

## О ВНУТРЕННЕМ МЕХАНИЗМЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ЖИДКОЙ ВОДЫ И ОБ ЕГО ЭФФЕКТАХ, ВЛИЯЮЩИХ НА ВНУТРИОБЛАЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ<sup>1</sup>

© 2006 г. А. Н. Невзоров

Центральная аэрологическая обсерватория 141700 г. Долгопрудный, Московская обл., Первомайская, 3

E-mail: an.nevzorov@mtu-net.ru

Поступила в редакцию 19.04.2005 г., после доработки 12.10.2005 г.

Рассмотрены особенности внутреннего механизма замерзания (кристаллизации) как обычной переохлажденной воды, так и аморфной воды (А-воды), играющей роль промежуточной фазы в конденсационном льдообразовании и также способной к метастабильному существованию в виде облачных капель. Доказывается, что после прохождения фронта кристаллизации ледяная фаза принимает объем жидкой фазы, а избыточная масса воды отторгается от фронта в виде свободных молекул, выходящих через жидкость в газовую среду. С этими же молекулами отводится от фронта высвобождающаяся энергия фазового перехода, благодаря чему образовавшийся лед сохраняет исходную температуру жидкости. Высокоскоростное истечение пара из замерзающей капли создает вокруг нее очаг микромасштабной турбулентности, ускоряющей массообмен облачных частиц с паром. Благодаря возрастанию частоты замерзания капель в облаке с увеличением их размеров, эффекты их замерзания вначале развиваются во времени. В то же время они инициируют такие процессы, которые завершаются полным испарением капель переохлажденной воды и резким укрупнением частиц А-воды и льда, т.е. переходом облака в такое смешанное по фазе состояние, где жидкая дисперсная фаза представлена каплями А-воды. Сокращение длительности начальной (мелкодисперсной) стадии эволюции облаков с понижением их температуры удалось объяснить только развитием микромасштабных возмущений в результате замерзания капель.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В современных представлениях о микрофизических процессах в облаках с температурами ниже 0°C, или холодных облаках (ХО), остается немало неопределенностей и противоречий. Как показано в недавних работах [1–4], большинство из них происходит от недостаточности знаний о физико-химических свойствах воды, связанных с ее структурным полиморфизмом и фазовыми переходами. Исследования в этой области [5, 6] еще не вышли на уровень систематических обобщений, пригодных для широкого использования. Особые трудности вызывают исследования жидких состояний воды, метастабильных в отношении превращения в кристаллический лед. Кроме переохлажденной обычной воды с плотностью 1 г см<sup>-3</sup>, именуемой далее водой-1, такое состояние имеет аморфная вода (А-вода), обладающая плотностью около 2.1 г см<sup>-3</sup> [2]. Последняя образует жидкую дисперсную фазу смешанных облаков, находящуюся в конденсационном равновесии со льдом [2, 3]. Обе жидкие модификации воды зарождаются посредством конденсации и сохраняются в облаках 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 выделяющейся теплотой и пересыщение фоновой влажности над образовавшимися ледяными частицами. Между тем сам процесс замерзания воды сопряжен с явлениями, которые не поддаются объяснению в рамках традиционных представлений [5, 7] и тем самым указывают на наличие еще не известных деталей в механизме замерзания.

В данной работе предлагается физическая модель внутреннего механизма замерзания воды и его эффектов, влияющих на процессы, происходящие в атмосферных облаках. Версия основана на современных знаниях о структуре различных фазовых состояний H<sub>2</sub>O и опирается на классические законы физики и на известные явления. Рассматривается конкретная задача фазовой эволюции ХО, решаемая на основе предлагаемой модели.

### 2. ПАРАДОКСЫ, СВЯЗАННЫЕ С ЗАМЕРЗАНИЕМ ВОДЫ

Обе метастабильные жидкие фазы воды, – вода-1 и А-вода – при замерзании (кристаллизации)

<sup>1</sup> Печатается в порядке обсуждения.

переходят в одну и ту же фазу – лед I с плотностью  $\sim 0.92 \text{ г см}^{-3}$ . В обоих случаях имеет место фазовый переход 1-го рода, как известно [5, 6], предполагающий скачкообразное разделение фазовых пространств по причине отсутствия промежуточных состояний. Процесс замерзания континуального объема воды заключается в том, что поверхность раздела фаз, или фронт кристаллизации распространяется в жидкой среде от зародыша кристаллизации и оставляет позади себя сплошную среду монокристаллического льда. С этим фронтальным механизмом связаны до сих пор не разгаданные парадоксы замерзания метастабильной воды.

Первый парадокс связан с аксиоматическим представлением о сохранении массы замерзающей воды на фронте кристаллизации (наряду с признанием интегрального эффекта испарения) [5]. При этом условии разность плотностей фаз по обе стороны фронта должна приводить к деформации замерзающей частицы, т.е. к искажению первоначальной сферической формы капли вплоть до ее разрушения [8]. В действительности, как засвидетельствовано многочисленными опытами, замерзшие капли воды различных размеров неизменно сохраняют сферическую форму. Для А-воды этот эффект выражен, например, в картине “обзернения” облачных кристаллов осевшими на них и замерзшими каплями [9]. Бытующие предположения о первоначальном образовании ледяной корки на поверхности капли или о складчатой поверхности фронта замерзания [5] не имеют под собой физических оснований и не выдерживают простейшей критики.

Второй парадокс вытекает из того всеобщего представления, что скрытая энергия указанного фазового перехода высвобождается в чисто тепловой форме. Согласно элементарным соображениям, тепловая энергия должна выделяться точно в моменты фазовой перестройки, т.е. непосредственно на фронте образования ледяной фазы. При этом только что образовавшийся лед должен испытать мгновенный прирост температуры

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

где  $c_{pi} \approx 2.0 \text{ Дж г}^{-1} \text{ К}^{-1}$  – удельная теплоемкость льда,  $L_f$  – удельная скрытая теплота замерзания воды. Для воды-I имеем из табличных данных [10]  $L_f = 236 \text{ Дж г}^{-1}$  при  $-40^\circ\text{C}$  и  $L_f = 334 \text{ Дж г}^{-1}$  при  $0^\circ\text{C}$ . Соответствующие значения  $\Delta T_0$  составляют около 120 К и 170 К. Таким образом, в момент своего образования и в течение начального периода температурной релаксации лед должен иметь температуру, намного превышающую точку его плавления и поэтому физически исключаящую возможность его существования.

Расчет для А-воды показывает еще более впечатляющий результат. По экспериментальной оценке [1–3], для нее при  $-30^\circ\text{C}$  теплота испарения  $L_e \approx 550 \text{ Дж г}^{-1}$ , откуда  $L_f = L_i - L_e \approx 2300 \text{ Дж г}^{-1}$ , 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 существующих базовых представлений наводит на мысль о том, что они сами представляют собой не следствия, а исходные свойства механизма фронтальной кристаллизации метастабильной воды, а именно:

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

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

Обоснование физической осуществимости указанных свойств дается 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 пространный решеткой межмолекулярных водородных связей. Структура воды-I 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.

Обратим внимание на то обстоятельство, что с повышением удельной концентрации водородных связей (как при переходе вода-I – кристаллический лед) плотность водного конденсата снижается. А это означает, что водородная связь не сближает, а, напротив, отдаляет друг от друга охваченные ею молекулы по сравнению с колебательными связями, свойственными простым жидкостям.

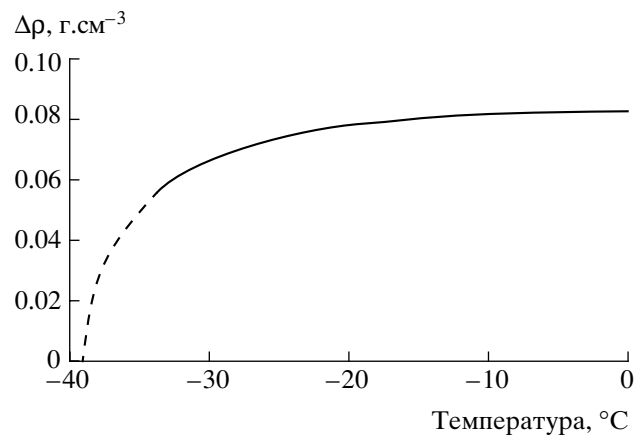
Непрерывное продвижение поверхности раздела фаз в процессе кристаллизации обусловлено последовательным присоединением молекул из жидкости к кристаллической решетке льда. Сохраняющиеся и вновь образующиеся водородные связи служат соединительными звеньями между обеими фазами, обеспечивая их постоянное 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 принимает исходную геометрическую форму и объем жидкой фазы. Снижение массы этого объема в соответствии с меньшей плотностью льда означает уменьшение объемной концентрации молекул (аналога плотности), единственной причиной чего может служить высвобождение на фронте кристаллизации молекул, избыточных по отношению к ледяной структуре и не связанных с нею. Выделяющаяся на фронте энергия передается непосредственно этим 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 преимущественно 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, истечение через жидкость свободных молекул, отторгнутых от фронта кристаллизации, можно уподобить молекулярному потоку от горячей поверхности, контактирующей с жидкостью. 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  $0^\circ\text{C}$ . Это эквивалентно тому, что каплю покидают все отторгнутые от фронта молекулы, не передавая ей, по крайней мере заметной доли своей энергии.

Выделим в жидкой фазе малый объем  $\Delta v$ , содержащий массу  $\Delta v \rho_w$ , где  $\rho_w$  – плотность жидкости. После прохождения фронта кристаллизации часть этой массы, равная  $\Delta v \rho_i$ , где  $\rho_i$  – плотность льда, остается в данном объеме в виде ледяной фазы, а остальная часть, равная  $\Delta v(\rho_w - \rho_i)$ , удаляется с образовавшейся молекулярно-паровой фа-



**Рис. 1.** Зависимость разности плотностей жидкой воды-1 и льда I от температуры. Плотность льда I принята равной  $0.917 \text{ г см}^{-3}$ . Сплошной отрезок построен по данным [5], штриховой – экстраполяция.

зой. 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.

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  $T > -34^\circ\text{C}$ . Продолжение этой кривой в область более низких температур построено на рис. 1 на основании следующих соображений. Снижение плотности воды-1 с понижением температуры происходит вследствие повышения удельной концентрации водородных связей и означает приближение ее структуры к структуре кристаллического льда. При этом повышается вероятность стохастического формирования гомогенных зародышей льда, обладающих нулевым энергетическим порогом нуклеации. При предельной температуре существования воды-1, определенной как температура ее гомогенного замерзания и составляющей около  $-39^\circ\text{C}$  в нормальных условиях [5], ее плотность должна сравняться с плотностью льда, а внутренняя энергия с внутренней энергией льда. Следовательно, при  $-39^\circ\text{C}$  скрытая энергия ее замерзания должна обратиться в нуль.

Последнее обстоятельство не получило отображения в справочных значениях  $L_f(T)$  [10], полученных экспериментально при температурах выше  $-30^\circ\text{C}$ , а в области более низких температур, определенных путем экстраполяции линейной аппроксимации экспериментальных значений. В качестве

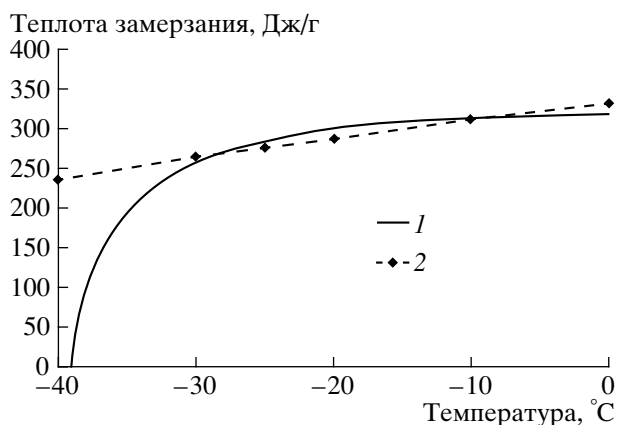


Рис. 2. Концептуальная (1) и справочная (2) модели температурной зависимости удельной скрытой энергии заморозания воды-1.

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  $T > -30^\circ\text{C}$ :

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

где  $L_0 \approx 316 \text{ Дж г}^{-1}$ ,  $\rho_{w0} = 1 \text{ г см}^{-3}$ . Плотность льда  $\rho_i$  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 заморозании, иллюстрируются цифрами таблицы 1.

Что касается А-воды, имеющей плотность  $\rho_A \approx 2.1 \text{ г см}^{-3}$ , то на фронте кристаллизации в пар обращается  $(\rho_A - \rho_i)/\rho_A \approx 56\%$  ее массы. В данном

Свойства переохлажденной воды-1

Температура, $T, ^\circ\text{C}$	Плотность, $\rho_w, \text{ г см}^{-3}$	Скрытая энергия заморозания, $L_f, \text{ Дж г}^{-1}$	Доля, обращаемая в пар при заморозании, $(\rho_w - \rho_i)/\rho_w$
0	1.00	316	0.083
-10	0.999	312	0.082
-20	0.995	297	0.078
-30	0.983	264	0.068
-35	0.967	251	0.052
ок. -39	0.917	0	0

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 аморфной водой, описанные в [5, 6, 12]. В ряде случаев эксперимент обнаружил практическое сохранение объема конденсата после его перехода в лед I, что привело к представлению о “легкой” аморфной воде, близкой по плотности к кристаллическому льду. В других случаях наблюдалось заметное и неоднозначное увеличение объема, давшего повод говорить о “высокоплотной” модификации аморфной воды [12]. Все подобные оценки плотности сильно занижены по сравнению с результатами, полученными другими способами и близкими между собой [1, 2, 13]. Мы считаем, что это занижение является следствием рассмотренной потери части массы метастабильного конденсата при его конденсации, а существенный разброс оценок обусловлен вторичной конденсацией выделившегося пара, эффективность которого зависит от условий эксперимента. Подтверждением эффекта вторичной конденсации может служить существенный, от десятых долей до десятков градусов, разброс в повышении температуры конденсата в процессе его кристаллизации.

Объективно проверить все приведенные здесь версии 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 специально не проводились; однако в отдельных случаях замечено выделение газа неопознанной природы [5], по всем соображениям представляющего собой именно водяной пар.

#### 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

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

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

В процессе заморозания 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 микромасштаб-

ной 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

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

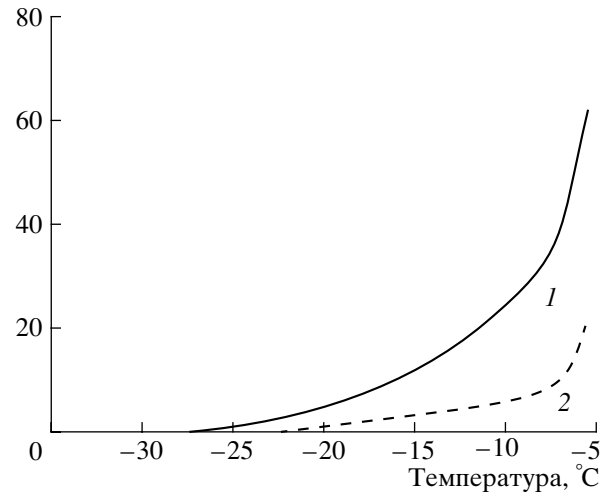
Здесь  $\rho_a$  – плотность воздуха,  $\Delta u_a$  – среднеквадратичная скорость воздушных пульсаций в зоне возмущения. Поскольку скорости турбулентных движений убывают с удалением от капли, то, как следует из (6), определение масштаба зоны возмущения зависит от выбора эффективного значения  $\Delta u_a$ , 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

$$Re_b = \frac{b\Delta u_a}{\mu} > 1, \quad (7)$$

где  $\mu$  – 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 испыты-

Относительная повторяемость, %



**Рис. 3.** Экспериментальная температурная зависимость относительной повторяемости слоистообразных облаков с латентно-смешанной структурой: область 1 – обнаруженной, область 2 – предполагаемой за неопределенностью идентификации. Верхняя кривая передает суммарную повторяемость. По данным [15].

вать прогрессивное ускорение роста, т.е. в спектре размеров частиц быстрее всего удлинится его правое крыло.

По завершении 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 эти 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 [14], обнаружили присутствие мелкодисперсной ледяной фракции с размерами частиц менее 20 мкм в большинстве облаков, традиционно считающихся чисто водяными [14, 15]. Концентрации ледяных частиц в них сравнимы с концентрациями капель и в целом 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 подпада-

лось обнаружению даже более чувствительными средствами СОМК (рис. 3). 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 увлекательность 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 [16]. 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 микромасштабных 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 [16] 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.

Для решения поставленной задачи необходимо рассмотреть ход 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 в зависимости от величины отношения  $a/a_0$ . После некоторых преобразований при  $T_0 = 0^\circ\text{C}$  обобщенное выражение для средней концентрации атмосферных ЯЗ, активных при данной температуре и размерах капель, принимает вид:

$$N_{FN}(T, a) = N_0 (a/a_0)^{1.7} \exp(-0.6T). \quad (9)$$

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 разме-

рам и скорости роста. Тогда частота замерзания капель в единице объема облака составит

$$N'_{FT} = \frac{\partial N_{FN}(T, a) da}{\partial a} \frac{da}{dt} =$$

$$= 1.7 N_0 \frac{a^{0.7}}{a_0^{1.7}} \frac{da}{dt} \exp(-0.6T). \quad (10)$$

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,  $\rho_w$  – плотность воды,  $C_v$  – 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

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

Здесь  $\tau$  – 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  $\rho_a$  – 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

$$D_c = B a^{2.7} \exp(-0.6T), \quad (13)$$

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  $T > -35^\circ\text{C}$  практически не зависящий от температуры.

Как показывает (13), 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 преобладания 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.

Следует отметить, что под действием реактивной отдачи в случае несимметрично истекающего пара замерзающие капли приобретают импульс движения, что может приводить к отклонению из формы от исходной сферичности, к столкновению и слиянию с другими каплями, а также к осаждению на ледяные кристаллы. Очевидно, что эти сопутствующие эффекты должны быть в наибольшей степени выражены в таком облаке, которое содержит крупные капли А-воды. Обнаруженное в [17] разнообразие, иногда причудливость форм некоторой части ледяных частиц – продуктов замерзания таких капель служит наглядным свидетельством протекания в естественном облаке вышеописанных динамических процессов.

Несколько слов о физике искусственной модификации процессов в холодных облаках с помощью их засева 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 формы воды. В свете всего сказанного представляется, что этот эффект физически обусловлен не простым умножением концентрации ледяных частиц, конкурирующих в росте

между собой, а возрастанием количества одновременно замерзающих капель, возбуждающих микро-масштабную турбулентность в облаке со всеми вышеописанными последствиями. Именно этим объясняется быстрое укрупнение ледяных частиц, вызывающее достаточную оперативность искусственного увеличения осадков из облака. Следует, однако, заметить, что источником возникновения микро-масштабных 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 [18].

## 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 ходе анализа физически обоснована модель скрытой энергии замерзания переохлажденной воды в зависимости от температуры, предполагающая обращение указанной энергии в нуль в точке гомогенного замерзания воды (около  $-39^{\circ}\text{C}$ ).

Для физики облаков важно то, что высокоскоростное истечение пара из замерзающей капли создает вокруг нее очаг микро-масштабной 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 уско-

ряющееся гравитационное осаждение становится источником необратимых и незатухающих 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 микро-масштабных 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 известных 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. *Невзорov А.Н.* Экспериментальные основы физической модели льдосодержащих облаков. Деп. во ВНИИГМИ МЦД, № 1037-ГМ90, 1990, 105 с.
2. *Невзорov А.Н.* Исследования по физике жидкой фазы в льдосодержащих облаках // *Метеорология и гидрология*. 1993. № 1. С. 55–68.
3. *Невzorov A.N.* Permanence, properties and nature of liquid phase in ice-containing clouds // 11th Int. Conf. on Clouds and Precipitation. Canada: Montreal, 1992. P. 270–273.
4. *Невzorov 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  $0^{\circ}\text{C}$ .* / Ред. Ф. Франкс. 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., Гидрометеоиздат, 1989. 72 с.
9. *Pruppacher H.R., Klett J.D.* Microphysics of clouds and precipitation. Dardrecht: D. Reidel Publ. Co., 1978. 714 p.



10. Облака и облачная атмосфера: Справочник. / Ред. И.П. Мазин, А.Х. Хргиан. Л.: Гидрометеиздат, 1989. 647 с.
11. Боровиков А.М., Гайворонский И.И., Зак Е.Г. и др. Физика облаков. / Ред. А. Х. Хргиан. Л.: Гидрометеиздат, 1961. 460 с.
12. Angell C.A. Amorphous water // Annu. Rev. Phys. Chem., 2004. V.55. P. 559–583.
13. Delsemme A.H., Wenger A. Superdense water ice // Science. 1970. V. 167. P. 44–45.
14. Невзоров А.Н., Шугаев В.Ф. Наблюдения ранней стадии эволюции ледяной фазы в переохлажденных облаках // Метеорология и гидрология. 1992. № 1. С. 84–92.
15. Невзоров А.Н., Шугаев В.Ф. Экспериментальные исследования фазово-дисперсного строения облаков слоистых форм при отрицательных температурах // Метеорология и гидрология. 1992. № 8. С. 52–65.
16. Fletcher N.H. The physics of rainclouds. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1962. 368 p.
17. Korolev A.V., Bailey M.P., Hallett J., Isaac G.A. Laboratory and in situ observation of deposition growth of frozen drops // J. Appl. Meteor. 2004. V. 43. P. 612–622.
18. 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. P. 52–54.

@@@@@