возможность скольжения вдоль фронтальной поверхности прилегающего к ней слоя жидкости. По этой причине и вследствие своей внутренней вязкости жидкость, захватываемая движущимся фронтом, не испытывает деформации по отношению к твердой ледяной основе. В результате после прохождения фронта ледяная фаза сохраняет не массу, а геометрический объем жидкой фазы. Поскольку при этом объемная концентрация молекул – аналог плотности – уменьшается, на фронте кристаллизации образуются избыточные по отношению к ледяной структуре несвязанные молекулы. Выделяющаяся на фронте энергия передается непосредственно освобождающимся молекулам, превращаясь в их кинетическую энергию.

Каким же образом эти свободные молекулы покидают конденсированную среду? К сожалению, существующие знания не содержат основательного ответа на этот вопрос. Некоторую ясность в него может внести знакомый всем опыт постепенного и распространяющегося книзу замерзания воды в сосуде. Можно заметить, что при таком замерзании деформацию или разрушение под действием внутреннего давления испытывает нижняя часть сосуда, а не основная зона образования льда. Это должно означать, что образующийся лед не только сохраняет исходный объем жидкой воды, но и непроницаем для выхода излишка молекул, образуемого фронтом замерзания. Повышение же давления происходит в замкнутом объеме жидкости за счет поступления в него новых молекул. Отсюда следует, что выход в окружающее воздушное пространство молекул, отторгнутых фронтом замерзания, возможен только через промежуточную жидкую среду.

Используя аналогию с процессом спокойного (пленочного) кипения, поток образующихся свободных молекул в жидкости можно уподобить истечению молекулярного пара от горячей поверхности. Детали этого явления до сих пор мало изучены и, возможно, включают в себя цепочную передачу энергии от молекулы к молекуле. Известно, что замерзание капель переохлажденной воды может происходить при температурах, сколько угодно близких к 0 °С. Это должно означать, что отторгнутые от фронта молекулы покидают каплю всецело и не передают ей по крайней мере заметной доли своей энергии.

Выделим в жидкой фазе малый объем Δv , содержащий массу $\Delta v \cdot \rho_w$, где ρ_w – плотность жидкости. После прохождения фронта кристаллизации часть этой массы, равная $\Delta v \cdot \rho_i$, где ρ_i – плотность льда, остается в данном объеме в виде ледяной фазы, а остальная часть, равная $\Delta v \cdot (\rho_w - \rho_i)$, удаляется с образовавшейся молекулярно-паровой фазой. Уравнение баланса энергии для данного объема имеет вид

$$L_f \rho_i = \frac{u_{m2}^2}{2} (\rho_w - \rho_i), \quad (2)$$

где u_{m2} –среднеквадратичная скорость движения свободных молекул.

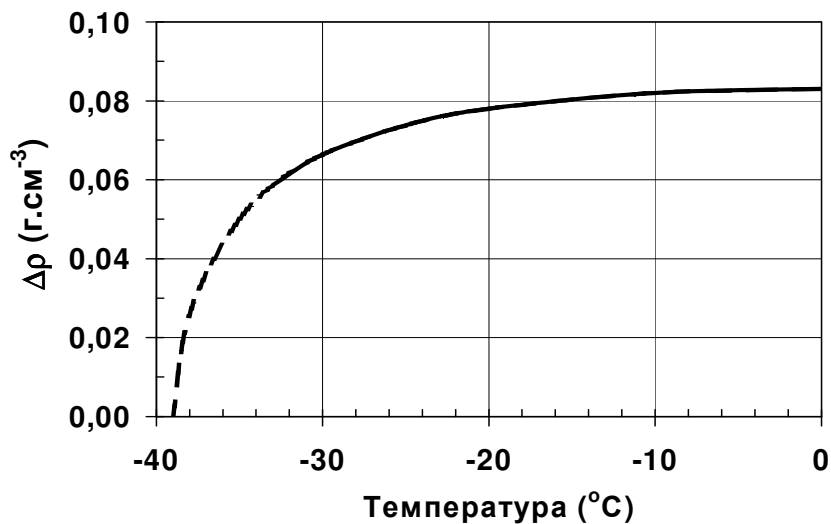


Рис. 1. Зависимость разности плотностей жидкой воды-1 и льда I от температуры. Плотность льда I принята равной 0,917 г·см⁻³. Сплошной отрезок построен по данным [5], штриховой – экстраполяция.

Рассмотрим температурные зависимости величин, входящих в (2). Данные о зависимости $\rho_w(T)$ для переохлажденной воды-1 заимствованы нами из приведенной в [5] кривой, полученной экспериментально для $T > -34$ °С. Продолжение этой кривой в область более низких температур построено на рис. 1 на основании следующих соображений. При предельной температуре существования воды-1, определенной как температура ее гомогенного замерзания и составляющей около -39 °С в нормальных условиях [5], ее плотность должна сравняться с плотностью льда. Действительно, уменьшение плотности воды-1 с понижением температуры происходит вследствие повышения концентрации водородных связей при приближении ее структуры к структуре кристаллического льда. При этом повышается вероятность стохастического формирования гомогенных зародышей льда, обладающих нулевым

энергетическим порогом нуклеации. Достижение равенства плотностей воды и льда теоретически означает, что внутренняя энергия воды-1 приближается к внутренней энергии льда, а, следовательно, при $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$ скрытая энергия ее замерзания должна обратиться в нуль.

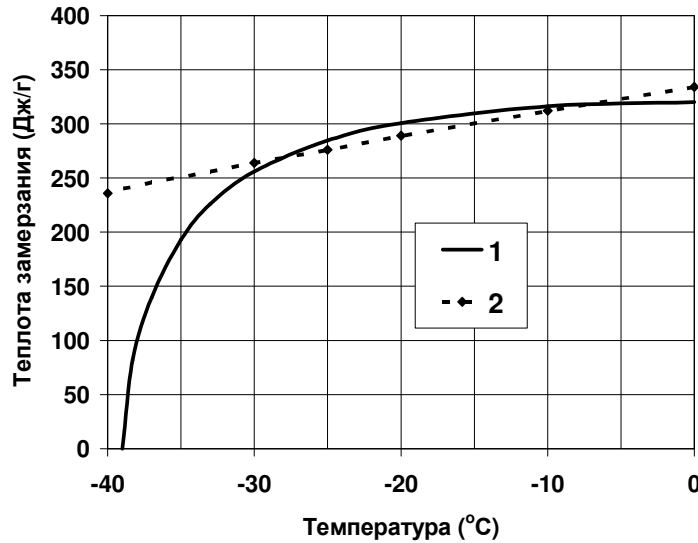


Рис. 2. Концептуальная (1) и справочная (2) модели температурной зависимости удельной скрытой энергии замерзания воды-1.

Последнее обстоятельство не получило отображения в справочных значениях $L_f(T)$ [10], полученных экспериментально при температурах выше $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, а в области более низких температур определенных путем экстраполяции линейной аппроксимации экспериментальных значений. В качестве приближенной альтернативной модели положим, что величина $L_f(T)$ пропорциональна разности $\rho_w(T) - \rho_i$. Коэффициент пропорциональности подберем таким образом, чтобы полученное соотношение было максимально близким к справочной зависимости при $T > -30\text{ }^{\circ}\text{C}$:

$$L_f(T) = L_0 \frac{\rho_w(T) - \rho_i}{\rho_{w0} - \rho_i}, \quad (3)$$

где $L_0 \approx 316\text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$, $\rho_{w0} = 1\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Плотность льда ρ_i принимается температурно-независимой. На рис. 2 зависимость (3) показана в сравнении со справочным графиком $L_f(T)$. Расчетные температурные зависимости других свойств воды-1, включая долю массы, обращаемую в пар при замерзании, иллюстрируются цифрами таблицы 1.

Таблица 1

Свойства переохлажденной воды-1

Температура, T , $^{\circ}\text{C}$	0	-10	-20	-30	-35	ок. -39
Плотность, ρ_w , $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	1,00	0,999	0,995	0,983	0,967	0,917
Скрытая энергия замерзания, L_f , $\text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$	316	312	297	264	251	0
Доля, обращаемая в пар при замерзании, $(\rho_w - \rho_i)/\rho_w$	0,083	0,082	0,078	0,068	0,052	0

Что касается А-воды, имеющей плотность $\rho_A \approx 2,1 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, то на фронте кристаллизации в пар обращается $(\rho_A - \rho_i)/\rho_A \approx 56 \%$ ее массы. В данном случае величина L_f не должна существенно зависеть от температуры в силу неизменности типа и удельной концентрации межмолекулярных связей в аморфной жидкости.

Определенным подтверждением полученных здесь выводов могут служить лабораторные опыты с низкотемпературной А-водой, описанные в монографии [6], где она именуется аморфным конденсатом. Эксперимент обнаружил практическое сохранение объема конденсата после его перехода в лед I, что в свете всего вышесказанного можно объяснить потерей его массы на испарение. Измерения показали также небольшое, от долей до трех десятков градусов, повышение температуры конденсата в процессе его кристаллизации, обусловленное, скорее всего, вторичной конденсацией выделившегося пара в различных условиях при изотермии самого процесса фронтального фазового перехода.

Похоже, что именно эффект сохранения объема при кристаллизации привел некоторых исследователей к представлению о "легкой" аморфной воде, близкой по плотности к кристаллическому льду. Подтвердить или опровергнуть это представление могли бы как прямое взвешивание образца конденсата до и после кристаллизации, так и контроль сопутствующего изменения концентрации водяного пара в окружающем пространстве. По нашим сведениям, такие опыты никем не проводились.

4. Динамический эффект замерзания капель

Из (2) и (3) следует, что в рамках предложенной концепции скорость истечения освобожденных молекул не связана либо, по крайней мере, слабо связана с температурой и составляет

$$u_{m2} = \sqrt{\frac{2L_0\rho_i}{\rho_{w0} - \rho_i}} \approx 84 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}. \quad (4)$$

Для А-воды соотношение (2) дает оценку $u_{m2} \approx 60 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$.

В процессе замерзания взвешенной в воздухе капли движение испускаемых ею молекул передается окружающему воздуху, вызывая его вынужденный отток от поверхности капли и появление компенсирующих вихревых движений. В результате вокруг капли развивается зона микромасштабной турбулентности. В свете эволюции облачной микроструктуры, нас интересует возможность влияния этих возмущений на скорость роста или испарения облачных частиц, осуществляемого через механизм конвективной диффузии водяного пара.

Пусть зона возмущений от замерзания индивидуальной капли с диаметром a занимает некоторый эффективный объем V . Считая, что время диссипации энергии возмущения много больше времени полного замерзания капли, начальную турбулентную энергию очага возмущения можно выразить как в виде турбулентной кинетической энергии воздушных частиц, так и через суммарную кинетическую энергию освобожденных молекул непосредственно на их выходе из капли:

$$E_0(a) = V\rho_a \frac{\Delta u_a^2}{2} = \frac{\pi}{6} a^3 (\rho_w - \rho_i) \frac{u_{m2}^2}{2}, \quad (5)$$

откуда

$$V = \frac{\pi}{6} a^3 \frac{\rho_w - \rho_i}{\rho_a} \frac{u_{m2}^2}{\Delta u_a^2}. \quad (6)$$

Здесь ρ_a – плотность воздуха, Δu_a – среднеквадратичная скорость воздушных пульсаций в зоне возмущения. Поскольку скорости турбулентных движений убывают с удалением от капли, то, как следует из (6), определение масштаба зоны возмущения зависит от выбора эффективного значения Δu_a , удовлетворяющего тому или иному критерию.

Пусть в поле таких возмущений находится кристаллическая частица с эквивалентным диаметром b , масса которой позволяет ей сохранять инерцию покоя. Опираясь на выводы [11] относительно влияния обдува капли на скорость ее роста и учитывая анизотропность турбулентного обдува, в качестве ориентировочного (качественного) критерия конвективно-диффузионного режима роста частицы примем неравенство

$$\text{Re}_b = \frac{b \cdot \Delta u_a}{\mu} > 1, \quad (7)$$

где μ – кинематическая вязкость воздуха. Из (7) и (6) следует, что "действующая" величина объема V возрастает с увеличением размеров как замерзающей частицы, так и частицы, находящейся в поле ее возмущений. Согласно оценкам, в реальных облаках вероятность попадания в эффективный объем частицы соответствующего размера довольно мала по сравнению с единицей, а с укрупнением частицы эта вероятность при равных прочих условиях возрастает. Вследствие этого, в процессе массового замерзания капель небольшая доля облачных частиц будет испытывать прогрессивное ускорение роста, т. е. в спектре размеров частиц быстрее всего удлинится его правое крыло.

По окончании процесса замерзания капли турбулентные движения быстро затухают, преобразуясь в тепловую энергию. Благодаря приобретенной плавучести, нагретый объем воздуха вокруг замерзшей капли поднимается вверх. В процессе коллективного замерзания капель в облаке такие разрозненные очаги плавучести образуют пространственно-временные неоднородности, или турбулентные пульсации скорости результирующего восходящего движения. Такая "вторичная" микротурбулентность несомненно усиливает эффект ускоренного роста отдельных частиц.

5. Приложение в физике холодных облаков

Измерения, выполненные в облаках слоистых форм с помощью аппаратуры самолетного облачного микрофизического комплекса (СОМК) ЦАО [12], обнаружили присутствие мелкодисперсной ледяной фракции с размерами частиц менее 20 мкм в большинстве облаков, традиционно считающихся чисто водяными [12,13]. Концентрации ледяных частиц в них сравнимы с концентрациями капель и на несколько порядков превосходят концентрации известных льдообразующих ядер. Такая облачная структура названа "латентно-

смешанной" по причине скрытости ледяной фракции для стандартных наблюдений. Присутствие в облаке дисперсного льда не всегда поддавалось обнаружению даже более чувствительными средствами СОМК (рис. 3).

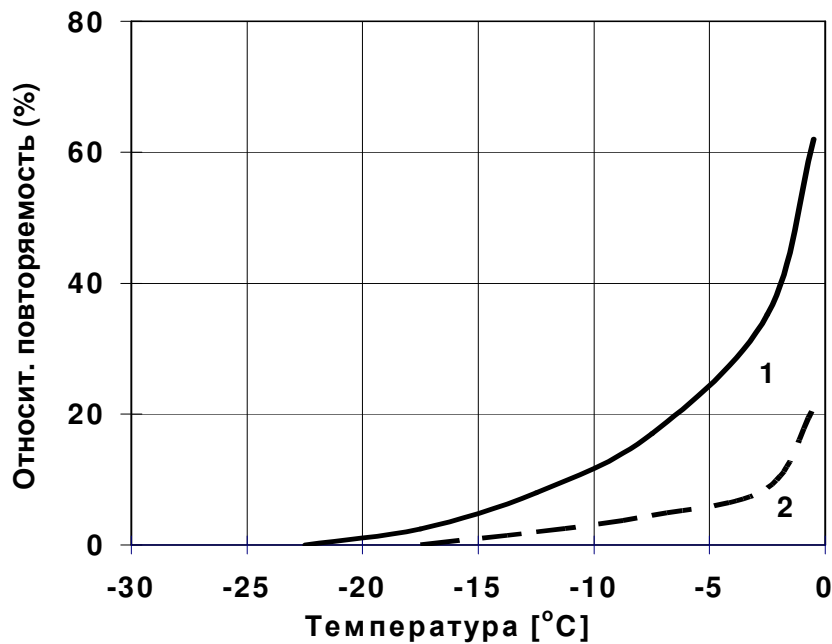


Рис. 3. Температурная зависимость относительной повторяемости слоистообразных облаков с латентно-смешанной структурой: область 1 – обнаруженной экспериментально, область 2 – предполагаемой за неопределенностью идентификации. Верхняя кривая передает суммарную повторяемость. По данным [13].

Имеются все основания заключить, что ледяные частицы возникают в облаке на самой ранней стадии его развития и способны сохраняться в нем в течение многих часов, как это следует из наблюдаемой устойчивости "водяных" облаков. Подобная долговечность неустойчивого "латентно-смешанного" состояния слоистообразных облаков указывает на чрезвычайно медленный рост ледяных частиц, несмотря на значительное пересыщение пара над ними. Медленнее всего частицы растут или испаряются в режиме молекулярной диффузии пара, необходимыми условиями для которого являются их малые размеры, обуславливающие ничтожные скорости их гравитационного осаждения и полную увлекаемость воздушными движениями при отсутствии турбулентных движений с масштабами порядка их размеров. По мере опережающего укрупнения ледяных кристаллов и сопровождающих их капель А-воды, скорости их гравитационного осаждения возрастают. Возникающий при этом эффект обдува в свою очередь ускоряют рост таких частиц, а возбужденные их падением микромасштабные возмущения в воздухе способствуют конвективно-диффузионному массообмену окружающих частиц с паром. Когда некоторая доля частиц достигает достаточных размеров для их быстрого падения, в облаке устанавливается непрерывная и необратимая микромасштабная турбулентность. Благодаря усилению стока пара на лед и А-воду, конденсационный рост капель воды-1 замедляется и затем сменяется их испарением. Описанный

процесс бергероновской фазовой перегонки завершается переходом "водяного" облака в "нормальное" смешанное состояние, в котором ледяные кристаллы достигают легко обнаружимых миллиметровых размеров, а место жидкой дисперсной фазы занимают капли А-воды [2–4]. Таким образом, продолжительность пребывания ХО в латентно-смешанном состоянии определяется максимальной скоростью роста частиц льда и А-воды.

Согласно наблюдениям [4,10], относительная повторяемость и отсюда среднее время жизни "чисто водяных" по представлениям, т. е. фактически латентно-смешанных облаков слоистых форм довольно резко падают со снижением их температуры, как показано на рис. 3. С первого взгляда такая зависимость кажется закономерной, поскольку с понижением температуры воздуха быстро растет вероятность замерзания капель [14]. Однако, с другой стороны, возрастание концентрации замерзших капель усиливает конкуренцию за сток пара, а потому должно привести к замедлению скорости роста ледяных частиц и к ограничению их конечных размеров. Этому способствует также снижение абсолютного пересыщения пара относительно льда, а также жидкой составляющей водности облаков [4]. По этим соображениям, с понижением температуры облако должно неопределенно долго сохранять мелкодисперсное смешанное состояние, которое по методическим причинам может быть расценено как водяное.

Остается заключить, что фактическое сокращение времени жизни начальной мелкодисперсной структуры при низких температурах связано с влиянием на рост частиц микро-масштабных возмущений от замерзающих капель. Попробуем выявить такую связь с помощью теории, описывающей предельно упрощенную модель эволюции микроструктуры облака в латентно-смешанной стадии.

Как известно, ядра замерзания (ЯЗ) капель составляют подавляющую часть природных льдообразующих ядер (ЛЯ). Поэтому обобщением зависимости их концентрации в атмосферном воздухе от температуры может служить эмпирическая формула, полученная Флетчером [14] для средней концентрации ЛЯ:

$$N_{FN}(T) = N_0 \exp(-0.6T), \quad (8)$$

где $N_0 \approx 10^{-8} \text{ см}^{-3}$, T – температура воздуха в °С.

Соотношение (8) не предоставляет необходимой информации о ходе замерзания капель во времени. Предпосылкой для этого может служить связь вероятности замерзания капли с ее размером a , которая может быть выведена из экспериментальной зависимости Бигга между размерами капель и температурой их замерзания. Эта зависимость, представленная в [5] графически, может быть аналитически записана в виде $T - T_0 = 2.8 \ln a/a_0$, где T_0 и a_0 – произвольные начальные условия. В предположении, что с повышением температуры и с ростом капель активизируются одни и те же ядра, из полученного выражения зависимости Бигга и формулы (8) найдем концентрацию ЯЗ, соответствующую величине отношения a/a_0 . После некоторых преобразований при $T_0 = 0$ °С обобщенное выражение для средней концентрации атмосферных ЯЗ, активных при данной температуре и размерах капель, принимает вид:

$$N_{FN}(T, a) = N_0 \cdot (a/a_0)^{1.7} \exp(-0,6T). \quad (9)$$

Здесь a_0 – диаметр капель (предположительно не более 2 мкм), для которых по экспериментальным условиям определена зависимость (8).

Пусть в латентно-смешанном облаке имеет место приток водяного пара, пересыщенного относительно капель воды-1, благодаря чему эти капли (и тем более другие частицы) испытывают непрерывный конденсационный рост. Положим для простоты (что не повлияет на общность выводов), что все капли воды-1 одинаковы по размерам и скорости роста. Тогда частота замерзания капель в единице объема облака составит

$$N'_{FT} = \frac{\partial N_{FN}(T, a)}{\partial a} \frac{da}{dt} = 1,7 N_0 \frac{a^{0,7}}{a_0^{1,7}} \frac{da}{dt} \exp(-0,6T). \quad (10)$$

С учетом существования двух возможных механизмов массообмена частицы с паром, известное приближение для скорости роста капли в общем случае принимает вид:

$$\frac{da}{dt} = \frac{4}{a\rho_w} (D_m + D_c) \Delta C_v, \quad (11)$$

где D_m и D_c – коэффициенты соответственно молекулярной и конвективной диффузии пара, ρ_w – плотность воды, ΔC_v – разность между значениями объемной массы (плотности) фонового пара и насыщенного пара над поверхностью капли.

Для качественной оценки величины D_c используем ее прямую коррелятивную связь с энергией турбулентности. Среднее значение турбулентной энергии, приходящейся на единицу объема облака, определяется числом содержащихся в нем одновременно замерзающих капель и составляет

$$\varepsilon(a) = E_0(a) \tau N'_{FN}. \quad (12)$$

Здесь τ – эффективное время затухания турбулентности в зоне возмущения вокруг замерзшей капли. По аналогии с определением коэффициента молекулярной диффузии, представим величину D_c в виде $D_c \approx \frac{1}{3} ul$, где u – характерная скорость турбулентных движений, l –

их характерный масштаб. Величину u оценим из равенства $u^2 = \frac{\varepsilon(a)}{2\rho_a}$, где ρ_a – плотность

воздуха, откуда получаем $\varepsilon(a) = \frac{18D_c^2 \rho_a}{l^2}$. После подстановки в (12) этого выражения, а также (5), (10) и (11) с $D_m = 0$ получим уравнение, решение которого дает

$$D_c = Ba^{2,7} \exp(-0,6T), \quad (13)$$

где

$$B \approx 0,05 \frac{N_0 \tau \rho_i L_f(T)}{a_0^{1,7} \rho_w \rho_a} l^2 \Delta C_v \quad (14)$$

– размерный коэффициент, при $T > -35$ °С практически не зависящий от температуры.

Таким образом, второе слагаемое суммы в (11), обусловленное эффектом замерзания капель воды-1, быстро возрастает как с укрупнением капель, так и с понижением температуры. Когда величина D_c начинает превосходить D_m , режим роста частиц переходит в конвективно-диффузионный.

Другим, хорошо известным фактором ускорения роста частиц при замерзании капель служит восходящее движение в облаке, возникающее в результате нагревания воздуха и поддерживающее условие $\Delta C_v > 0$. Выделение пара замерзающими каплями только способствует выполнению этого условия.

Мы рассмотрели только рост капель воды-1, не затрагивая частиц льда и капель А-воды. В условиях преобладающего молекулярно-диффузионного режима массообмена в облаке указанные частицы, ввиду повышенного пересыщения пара над ними, растут в несколько раз быстрее капель воды-1. Как уже указывалось, существенно опережающий рост в локальных очагах микромасштабной турбулентности испытывает лишь малая доля таких частиц. Время их роста до размеров, обеспечивающих необратимость фазово-дисперсной перестройки облака, обратно пропорционально скорости роста и в соответствии с (11) и (13) должно сокращаться с понижением температуры приблизительно по убывающей экспоненте. Приведенные на рис. 3 экспериментальные данные демонстрируют весьма похожую закономерность.

Несколько слов о физике искусственного засева холодных облаков льдообразующим реагентом. Значительное присутствие А-воды в смешанных и даже в ледяных, по традиционным представлениям, облаках [4] легко объясняет положительный эффект их засева одинаковым действием химического реагента на обе метастабильные фазы воды. В свете всего сказанного представляется, что этот эффект физически обусловлен не умножением концентрации ледяных частиц, конкурирующих в росте между собой, а возрастанием количества одновременно замерзающих капель, возбуждающих микромасштабную турбулентность в облаке со всеми вышеописанными последствиями. Именно этим объясняется быстрое укрупнение ледяных частиц, вызывающее достаточно оперативное увеличение осадков из облака. Следует, однако, заметить, что источником возникновения микромасштабных возмущений может быть не только замерзание капель, но и средства доставки реагента непосредственно в облако (пиропатроны), а также самолет, пролетающий в процессе воздействия внутри облака либо ненамного выше его верхней границы. Во всяком случае, эффект образования осадков из переохлажденного облака при простом пересечении его самолетом был давно замечен и обсужден в литературе [15].

6. Заключение

С замерзанием (кристаллизацией) капель жидкой воды в метастабильном (переохлажденном либо аморфном) состоянии связаны такие кажущиеся парадоксы, как сохранение их сферической формы при различии плотностей смежных фаз и ожидаемый перегрев на фронте кристаллизации выше точки плавления льда. В работе предложена усовершенствованная модель фронтальной кристаллизации, исходящая из того, что образующаяся за фронтом твердая фаза сохраняет не массу, а объем жидкой фазы по причине непрерывного межфазного сцепления посредством водородных связей. Избыточная, по отношению ко льду, доля воды отторгается от фронта в виде несвязанных молекул, выходящих через жидкость в газовую среду. Вся высвобождающаяся энергия фазового перехода передается этим молекулам в форме кинетической энергии. В итоге на фронте и за фронтом кристаллизации сохраняется

исходная температура жидкости, а энергия покидающих жидкость молекул характеризуется их скоростью в десятки метров в секунду.

В анализе физически обоснована модель скрытой энергии замерзания переохлажденной воды в зависимости от температуры, предполагающая обращение указанной энергии в нуль в точке гомогенного замерзания воды (около -39°C).

Для физики облаков важно то, что высокоскоростное истечение пара из замерзающей капли создает вокруг нее очаг микромасштабной турбулентности, резко ускоряющей массообмен охваченных ею частиц с паром за счет перехода к конвективной диффузии пара. Благодаря возрастанию вероятности замерзания капель с увеличением их размеров, процесс их замерзания в развивающемся слоистообразном облаке протекает непрерывно во времени. В поле очаговых возмущений небольшая часть ледяных кристаллов и сопутствующих им капель А-воды испытывает опережающий рост, а их ускоряющееся гравитационное осаждение становится источником необратимых и не затухающих возмущений. Процесс завершается полным испарением капель обычной воды и переходом облака в смешанное по фазе состояние, в котором место жидкой дисперсной фазы занимают капли А-воды. Только развитием микромасштабных возмущений в результате замерзания капель удалось объяснить известное сокращение длительности начальной мелкодисперсной стадии эволюции облаков с понижением их температуры.

Все выводы работы основаны на анализе реальных естественных явлений с использованием элементарных физических понятий. Выработанная версия механизма кристаллизации метастабильной жидкой воды дополнительно удостоверена результатами прежних лабораторных опытов по исследованию водного аморфного конденсата. Дальнейшее углубление и развитие исследований метастабильных состояний воды и эффектов их кристаллизации, опирающихся на лабораторный эксперимент, представляется целесообразной и осуществимой задачей, одинаково актуальной для физики воды и физики облаков. Автор выражает надежду, что изложенное в данной работе поможет в выборе направления экспериментальных поисков.

Список литературы

1. Невзоров А. Н. Экспериментальные основы физической модели льдосодержащих облаков. Деп. во ВНИИГМИ МЦД, No 1037-гм90, 1990, 105 с.
2. Невзоров А. Н. Исследования по физике жидкой фазы в льдосодержащих облаках/ Метеорология и гидрология, 1993, №1, с. 55–68.
3. Nevzorov A. N. Permanence, properties and nature of liquid phase in ice-containing clouds/ 11th Int. Conf. on Clouds and Precipitation. Montreal, Canada, 1992, p. 270–273.
4. Nevzorov A. N. Cloud phase composition and phase evolution as deduced from experimental evidence and physicochemical concepts/13th Int. Conf. on Clouds and Precipitation. Reno, Nevada, USA, 2000, p. 728–731.
5. Вода и водные растворы при температурах ниже 0°C . Под ред. Ф. Франкса. Киев, Наукова думка, 1985, 388 с.

6. Скрипов В. П., Коверда В. П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М., Наука, 1984, 231 с.
7. Зацепина Г. Н. Физические свойства и структура воды. М., Изд-во МГУ, 1987, 172 с.
8. Кабанов А. С. Макроскопическая теория кристаллизации переохлажденных жидкостей и ее метеорологическое приложение. Л., Гидрометеиздат, 1989, 72 с.
9. Pruppacher H. R., Klett J. D. Microphysics of clouds and precipitation. D. Reidel Publ. Co., 1978, 714 p.
10. Мазин И. П., Хргиан А. Х. (ред.). Облака и облачная атмосфера: Справочник. Л., Гидрометеиздат, 1989, 647 с.
11. Боровиков А. М., Гайворонский И. И., Зак Е. Г., Костарев В. В., Мазин И. П., Минервин В. Е., Хргиан А. Х., Шметер С. М. Физика облаков. Под ред. А. Х. Хргиана. Л., Гидрометеиздат, 1961, 460 с.
12. Невзоров А. Н., Шугаев В. Ф. Наблюдения ранней стадии эволюции ледяной фазы в переохлажденных облаках/ Метеорология и гидрология, 1992, №1, с. 84–92.
13. Невзоров А. Н., Шугаев В. Ф. Экспериментальные исследования фазо-дисперсного строения облаков слоистых форм при отрицательных температурах/ Метеорология и гидрология, 1992, №8, с. 52–65.
14. Fletcher N. H. The physics of rainclouds. Cambridge Univ. Press, 1962, 368 pp.
15. Vali G., Kelly R. D., Serrano F. A test of ice crystal production by aircraft/ 10th Int. Cloud Physics Conf., Bad Homburg, FRG, 1988, v. 1, 52–54/