

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
(РГГМУ)

УДК [53.072+538.975+544.35]

Садыкова Алися Фаилевна
БАКАЛАВРСКАЯ
КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
Экспериментальное исследование
кристаллизации переохлажденных капель
водных растворов

Направление 510900 – гидрометеорология

Научный руководитель
канд. физ.-мат. наук, доцент

В.В. Чукин

Санкт-Петербург 2013

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Введение	3
1 Гетерогенное и гомогенное образование ледяных частиц	5
1.1 Гетерогенное образование ледяных частиц	5
1.2 Гомогенное образование ледяных частиц	13
1.3 Макроскопическая теория кристаллизации переохлажденных жидкостей А. С. Кабанова	16
1.4 Теория Хворостьянова и Курра	20
1.5 Теория гетерогенной кристаллизации Чукина - Платоновой	21
1.6 Опыты проведенные разными учеными	22
2 Экспериментальная установка для исследования гетерогенной кристаллизации переохлажденных капель водных растворов	30
2.1 Описание программы ImageJ	30
3 Методика определения скорости гетерогенного ядрообразования	36
Заключение	48
Список использованных источников	50

ВВЕДЕНИЕ

Многие атмосферные явления связаны с водой, которая может находиться в трех фазовых состояниях: газообразное, жидкое и твердое. Облака состоят из капель воды и кристаллов льда. Большое количество исследований направлено на изучение процессов образования облачных капель, конденсации, выпадению осадков, атмосферным движениям, которые возникают в облаках, возникновению и росту ледяных кристаллов. Кристаллы в облаках играют важную роль. Так, например, замерзание облачных капель приводит к выделению тепла, а теплота влияет на движение облачных масс воздуха. В данной работе рассматривается механизм возникновения ледяных кристаллов в облаках в результате замерзания переохлажденных капель воды.

Ледяные кристаллы возникают двумя способами: гомогенным и гетерогенным способом. Рассматривая ядра замерзания и их содержание в различных лабораторных установках трудно сказать, что стенки сосудов не будут влиять на результатов экспериментов. На разных высотах в атмосфере сделано очень мало измерений, поэтому невозможно точно определить количество ледяных ядер в свободной атмосфере, а так же утверждать, что в атмосфере существуют такие же условия как и в лабораториях. Концентрация ледяных ядер, появляющихся в облаке, может не соответствовать количеству этих же ядер в чистом воздухе [5].

В облаках кристаллы могут также появляться в результате дробления крупных кристаллов и лопания замерзающих капель, тем самым создавая новые ядра кристаллизации. Содержание ледяных ядер зависит от географических, метеорологических факторов, а так же от содержания аэрозолей в воздухе. Такой способ можно отнести к гетерогенному ядрообразованию. Нас окружают тысячи различных частиц и их влияние очень значимо для нашей планеты, кроме того в результате деятельности

человека в атмосферу попадают новые примеси которых в атмосфере нет, их влияние тоже необходимо учитывать.

Облака так же оказывают большое влияние на тепловой баланс земной поверхности. А точнее они влияют на альбедо планеты: чем меньше облаков, тем меньше альбедо. Кроме того альбедо зависит от соотношения концентрации капель и кристаллов на верхней границе облаков.

Такие опасные явления как гроза, ливни, туманы, засухи, обледенения наносят урон всему человечеству, поэтому люди стремятся не только их спрогнозировать, но и предотвратить. С помощью искусственной кристаллизации капель реагентами возможно добиться выпадения осадков и разрушения облаков.

Целью работы является изучение процесса образования ледяных кристаллов в результате замерзания переохлажденных капель воды. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- осуществить обзор научных источников по кристаллизации переохлажденных капель водных растворов;
- получить навыки работы с экспериментальной установкой, предназначенной для исследования процесса кристаллизации капель;
- обработать полученный экспериментальный материал;
- проанализировать и обобщить полученные результаты.

В первой главе рассматривается процесс образования гомогенной и гетерогенной кристаллизации, в частности макроскопическая теория кристаллизации переохлажденных водных растворов А.С.Кабанова.

Во второй главе приводится описание экспериментальной установки, которая предназначена для изучения кристаллизации капель водных растворов, в условиях приближенных к атмосферным. Также представлено описание программы ImageJ.

В третьей главе представлены результаты проведенных экспериментов и анализ экспериментальных данных.

1 Гетерогенное и гомогенное образование ледяных частиц.

1.1 Гетерогенное образование ледяных частиц

Самолетные наблюдения указывают, что ледяные кристаллы редко обнаруживаются в переохлажденных облаках, пока температура верхней границы не станет ниже $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$. Это же значение $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ является наивысшей температурой, при которой введение незначительных количеств частиц почвы или минеральной пыли создает достаточное для визуального наблюдения количество ледяных кристаллов в лабораторном облаке. Это также позволяет предполагать, что наиболее эффективные льдообразующие ядра в атмосфере могут быть нерастворимыми частицами, приносимыми с земной поверхности. В таком случае они будут сравнительно немногочисленными над морем, в верхних слоях атмосферы, а также над верхними границами туманов (дымки) и выше инверсий. При температуре ниже $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ облака состоят из переохлажденных водных капель или из смешанных водных капель и ледяных кристаллов. Это говорит о гетерогенном характере образования ледяных частиц [2].

Однако не все аэрозольные частицы являются активными ядрами образования ледяных кристаллов. Концентрация активных ядер увеличивается при понижении температуры в соответствии с зависимостью:

$$N = N_0 \exp(\beta \Delta T) , \quad (1.1)$$

$$\beta = 0.6\text{ K}^{-1}.$$

Льдообразующая активность (порог кристаллизации) — максимальная температура при которой процесс кристаллизации идет с заметной скоростью. Активность и порог активности зависит от физико химических

свойств реагента, от температуры и влажности облака [4].

Льдообразующая активность всех веществ имеет две пороговые температуры, более высокая температура соответствует пересыщению паров воды относительно водной поверхности, а другая — относительно льда [2].

Гетерогенное образование льда может осуществляться разными способами:

- 1) сублимацией (сублимация — образование кристаллов, переход водяного пара в твердое состояние [1]) молекул водяного пара на твердой частице с образованием ледяного зародыша;
- 2) конденсацией (конденсация — переход воды из газообразного в жидкое состояние [1]), когда воздух достигает насыщения, в атмосфере при понижении температуры. Если точка росы лежит значительно ниже нуля, то первоначально возникают зародыши на которых растут переохлажденные капельки; но затем эти капельки замерзают, и на них происходит развитие ледяных кристаллов водяного пара на ядре с последующим замерзанием;
- 3) нуклеацией при иммерсионном замерзании, когда активное ядро полностью погружено в каплю;
- 4) контактной нуклеацией при столкновении переохлажденной капли с ядром [2].

Гетерогенное образование ледяных зародышей на поверхности частиц может происходить как за счет перехода водяного пара в лед, так и перехода пара в воду, а потом в лед. Частицы реагента сталкиваясь с каплями воды проявляют кристаллизующие свойства в процессе перехода вода → лед, при условии быстрого обволакивания частиц реагента водой [4].

Существовало такое предположение, что образование ледяных кристаллов происходит путем сублимации пара на твердых инородных частицах. Термин «ядро сублимации» ввел Венгер. Он высказал мысль о том, что определенные макроскопические частицы будут заставлять

кристаллизироваться водяной пар, насыщенный над поверхностью льда подобно конденсации. Бергером было предложено, что кристаллы возникают самопроизвольно. Эксперименты с камерой Вильсона показали, что многие ядра не способны образовывать ледяные кристаллы когда воздух насыщен относительно льда. Ледяные кристаллы редко образуются без вмешательства жидкой фазы, а замерзание начинается с твердого нерастворимого ядра. Ледяные кристаллы будут появляться скорее в результате замерзания переохлажденной воды, чем пара (сублимации), так как поверхностная энергия на границе между твердой частицей и паром больше, чем у поверхности раздела твердая частица — вода. Эксперименты не смогли доказать существование ядер сублимации.

Если аэрозольная частица окружена влажным воздухом, то происходит адсорбция молекул воды из окружающего воздуха. Образуются участки воды, которые растут при высоком давлении пара и превращаются в многослойные структуры. Чем больше эти структуры, тем выше зародышеобразующая способность частицы. И эта вода превращается в лед, если среда насыщена относительно воды и температура среды выше критической [2].

Контакт частиц реагента и облачных капель зависит от размеров и концентрации частиц реагента и облачных капель. Частицы сами очень редко сталкиваются с каплями. Для того чтобы увеличилась частота их столкновений с каплями нужно, чтобы частицы реагента «оледенели» и укрупнились в среде переохлажденных капель. Для каждого вещества характерна своя температура льдообразования, которая определяется химической и кристаллографической природой льдообразующих частиц, а также наличием активных центров на их поверхности.

Рассмотрим активность реагентов после образования ледяных кристаллов. Будут ли они дальше расти или испаряться, зависит от их размеров, от дефицита влажности в облаке по отношению к ним, то есть от температуры переохлажденного облака:

$$r_n = \frac{2\sigma_{вл} m_в}{\rho_в r T \ln S} , \quad (1.2)$$

где, m – относительная влажность воздуха.

Эта формула для размера ледяного зародыша в переохлажденном облаке, который не испаряется и не растет (формула для равновесного ледяного кристалла в переохлажденном облаке). При температуре равной 0 °С, только крупные частицы гетерофазны в облаке [4].

Для повышения активности реагента используют: облучение в области коротковолнового участка электромагнитного спектра, бомбардировка элементарными атомными частицами, обработка высокочастотной искрой [4]. Благодаря этому деформируется кристаллическая решетка реагента, и туда встраиваются молекулы воды, образуя льдоподобные зародыши.

Скорость гетерогенного образования льда определяется энергией, которая необходима для образования ледяного зародыша размером больше критического. Однако эта энергия будет снижаться так как частица будет способствовать предоставлению устойчивой поверхности, на которой может расти зародыш. Следовательно для сублимационного образования ледяных частиц необходимо условие водонерастворимости твердого ядра. При льдообразовании необходимо, чтобы свободная энергия, связанная с границей раздела между частицей и льдом, была малой. Для этого нужно, чтобы поверхность зародыша была похожа на решетку льда (геометрическое, химическое сходство). Большое кристаллографическое различие будет приводить к возникновению на границе раздела фаз дислокаций, что будет повышать удельную поверхностную энергию (σ_i) [2].

Скорость льдообразования (J) по Флетчеру на сферическом ядре (также могут образовываться кубические кристаллические зародыши), зависит не только от температуры, формы зародыша, но и от удельной

поверхностной энергии:

$$J = J_0 r_s^2 \exp\left[\frac{-\Delta \Phi_3 f_1(m, x)}{(kT)}\right], \quad (1.3)$$

$$J_0 = 10^{30} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}.$$

Когда температура становится равной нулю градусов Цельсия активность всех реагентов резко уменьшается так как при этом увеличивается гетерофазный размер ледяных кристаллов в переохлажденном облаке.

Льдообразующие реагенты подбирают так, чтобы это вещество было максимально похоже на ледяную частицу, то есть синтезируют кристаллическую решетку. Таким веществом, например, является йодистое серебро, поскольку ионы серебра и йодида расположены аналогично кислороду и водороду в ледяной решетке [4].

Рассматривая переохлажденные облака в атмосфере, в которых часто недостаточно эффективных ядер для образования ледяных кристаллов, ученые стали искать вещества, которые можно было бы ввести в облако и, таким образом, создать эффективные длительно существующие ледяные ядра. Путем введения искусственных ядер можно вызвать дожди.

В ноябре 1946 года Воннегат открыл высокоэффективное вещество, которое может являться ядром — это йодистое серебро. Раствор йодистого серебра в горячем пламени в ацетоне можно обратить в пар, таким образом из 1 г йодистого серебра может образоваться 10^{16} маленьких кристалликов. Наивысшая температура, при которой наблюдавшиеся ядра йодистого серебра производили ледяные кристаллы в переохлажденном облаке была равна -3 °С. Помимо йодистого серебра рассматривались такие вещества как: ядра хлористого натрия, нитрата натрия, йодистого цезия, ядра платинового стержня нагретая до красноты. Эти вещества действовали как ядра конденсации, но производили кристаллы только при температуре ниже -41 °С (Фурнье д'Альб). Вещества $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Na}(\text{OH})$ и CaCO_3

действовали как ядра замерзания в водных облаках при температурах ниже -26°C (Рейнольдс).

Г.Эдвардс и Л.Ивенс провели эксперимент и предложили, что образование льда в переохлажденной воде зависит от характера развития участков участков мономолекулярного слоя воды на твердой поверхности частиц. Если поверхность частицы имеет сродство к воде, и при условии кристаллографического подобия, твердая поверхность способна постепенно преобразовывать беспорядочный мономолекулярный слой в кристаллографическое льдоподобное состояние. Это состояние стабилизируется преимущественно боковыми водородными связями и закрепляются на поверхности ее активными центрами. Молекулярная модель образования льда на поверхности с использованием представлений о кластерах была разработана Р.Пламмером, Б.Хейлом и другими исследователями. Молекулы воды связываются водородными связями, а внутренние свойства молекул влияют на образование кластеров. Кластеры не взаимодействуют между собой и ведут себя как идеальный газ. Энергия которая формирует кластеры увеличивается с уменьшением температуры. Эффективность льдообразования определяется возможностями возникновения кластеров в первом адсорбированном слое благодаря определенному расположению центров адсорбции. Если теплота адсорбции отдельной изолированной молекулы примерно равна энергии отдельной водородной связи, то вокруг первой адсорбированной молекулы образуется кластер из пяти молекул имеющий льдоподобную структуру. Молекулы воды прежде чем адсорбироваться должны быть ориентированны определенным образом к адсорбированной пленке иначе замедлится рост кластеров [2].

А.Цеттльмойер считал, что для активного льдообразования необходимо, чтобы теплота адсорбции была меньше теплоты конденсации, а также наличие парных соседствующих гидроксильных групп. По Р.Пальмеру основную роль в образовании кластера на поверхности или роста кристалла

льда играет поверхностная диффузия.

В процессе льдообразования играет роль электрическая природа поверхности частицы. Совокупность узлов атомной решетки, в которой приблизительно равные количества положительных и отрицательно заряженных частиц, благоприятны для льдообразования благодаря этому диполи воды будут иметь произвольную ориентацию. А также влияет разная поляризуемость ионов подложки, благодаря которой на поверхности образуется двойной электрический слой, что сказывается на характере взаимодействия молекул воды с подложкой, а следовательно, на величине поверхностной энергии подложки и условиях ее смачивания. Попадая в поверхностный слой, отделившиеся от кристалла ионы понижают энергию поверхностного натяжения, чем способствует замерзанию капли [2].

Влияние примесей на эффективность льдообразования зависит от концентрации и типа примесей. Известно, что ионы вследствие их размеров и сильного радиального электрического поля могут разрушать структуру воды вне адсорбционного слоя путем разрыва водородных связей и образования гидратных оболочек, препятствуя этим образованию льда. Вместе с тем примеси в решетке подложки могут улучшать кристаллографическое соответствие ее решетке льда, одновременно повышая эффективность льдообразования. Некоторые примеси способствуют возникновению активных центров, в частности в результате реакции на поверхности субстрата. Активные центры образуются также при загрязнении подложки молекулами поверхностно-активных веществ, а также гидрофобной поверхности гидрофильными примесями.

При обработке кристаллов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ зародыши могут образовываться даже при положительных температурах. При диспергировании в высокоскоростной струе пересыщенного водяного пара так же приводит к усилению активности некоторых реагентов. Когда давление внешней среды понижается увеличивается пересыщение водяного

пара в высокоскоростном аэрозольно-паровом потоке. Это приводит к резкому увеличению $J(T)$ и происходит гомогенная конденсация водяного пара.

При исследовании воды и ее фазовых переходов на поверхности реагента и структуры пограничных слоев применяются рентгеновские лучи, нейтронное облучение, используется инфракрасная спектроскопия, явления ядерного магнитного и электронного парамагнитного резонансов [4]. Рентгеновский анализ позволяет определить содержание кристаллизующих реагентов во льде или в воде по интенсивности спектральных линий на рентгенограмме. При использовании ИК-спектроскопии рассматривают различные факторы, которые влияют на воду в зависимости от его фазового состояния, так как полосы поглощения в ИК-области деформируются и смещаются в ту или иную сторону по шкале частот.

Используют клатраты в качестве кристаллизующих реагентов. Газовые клатраты могут служить в качестве кристаллизующего реагента для переохлажденных облаков и туманов даже при температуре $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Здесь клатраты образуют газовые гидраты (это вода в кристаллическом состоянии, вместо пустот в решетке включены молекулы газа). По виду он похож на рыхлый лед или снег. При одной и той же температуре давление насыщенного водяного пара над чистой водой больше, чем над клатратом, но при этом кристаллическая структура клатрата устойчивее как при отрицательных температурах, так и при близких к $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Если использовать клатратообразователь, то кристаллическая решетка в переохлажденной воде будет образовываться при более высоких температурах, чем естественная кристаллизация. Клатраты образуются интенсивнее при высоком давлении паров клатратообразователя при некоторой температуре. При меньшем давлении клатрат диссоциирует (пропан C_3H_8 и хлористый метил CH_3Cl). При обычных давлениях и положительной температуре устойчивы такие клатраты, которые образуют кристаллогидраты, такие как: некоторые соли

алкил аммония, сульфония, фосфония. Можно тем самым регулировать скорость кристаллизации облака или тумана управляя концентрациями клатратообразователя и третьего компонента в аэрозольных частицах. Для воздействия на облако также можно использовать цеолиты (каркасная решетка, построена из алюмокремнекислородных тетраэдров, внутри располагаются щелочные и щелочно-земельные катионы и адсорбируемые молекулы воды). Цеолитовые порошки могут служить ядрами кристаллизации. Вода кристаллизуется и при температуре близкой к 0 °С сохраняется в твердом состоянии. Также полимерные цепи, в которые вторгается вода, могут быть рассмотрены как реагенты, которые похожи на кристаллизационные процессы. При разрушении кристаллической решетки некоторых солей отдельные молекулы уносятся в окружающее пространство и некоторое время являются активными ядрами.

1.2. Гомогенное образование ледяных частиц

Гомогенная (спонтанная) конденсация — термодинамический необратимый процесс, который обеспечивает гомогенное образование (водяных или ледяных) частиц при быстром охлаждении водяного пара в облаке или тумане [4]. Конденсация играет важную роль в образовании облаков, а облака в свою очередь и туманы, снижают видимость и могут оказывать существенное влияние на температуру вблизи земной поверхности [8].

Исследования Кульера в 1875 году и Айткена в 1880 году показали, что для образования облака путем адиабатического расширения влажного воздуха необходимо наличие частиц пыли. Если же воздух не содержит пыли, то образование облаков начинается только при очень сильном расширении. Опыты Вильсона показали, что возможно образование капель при пересыщении в присутствии ионов, либо спонтанное образование капель, но

при более высоком пересыщении [8].

При введении в облако каких-либо тел с низкой температурой поверхности скорость охлаждения воздуха вблизи них может оказаться достаточной для спонтанной конденсации. Чтобы оценить вероятность образования ледяных частиц вблизи тела нужно чтобы температура облака была больше, чем температура внесенного тела (например шара) $T_R < T_{обл}$.

Напишем максимальную скорость охлаждения воздуха на расстоянии r от центра шара не учитывая тепловой источник:

$$T_{max} = 3 \frac{6}{\pi} \frac{e^{-3}}{2} D \frac{R}{r} \frac{(T_R - T_{обл})}{(r - R)^2} \quad (1.4)$$

Если рассматривать расстояние ближе к шару, то тем больше будет максимальная скорость охлаждения. Однако нужно иметь ввиду, что область спонтанной кристаллизации ограничена пространством. В качестве инициаторов кристаллизации используются испаряющиеся частицы. Например, частицы углекислоты, пропан (температура кипения -42 °С, а при испарении достигает -79 °С). Источник холода можно установить за бортом самолета. Можно оценить вероятность образования ледяных частиц, если знать температуру поверхности, скорость обдува тела потоком воздуха.

Чтобы спонтанно образовались ледяные частицы необходимо охладить водяной пар, находящийся в состоянии насыщения в облаке с достаточно большой скоростью до температуры ниже -30 °С. Когда водяной пар имеет высокую температуру насыщения и охлаждения до температуры облака, вводится насыщенный по отношению к нему водяной пар и получается, что температура облака равна температуре конденсации t_k . При условиях $t_{обл} = t_k$ будет большая вероятность образования ледяных частиц ($J_{л} = 10^{31} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$). Значит, что при быстром охлаждении водяного пара в облаке от положительных температур насыщения до отрицательных температур облака

происходит интенсивное спонтанное образования ледяных частиц в результате прямого перехода в лед.

Был проведен эксперимент, при котором в переохлажденном воздухе возникали ледяные кристаллы при прохождении через него холодного тела (использовали шарик ртути, точка плавления $-38,9$ °C). И при таких условиях Шефер указал критическую температуру порядка $-38,9$ °C. При таком соприкосновении слой воздуха быстро охлаждался от -10 до -39 °C.

Если мельчайшие капельки не содержат инородных ядер, то зародыши ледяной фазы могут образоваться только при случайной группировке молекул воды, соответствующей структуре льда. Такая группировка молекул образовывается при изменении температуры. Чем ниже температура, тем больше частота их образования. Когда они превосходят критический размер, то начинают расти и образуют ядра на которых развивается фаза льда. Это и есть спонтанное ядрообразование.

В вызывании осадков спонтанное ядрообразование играет маловероятную роль потому что кристаллы будут образовываться при температуре ниже -30 °C, а осадки начинают выпадать раньше того времени когда верхняя граница облака достигнет столь низкой температуры, поэтому учитывается роль инородных частиц. Дождь вызванный процессом кристаллизации выпадает из облаков при верхних предельных температурах -15 °C, но при таких температурах ледяных ядер в воздухе не больше 0.1л^{-1} , а чтобы дождь вызванный процессом кристаллизации происходил концентрация ядер должна быть около 30л^{-1} .

Скорость гомогенного фазового перехода вода-лед [7] :

$$J_{\text{вл}} = \frac{kT}{h} \frac{\rho_{\text{в}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} \exp\left(\frac{-(L_{\text{вл}} + \Delta G_{\text{max}})}{kT}\right) \quad (1.5)$$

где $J_{\text{вл}}$ – скорость гомогенного фазового перехода вода-лед, $\text{м}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$;
 k – постоянная Больцмана, Дж/К;

T – температура, К;
 h – постоянная Планка, Дж/с;
 ρ_v – плотность воды, кг/м³;
 m_{H_2O} – масса молекул воды, кг;
 $L_{вл}$ – теплота фазового перехода вода-лед, Дж;
 ΔG_{max} – максимальная работа образования ядра кристалла льда, Дж
 Критический радиус ядра кристалла льда, образовавшегося из воды:

$$\Delta G_{вл} = -L_{вл} \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) \frac{4}{3} \pi \frac{\rho_l}{m_{H_2O}} r^3 + 4 \pi \sigma_{вл} r^2 + \frac{q^2}{8 \pi \epsilon_0 r} \left(\frac{1}{\epsilon_l} - \frac{1}{\epsilon_0}\right) \quad (1.6)$$

где, $\Delta G_{вл}$ – работа образования ядра кристалла льда из воды, Дж;
 $L_{вл}$ – теплота фазового перехода вода-лед, Дж;
 T_0 – температура плавления льда, равная 273,16 К;
 T – температура, К;
 ρ_l – плотность льда, кг/м³;
 m_{H_2O} – масса молекул воды, равная $2,99152 \cdot 10^{-26}$ кг;
 r – радиус кристалла льда, м;
 $\sigma_{вл}$ – поверхностная энергия на границе пар-лед, Дж/м²;
 q – заряд кристалла, Кл;
 ϵ_l – относительная диэлектрическая проницаемость атмосферы;
 ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, равная $8,85418782 \cdot 10^{-12}$ Ф/м

1.3 Макроскопическая теория кристаллизации переохлажденных жидкостей А.С.Кабанова

Макроскопическое приближение кристаллизации переохлажденных капель можно описать благодаря тому, что эти капли в атмосфере достигают значения близких к максимальной величине $J_k(T)$. Где $J_k(T)$ — зависимость скорости гомогенного образования числа твердых зародышей в единицу объема от функции температуры. Максимальное значение $J_k(T)$ в переохлажденной воде наблюдается приблизительно при 190 К. Рассмотрим на основе макроскопического подхода кинетическую теорию фазовых превращений жидкость-кристалл. Главной задачей является выяснить

возможность кристаллизацию сернокислотного аэрозоля в стратосфере. Раннее кристаллизация рассматривали как самодиффузию молекул в жидкости, но А.С.Кабанов связал появление и рост макроскопических зародышей твердой фазы. Это позволило установить области определения вытекающих из точного уравнения в конечно-разностной форме для функции распределения $n_v(t)$ (v - число молекул в частице) частиц твердой фазы в переохлажденной жидкости соответственно уравнение эволюции $n_v(t)$. И выражение для потока J_k твердых частиц через критический размер в дифференциальной форме. Если жидкость чистая, без различных примесей, то в ней образуются зародыши размером, большим некоторого критического. Зародыши начинают расти при условии, что жидкость остается в переохлажденном состоянии.

Динамику процесса замерзания можно описать формулой:

$$\frac{\delta n_v}{\delta t} = -(J_{v+1} - J_v) , \quad (1.7)$$

При процессе роста частицы выделяется теплота кристаллизации, это и является условием для роста кристалла. При росте кристалла температура зародыша равна его температуре плавления T_0 . Толщина переходной зоны (от жидкого к кристаллу) для различных кристаллов различна, а для макроскопических частиц она значительно меньше размера частиц. Из уравнений (1.1) и (1.2) при условии $J_v = J_k$:

$$J_k = A_v n_v - B_v \frac{\delta n_v}{\delta v} , \quad (1.8)$$

Запишем это же уравнение: $J_k = \Omega n_{vc}$, где n_{vc} — концентрация кристаллических зародышей в переохлажденной жидкости; Ω — частота перехода через критический размер.

Благодаря этой теории можно описать эволюцию функции распределения $n_v(t)$ для твердых за критических зародышей и определить время t_k , за которое произойдет заполнение кристаллами всей жидкости после возникновения и различных режимах его развития. Если в атмосфере жидкость распределена в виде капель, то их радиусы различны. От радиуса капли зависит время кристаллизации t_k , но оно не совпадает со временем замерзания капель этой жидкости. Для воды R_ϕ и $R_{гр}$ близки друг к другу.

Если $R_\phi(t_k) \ll R \ll R_{sp} = \sqrt{\chi t_k}$, то

$$R_\phi(t_k) = \left(\frac{4\pi}{3} J_k t_k \right)^{-\frac{1}{3}}, \quad (1.9)$$

В каплях радиусом $R_\phi(t_k)$ в процессе их спонтанного замерзания успевают образоваться приблизительно один зародыш. И только время замерзания капель с радиусами, лежащими в интервале $R_\phi \ll R \ll R_{гр}$, будет практически совпадать со временем t_k . Для капель воды с радиусом большим чем $R_{гр}(t_k)$ замерзание этих крупных капель будет начинаться с поверхности т. к. выделяющееся при кристаллизации тепло не будет успевать полностью удаляться из капель. И зародыши которые образуются на периферии будут иметь преимущественный рост. Время замерзания капель на периферии будет близко к значению t_k т. е. будет близким к температуре воздуха. Капли будут замерзать со взрывом. Капли с $R \ll R_\phi(t_k)$ будут находится в переохлажденном состоянии дольше по времени, чем время кристаллизации t_k . Время замерзания совпадает со временем ожидания появления первого зародыша:

$$t_{ож}(R) = \left(\frac{4\pi}{3} J_k R^3 \right)^{-1}, \quad (1.10)$$

Время ожидания больше времени роста появившегося зародыша до размеров капли.

Инородные частицы которые находятся в переохлажденной жидкости могут облегчить образование зародышей твердой фазы т. к. на поверхностях реагентов существуют активные центры кристаллизации. Радиус R твердой частицы связан с числом ν молекул затвердевшей в ней фазы:

$$R = \left(\frac{3V}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \nu^{\frac{1}{3}} (1 + \nu_i \nu^{-1})^{\frac{1}{3}} \quad (1.11)$$

где ν_i - число молекул (центр кристаллизации); M_i - масса центра кристаллизации; m — масса молекулы жидкости; ν — объем, приходящийся на одну молекулу в твердой фазе.

Свойства центров кристаллизации отождествляются со свойствами кристаллов вещества жидкости $\nu = \nu_i$ т. е. $\nu_c^i = \nu_c - \nu_i$.

Роль центров кристаллизации сернокислотного аэрозоля в стратосфере или других жидкостей можно оценить зная $\eta \nu_i$ (распределение центров кристаллизации по числу молекул в них):

$$n_{\nu_i} = c \nu_i^{-m}, \quad (1.12)$$

$$c = 5 \cdot 10^{38} \text{ м}^{-3}, \quad m = 10$$

В стратосфере постоянно присутствует жидкокапельный сернокислотный аэрозоль. Как правило размеры частиц этого аэрозоля меньше или порядка микрона.

Время замерзания капель уменьшается с увеличением концентрацией раствора. В стратосфере температура может понизится до 193 К. Таким

образом капли из 80% раствора кислоты могут переходить в кристаллическое состояние. Концентрация раствора повышается с ростом температуры так как изменяется интенсивность обмена веществом между каплями сернокислотного аэрозоля и окружающей средой [3].

1.4 Теория Хворостьянова и Курра

Хворостьянов и Сашен (1998) и Хворостьянов и Курр (2000, 2004) предложили общую теоретическую базу, которая позволяет описывать фазовые переходы воды в атмосфере. Хворостьяновская теория состоит из двух комплексов: общая теория замерзания воды и таяния водных растворов (это гомогенные и гетерогенные процессы и замерзание поверхности через псевдо-гетерогенные процессы); теория кристаллизации льда для гетерогенного замерзания растворяющихся, смешанных ядер конденсации.

Критический радиус зародышей фазы льда (III) с радиусом R^{III} который формируется внутри капли равен:

$$R_c^{III} = \frac{2\sigma^{(II/III)}}{\left(\frac{L_{1,0}^{(III-II)}}{M_1}\right) \varrho_{1,0}^{(III)} \ln\left(\frac{T_0}{T_e} \left[S^{(I/II)}\right]^{G(T)} \exp[-H_{vfr}]\right)}, \quad (1.13)$$

где, J — это фаза пара, II — фаза жидкости с радиусом капли R^{II} .

Объемная скорость гомогенного замерзания жидкости:

$$J_v = J_{v,0} \exp\left(-\Delta \frac{F_{v,c}}{kT}\right). \quad (1.14)$$

Формула для гетерогенного замерзания, в тех случаях когда фаза зародыша образуется гетерогенно на катализаторах поверхности субстрата (IV) с радиусом $R^{(IV)} = R_N$:

$$J \equiv \left(\frac{kT}{h}\right) f_A^{(e)}(1) \exp\left(\frac{-\Delta F_{act}}{kT}\right) \quad (1.15)$$

где ΔF_{act} — свободная энергия Гельмгольца для активации диффузии молекул из жидкой фазы в твердую.

Твердая частица, которая частично смачивается в собственном расплаве, а замерзание поверхности происходит в отсутствии инородного вещества может быть описана как квазигетерогенное образование ледяного ядра на поверхности капли.

Хворостьянов и Курр вывели и получили отношения для ядрообразования льда: нашли оценку зависимости критического радиуса между энергией и скоростью ядрообразования от температуры и отношения насыщения; разделили температуру пересыщения от зависимости критической энергии и скорости ядрообразования; определили значение критического порога отношения насыщения; определили соотношение критической температуры, точки замерзания и эффективной температуры.

1.5 Теория гетерогенной кристаллизации Чукина-Платоновой

Теория позволяет определить скорость гетерогенного образования ледяных ядер на поверхности субстратов по формуле, аналогичной классическому выражению для расчета скорости образования ледяных ядер в чистой воде, с учетом наличия растворенных веществ:

$$J_{gl}^{het} = J_0^{het} \cdot \exp\left[\frac{-\Delta G_{wi}^{max}}{kT'}\right] \exp\left[\frac{-\Delta G_{act}}{kT'}\right]. \quad (1.16)$$

Множитель J_0^{het} определяется выражением:

$$J_0^{het} = \frac{kT}{h} \left(\frac{\rho_w}{m_w} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (1.17)$$

Энергия, которую необходимо затратить для образования плоских кристаллов льда критического размера r_c на поверхности инородных частиц в капле переохлажденной воды определяется формулой:

$$\Delta G_{wi}^{max} = \pi \cdot r_c^2 \cdot \alpha. \quad (1.18)$$

где α – удельная поверхностная энергия, Дж/м².

Радиус ледяного ядра критического размера, образовавшегося на поверхности инородной частицы, описывается следующим выражением:

$$r_c = \frac{\alpha m_w^{\frac{2}{3}}}{\rho_w^{\frac{2}{3}} L_{wi} \ln \left(\frac{T_0}{T} \right)}. \quad (1.19)$$

Не все субстраты могут служить ядрами кристаллизации, поскольку на скорость процесса замерзания большое влияние оказывает размер субстратов и свойства их поверхности. Свойства поверхности субстратов в теории Чукина-Платоновой описываются с помощью параметра, называемого удельной поверхностной энергией α . Данный параметр является мерой энергетических затрат на образования частиц льда. Наиболее благоприятные условия образования ледяных ядер складываются на поверхностях частиц с низким значением удельной поверхностной энергии.

1.6 Опыты проведенные разными учеными

Турнбул и Фишер вывели выражение для скорости образования ядер в жидкой фазе [5]:

$$J \equiv \frac{nkT}{h} \exp\left(-\frac{U+W_c}{kT}\right) . \quad (1.20)$$

Работа образования ядра:

$$W_c = \frac{1}{3} \sigma_{sl} \omega r_c^2 . \quad (1.21)$$

Интенсивность ядрообразования увеличивается в шесть раз при падении температуры на один градус в области -40 °С. Экспериментально это было подтверждено Мейсоном. При прохождении через переохлажденное облако имевшее температуру -10 °С холодного стержня с температурой -39 °С. При такой температуре появлялись несколько ледяных кристаллов (крупные капельки $r \approx 5$ мкм). При понижении температуры до -40 °С число кристаллов увеличилось в десять раз, а при -42 °С все облака были в ледяных кристаллах. Это указывает на спонтанное замерзание капелек. «Критические» температуры $-38,9$ °С и -41 °С, приводимые в качестве порога для спонтанного появления ледяных кристаллов зависят от объема капельки, времени в течение которого она находится при этой температуре.

При введении определенных (заранее известных) загрязнителей в чистую воду вызывает повышение температуры замерзания, а если рассматривать очищенную воду, то наоборот, ведет к понижению температуры замерзания. Дорсей провел ряд измерений, он считал, что самые эффективные ядрообразователями является более крупные пылинки. Использовал пробы различных объемов. Исследование результатов указывает на то что с увеличением объема пробы точка замерзания возрастает. Смит-Иогансен изучал замерзание воды объемом 1 см^3 на свободной от пыли ацетатцеллюлозной мембране, поддерживаемой охлажденной медной пластинкой. Вода очищалась различными способами. Проведенные опыты

показали, что температура замерзания не зависит от скорости охлаждения. Температура замерзания проб размером 1 см^3 составила $-19,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Пылевидные вещества вводили с целью заставить капли замерзнуть при температуре равной $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Все было безуспешно. Самая высокая температура замерзания пылевидных веществ у сильно измельченного графита, его температура замерзания составила $-6,9 \text{ }^\circ\text{C}$, йодистое серебро $-8,8 \text{ }^\circ\text{C}$. Благодаря опытам проведенным Воннегатом, где капли помещались на отполированную хромированную поверхность покрытую тонкой пленкой полистирола, был сделан вывод, что замерзание - это процесс, который зависит от времени.

В опыте Хеверли капли подвешивались на термопаре небольших размеров или помещались на воощенной бумаге в криостат. Капли диаметром от 400 мкм до 1.1 мм замерзли при температуре $-16 \text{ }^\circ\text{C}$. У Джонсана капли диаметром 1 мм замерзли при $-27 \text{ }^\circ\text{C}$, а капли диаметром 400 мкм при $-33 \text{ }^\circ\text{C}$.

Биг провел исследования, где он избавился от влияние твердых поверхностей. Капли очищенной воды были помещены на раздел между двумя не смешивающимися жидкостями, которые имеют разные плотности и были защищены от загрязнителей переносимых по воздуху. Скорость охлаждения составила 0.5 к/мин . Он также определил частоту замерзания капель диаметром 1 мм . Так же исследовал как на точки замерзания водных капель влияет скорость с которой они охлаждаются. Более мелкие капли диаметром $20\text{-}50 \text{ мкм}$ рассматривали Паунд, Мадонн, Пик, Лафарг. Они установили, что капельки воды находящиеся в воздухе замерзают при $-40,5 \pm 1,5 \text{ }^\circ\text{C}$, если их диаметры меньше 20 мкм .

Благодаря опытам Бигга, Дорша, Хэккера и их заключению о том, что температура замерзания зависит от объема, можно сделать вывод, что замерзание капелек представляет собой статистическое явление. Ядра замерзания в воде подчиняются статистическому распределению вида:

$$n = n_0 e^{T_s} , \quad (1.22)$$

где n — число ядер в единице объема, активных при T_s ниже 0°C .

Когда температура понижается внутренняя структура переохлажденной жидкости становится постепенно похожа на структуру льда. Когда нет инородных поверхностей образование льда происходит благодаря случайной группировке локальной группы молекул воды в структуру, подобную льду. Начало замерзания частицы вызвано превращением молекулы воды в ледяную решетку под влиянием силового поля ее поверхности. Этот молекулярный комплекс сильно связан с поверхностью частицы, но имеет только одну экспонированную поверхность. Она менее уязвима для термической бомбардировки, чем спонтанно образованный комплекс. Он ближе к достижению критического радиуса, что бы начать образование фазы льда.

В зависимости от поля поверхностных сил субстрата, которые будут влиять на молекулы воды для образования ледяной решетки будут ли образовываться или нет устойчивое ядро льда. Если инородная частица будет обладать подходящим силовым полем, то вероятность образования ледяного ядра критического размера увеличится, а размер ядра замерзания влияет на температуру замерзания. Крупная частица будет с большей вероятностью обладать подходящей поверхностью для ядрообразования. Большой объем имеет большую вероятность содержания ядра.

Рау охладил капли до -41°C и поддерживал капли в переохлажденном состоянии до -72°C на хорошо отполированной металлической пластинке. При повышении температуры выше -72°C происходит спонтанное замерзание без помощи ядер, появляется новая кристаллическая структура льда.

Так же некоторые соли влияют на точку замерзания воды. Биг рассматривал NaCl с увеличением концентрации ионов уменьшается

температура замерзания капель. Соль выделяется из охлаждающегося раствора только в том случае если есть инородные ядра. Кристаллы соли из пересыщенного раствора выделялись легче чем кристаллы льда т. к. высокая концентрация молекул соли и ионов препятствовала образованию ледяной решетки молекулами воды. Так же соли могут существовать в атмосфере ниже -40°C . Влияние соли на температуру замерзания капельки оказывается незначительным.

Содержание ледяных ядер изучалось двумя способами: наблюдение за точками замерзания продуктов конденсации, образующихся на охлажденной металлической пластинке и появление кристаллов при различных температурах в переохлажденном облаке, созданных в камерах расширения и камерах смешения.

Пользуясь этим методом Вейкман определил значение температуры и влажности. Металлическую пластинку он охладил до температуры -40°C . По изменению температур воздуха и пластинки определял относительную влажность. В воздухе, насыщенном относительно льда не возникло ни одного кристалла, а когда воздух стал насыщен относительно воды число кристаллов увеличилось. Вейкман решил, что они образовались в результате замерзания жидкой воды, а начало замерзания вызвалось твердыми нерастворимыми частицами.

Рау доказал, что путем повторных замерзаний и таяний переохлаждение можно доводить до все более низких температур; ядра становятся более эффективными для замерзания, если их поверхности мало гигроскопичны.

Камера Вильсона — камера, где конденсат взвешен в воздухе и охлаждается с определенной скоростью до определенной температуры. Финдайзен и Шульц исследовали с помощью камеры Вильсона влияние изменения скорости расширения на значения температуры, при которых появляются ледяные кристаллы. Порог температуры при котором появлялись кристаллы понижался с увеличением скорости расширения с вертикальными скоростями

воздуха от 5 до 22 м/с. Температурный порог активности ядер повышается во время быстрых расширений. При более быстрых расширениях рост таких крупных ядер будет отставать от возрастания пересыщения, капельки станут менее разбавленными и будут замерзать при температурах более низких, чем при медленных расширениях. Когда достигается максимальное пересыщение при быстрых расширениях, то нерастворимые и смешанные ядра становятся активными как ядра конденсации, а в последствии и ядрами замерзания, а мелкие капли исчезнут благодаря осаждению.

Квилонг также исследовал содержание ледяных ядер в наружном воздухе. Его исследования были проведены на горе Юнгфрау и над океаном, в этом опыте при температуре -32°C ядер не было или они отсутствовали. А при температуре $-41,2^{\circ}\text{C}$ появлялось мало ледяных кристаллов. Позднее были проведены опыты в Новой Зеландии в Велилингтоне и наблюдал, что число кристаллов, появляющихся при температуре -32°C , по сравнению с числом кристаллов, появляющихся при -41°C , снижалось с началом морского бриза.

Фурнье д'Альб опроверг утверждение Квилонга, о том что кристаллы образуются на ионах при температуре ниже -41°C благодаря сублимации. Фурнье д'Альб исследовал очищенный воздух при относительных влажностях порядка 112% относительно воды ни капелек, ни кристаллов не образуется даже при температурах ниже -42°C . Фурнье д'Альб и Моссоп показывают, что ядра могут сохраняться после испарения ледяного кристалла и удерживать ледяную оболочку или мелкие ледяные зародыши в углублениях на их поверхностях. Это имеет значение при естественном засева облаков сверху.

Благодаря проведенным наблюдениям с самолетов с помощью камеры Квилонга, позволили установить, что ядра льда становятся активными при температуре -32°C , а в приземном слое воздуха отсутствовали над инверсиями, слоистыми облаками и верхними границами дыма, но при

температуре $-41\text{ }^{\circ}\text{C}$ появлялись кристаллы на всех высотах до 1800 м.

Мейсон считал, что ядра состоят из твердых нерастворимых частиц, или из смешанных ядер, содержащих растворимые и нерастворимые компоненты. Эффективные нерастворимые ядра — частицы почвы или минеральной пыли, то есть частицы, содержащие кремний (глина, песок), часть которых имеет атомы кислорода, собранные в гексагональные решетки в плоских ответвлениях, и атомы кремния в тетраэдральном расположении, окруженные атомами кислорода и обладающие очень сильным притяжением для молекул воды, кажутся весьма эффективными ядрами замерзания. Это пытался доказать Шульц, самые эффективными для образования ледяных ядер оказался свежевынутый морской песок, он оказался активным при температурах от -3 до $-5,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Были обнаружены крупные нерастворимые частицы в центрах снежных кристаллов и в ледяных кристаллах перистых облаков. С помощью электронного микроскопа Куман исследовал ядра 43 кристаллов льда и установил, что 35 из них содержали частицы почвы, остальные содержали частицы угля - 1, гироскопические частицы - 1, микроорганизмы - 2. Содержание некоторой части ядер осталось невыясненным.

Ядра становятся смешанными благодаря тому, что неорганические частицы конечно коагулируются с капельками раствора и частично покрываются гигроскопическими солями, это и есть атмосферные аэрозоли. Эти частицы являются высокоэффективными ядрами конденсации, а кристаллизуются они из-за твердой частицы. Это объясняет то, что ледяные частицы часто образовывались в камере, когда воздух охлаждался до температуры, при которой он оказывался пересыщенным относительно льда, но не был еще насыщенным относительно воды.

В зависимости от объема камеры спонтанное образование ледяных кристаллов возникает при разных температурах. Так в маленьких конденсационных камерах кристаллы появляются при температуре ниже -39

$^{\circ}\text{C}$, а в больших при -33°C .

Финдайзенем было открыто, что крупные ветвистые снежные кристаллы сталкиваются друг с другом и распадаются в результате трения о воздух. Или когда капельки воды замерзают и взрываются, эти осколки тоже являются ядрами (это явление открыл Шеффер). Мелкие осколки могут выступать в качестве новых ядер для роста кристаллов. Это и есть объяснение тому, что слоистые облака могут давать осадки, когда их вершины охлаждаются до температуры -12°C .

Наблюдения, проведенные Хэллитом указывают, что на каждую замерзшую капельку приходится примерно два кристалла. С помощью кинокамеры он описал процесс происхождения кристаллов в пучке. Замерзание происходит внутри капли, кристаллические ответвления пробиваются через жидкость, пока не затронет поверхность. Тогда очень быстро замерзает поверхностный слой. Так как замерзание внутренней части продолжается, то появляющееся в результате расширения вызывает иногда разрыв внешней оболочки. Скорость образования кристаллов с помощью этого механизма в облаках будет зависеть от размера капли, от наличия инородных частиц, скорости их охлаждения.

2 Экспериментальная установка для исследования гетерогенной кристаллизации переохлажденных капель водных растворов

Для целей экспериментального исследования гетерогенного процесса образования ледяных ядер создана экспериментальная установка, которая предназначена для изучения кристаллизации водных растворов, в условиях приближенных к атмосферным. В состав экспериментальной установки входят следующие элементы:

- морозильная камера Frostor F200С;
- цифровой микроскоп DigiMicro 2.0;
- теплая камера, для обогрева цифрового микроскопа;
- оптический микроскоп МСП-1 с цифровой системой регистрации;
- микроконтроллер SunSpot с датчиками температуры;
- персональный компьютер.

Упрощенная схема экспериментальной установки представлена на рисунке 1. Стереоскопический микроскоп МСП-1 предназначен для подготовки исследуемых образцов капель непосредственно в помещении лаборатории. Микроскоп позволяет получать объемное изображение объектов при плавном увеличении от 5х до 80х (объектив панкратический – от 1х до 4х; окуляры - 20х, дополнительная насадка – 2х). Освещение объектов осуществляется падающим светом от кольцевого осветителя. Уровень фокусного расстояния – 8 см. Морозильная камера Frostor F200С имеет объем 230 л и позволяет изменять температуру воздуха в диапазоне от 253 до 268 К (от -20 до -5 °С).

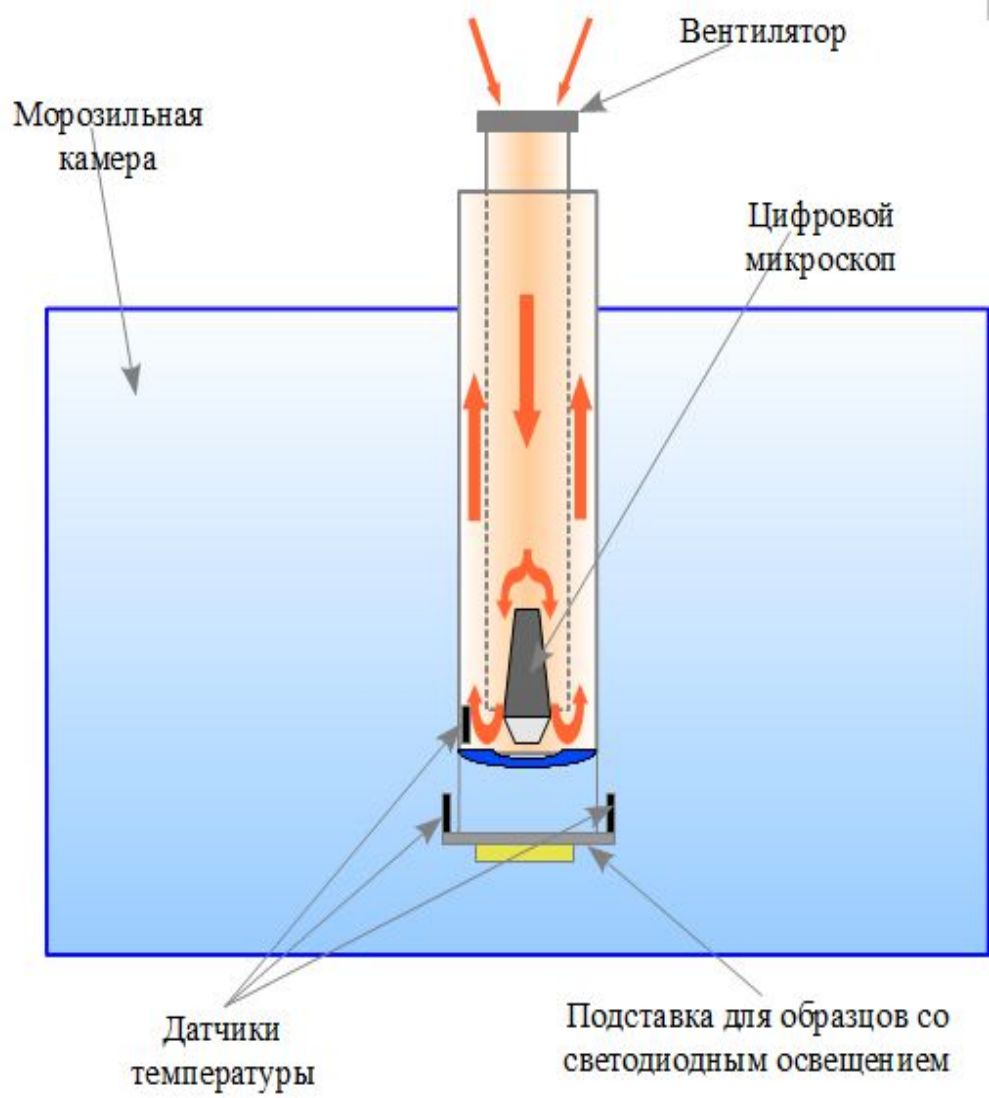


Рисунок 1 – Блок-схема экспериментальной установки



Рисунок 2 – Цифровой микроскоп DigiMicro 2.0

Для цифровой регистрации параметров кристаллизации переохлажденных капель (линейных размеров капель и доли замерзших капель) используется цифровой микроскоп. Диапазон рабочих температур цифрового микроскопа составляет от +5 до +30 °С. Так как температура в морозильной камере значительно ниже, то микроскоп помещен в специальную теплую камеру с подогревом. Эта камера состоит из двух труб, внутренней и наружной. По внутренней трубе при помощи вентилятора принудительно подается теплый воздух из помещения, в котором размещена установка, воздух доходит до микроскопа и возвращается обратно по наружной трубе в помещение (см. рис.1).

Внутри теплой камеры расположен датчик температуры, информация с которого поступает на микроконтроллер SunSpot, который регулирует угловую скорость вращения вентилятора, что изменяет количество воздуха,

подаваемого в теплую камеру и позволяет поддерживать температуру обогрева в заданных пределах, тем самым стабилизируя тепловое влияние, на исследуемые образцы капель, связанное с нагревом стекла, расположенного вблизи образцов. В нижней части теплой камеры располагается цифровой микроскоп и окно, выполненное из оргстекла, отделяющего теплую камеру от морозильной камеры. С наружной стороны теплой камеры (в морозильной камере), на расстоянии 3-4 см от стекла (это значение определяется фокусным расстоянием цифрового микроскопа при заданном увеличении), закреплена подставка, на которой крепятся образцы для изучения процесса кристаллизации переохлажденных капель.

Программное обеспечение персонального компьютера позволяет фиксировать изображения, получаемые цифровым микроскопом, с заданным интервалом времени (1 мин.) и создавать банк изображений на жестком диске компьютера. Программное обеспечение ImageJ позволяет осуществлять определение доли замерзших капель P на основе каждого изображения. В результате каждого эксперимента при $T=const$ получается зависимость $P(\tau)$. В основу определения скорости гетерогенного образования ледяных ядер на основе значений $P(\tau)$ и времени τ от начала эксперимента, положена формула:

$$J^{het} = \frac{-\ln(1-P)}{S\tau} \quad (2.1)$$

где S – суммарная площадь поверхности субстратов в переохлажденной капле. Методика определения скорости гетерогенного образования ледяных ядер заключается в решении системы линейных уравнений методом МНК. Таким образом, проведение серии экспериментов при различных постоянных температурах воздуха позволяет определять зависимость скорости гетерогенного образования ледяных ядер от температуры.

Преимуществом данной установки является высокий уровень автоматизации и простота эксплуатации при сравнительно небольших материальных ресурсах, затраченных на ее изготовление. В тоже время, недостатком установки является невозможность получать температуры ниже 253 К и, следовательно, отсутствие возможности осуществлять исследования по гомогенному образованию ледяных ядер.

ImageJ – это общедоступная, написанная на Java программа для анализа и обработки изображений, разработанная в National Institutes of Health [10]. ImageJ был создан с открытой архитектурой которая обеспечивает расширяемость при помощи плагинов Java, а также записываемых макросов [11]. Пользовательские модули получения, анализа и обработки могут быть написаны с помощью встроенного редактора ImageJ и Java компилятора. Плагины, написанные пользователями делают возможным решение многих задач анализа и обработки изображений, позволяют проводить трехмерную визуализацию в диапазоне от клеток до рентгенологических изображений [12], проводить автоматические сравнения [13] вплоть до создания автоматизированных систем изучения, например, в гематологии [14]. Архитектура плагинов ImageJ и встроенная в программу система разработки делает эту платформу весьма популярной для работы и преподавания анализа и обработки изображений [15, 16].

ImageJ может работать как онлайн апплет, загружаемое приложение. Использование приложения возможно во всех операционных системах, для которых существует Java Virtual Machine версии 1.4 или более поздней: Microsoft Windows, Mac OS, Mac OS X, Linux и Sharp Zaurus PDA. Исходный код ImageJ также находится в свободном доступе [17]. Идеолог и разработчик проекта — Wayne Rasband (Research Services Branch of the National Institute of Mental Health).

ImageJ позволяет отображать, редактировать, анализировать,

обрабатывать, сохранять и печатать 8-битные, 16-битные и 32-битные изображения. Программа может читать многие форматы изображений, такие как TIFF, PNG, GIF, JPEG, BMP, DICOM, FITS, а также raw форматы. ImageJ поддерживает стеки — серии изображений, которые объединены в одном окне, а многопоточные трудоемкие операции могут выполняться на многопроцессорных системах в параллельном режиме. В ImageJ можно вычислять площади, статистические показатели пиксельных значений различных выделенных областей интереса на изображениях, которые выделены вручную или при помощи пороговых функций. Программа может измерять расстояния и углы. Она может создавать гистограммы плотности и рисовать профили линий. ImageJ поддерживает стандартные функции обработки изображений, такие как логические и арифметические операции между изображениями, манипуляции с контрастностью, свертки, Фурье-анализ, повышение резкости, сглаживание, обнаружение границ и медианный фильтр. Программа позволяет производить различные геометрические преобразования, такие как масштабирование, поворот или отражение. Программа поддерживает любое количество одновременно используемых изображений, ограничение связано только с объёмом доступной памяти.

3 Методика определения скорости гетерогенного ядрообразования

В случае наличия в капле инородной частицы (субстрата) ядра кристаллов льда образуются на их поверхности. Если размер образующегося ядра больше критического размера, то они со временем растут, что приводит к замерзанию всей капли. Поскольку ядра образуются на неоднородностях поверхности субстрата, то вероятность образования ядра зависит от площади субстрата. Сутью данной методики является определение скорости ядрообразования, которая зависит только от температуры и типа субстрата.

В основу методики положен принцип постоянства температуры и следующий математический аппарат. Скорость кристаллизации в дифференциальной форме определяется формулой:

$$\frac{dP}{d\tau} = -J_{wi}^{het} S_s (1 - P) . \quad (3.1)$$

В результате интегрирования получаем формулу:

$$P = 1 - \exp\left(-J_{wi}^{het} S_s \tau\right) . \quad (3.2)$$

После преобразования формулы к линейному виду получаем:

$$\ln(1 - P) = -J_{wi}^{het} S_s \tau . \quad (3.3)$$

Для получения удобной для проведения расчетов формы уравнения представим долю замерзших капель в виде отношения:

$$P = \frac{i}{N} ,$$

где i — порядковый номер капли в порядке возрастания значений $(S_s \tau_s)$,

N — число капель. В этом случае уравнение приобретает следующий вид:

$$\ln(N - i) = \ln(N) - J_{wi}^{het} S_s \tau_s . \quad (3.4)$$

Программу ImageJ мы использовали для того, что бы узнать площадь поверхности ядра, в соответствии с формулой :

$$S = 4 \pi r^2 , \quad (3.5)$$

где r — радиус капли и ядра, м.

Что бы рассчитать площадь поверхности по этой формуле, нужно знать радиус ядра. До начала эксперимента мы отобрали кварцевые песчинки и сфотографировали их (смотри рисунок 3-5). Эти фотографии мы загрузили в программу ImageJ.

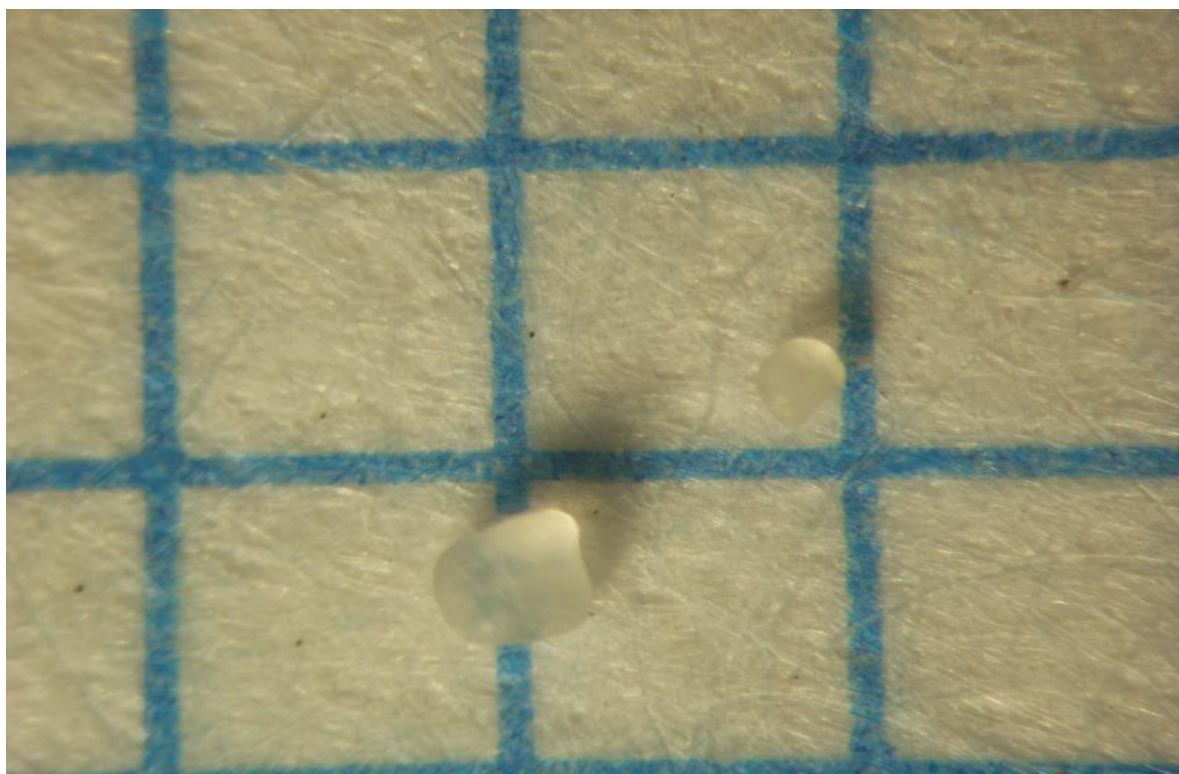


Рисунок 3 — Фотография двух кварцевых песчинок (размер одного квадрата 1 мм)

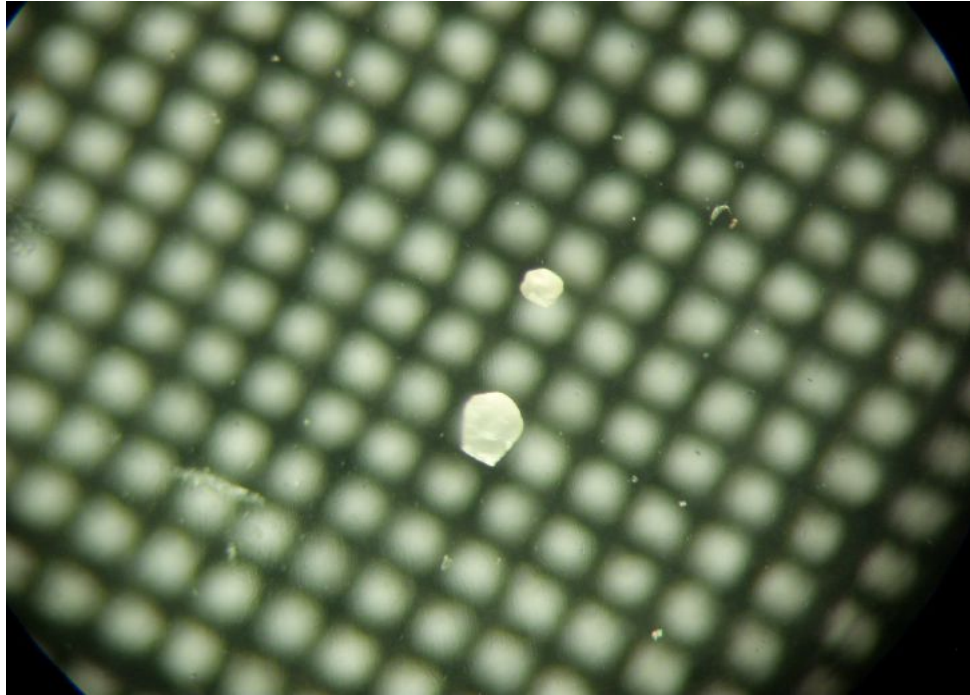


Рисунок 4 – Кварцевые песчинки только на фоне бумаги с клетками размером 0.5 мм

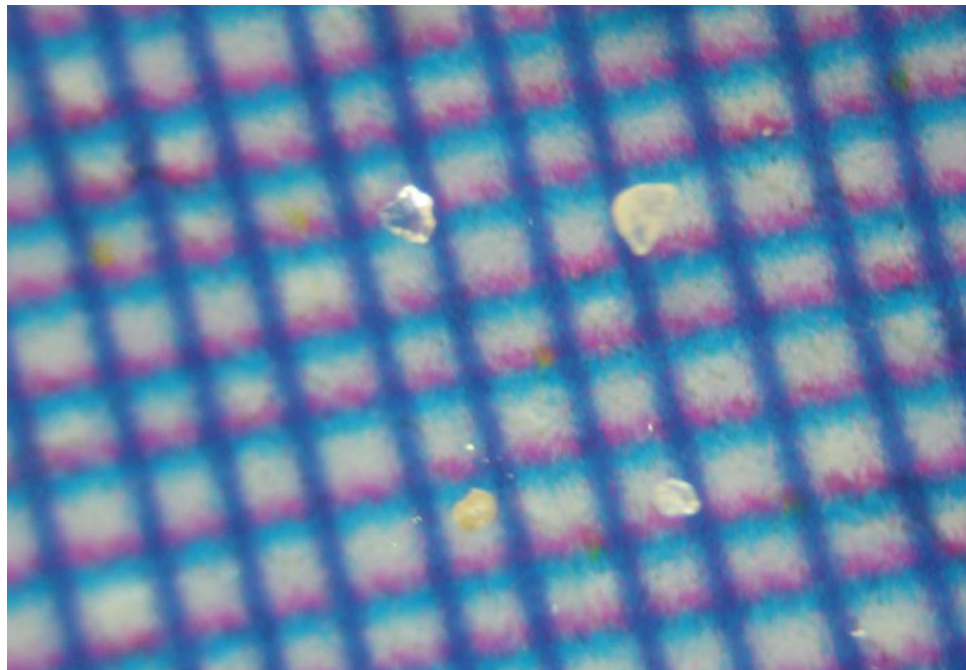


Рисунок 5 — Частицы песка по составу подобного кварцевому песку

$$L = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2} , \quad (3.6)$$

$$d = \frac{L}{1014} \cdot 0,001 , \quad (3.7)$$

где x_1 — конец частицы по оси x , в пикселях;

x_2 — начало частицы по оси x , в пикселях;

y_1 - конец частицы по оси y , в пикселях;

y_2 - начало частицы по оси y , в пикселях.

Программа осуществляет расчет разницы $(x_1 - x_2)$ и $(y_1 - y_2)$. Здесь 1014 – это длина одного миллиметра в пикселях, а 600 это длина 0.5 мм.

Таблица 1 – Размеры большой(1) и маленькой(2) песчинки с рисунка 3

Номер субстрата	Размер, пиксель	
	x	y
1	420	455
2	228	247

Таблица 2 – Размеры большой(1) и маленькой(2) песчинки с рисунка 4

Номер субстрата	Размер, пиксель	
	x	y
1	205.407	252.642
2	120	114.630

Таблица 3 – Размеры четырех песчинок с рисунка 5

Номер субстрата	Размер, пиксель	
	x	y
1	194.330	211.026
2	162.997	252.071
3	139.556	120.150
4	132.544	122.376

Расчеты по формулам (3.5), (3.6) и (3.7) представили в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты расчетов

L, пиксель	D, метры	S, метры	песок	
325,6	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	большой	см. рис.1
165,95	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	маленький	
618,93	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	большой	см. рис.2
335,94	$3,31 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	маленький	
286,87	$4,78 \cdot 10^{-4}$	$6,01 \cdot 10^{-3}$	1	см. рис.3
300,7	$5,01 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	2	
184,15	$3,07 \cdot 10^{-4}$	$3,86 \cdot 10^{-3}$	3	
180,39	$3,01 \cdot 10^{-4}$	$3,78 \cdot 10^{-3}$	4	

Определив площадь каждого субстрата (S_s) и время, через которое начался процесс кристаллизация капли, нашли произведение площади субстрата на время кристаллизации ($S_s \cdot \tau_s$).

Таблица 5 – Площадь субстратов и время начала кристаллизации

S, м	τ , с	$S \cdot \tau$	P
$7,6 \cdot 10^{-3}$	5400	41,04	0,25
$6,8 \cdot 10^{-3}$	63252	430,11	0,5
$6,01 \cdot 10^{-3}$	64800	233,28	0,75
$6,3 \cdot 10^{-3}$	76680	460,8	1

Таблица 6 – Вспомогательная таблица для расчетов

Номер (N - i)	$\ln(N - i)$	Параметр ($S \cdot \tau$)
1	0	38,88
2	0,69	430,11
3	1,1	268,38
4	1,38	198

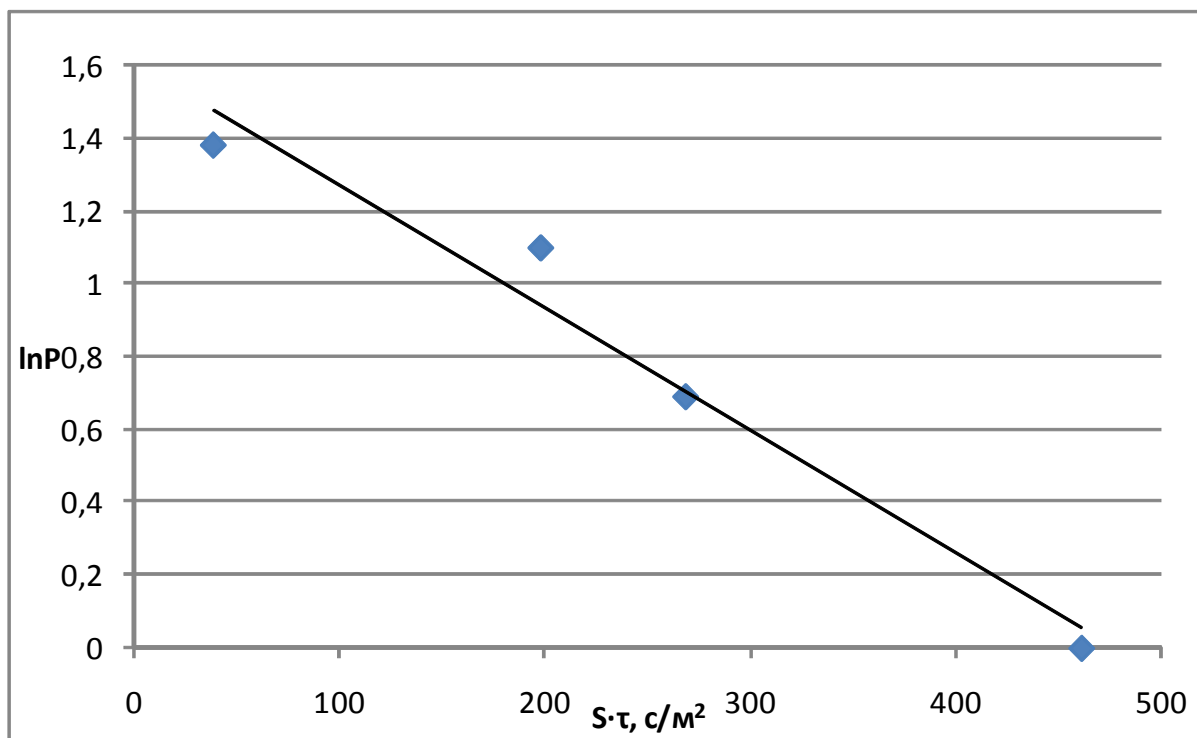


Рисунок 6 – Зависимость для определения скорости гетерогенного ядрообразования

$$J_{wi}^{get} = J_0^{get} \exp \left(\frac{-\Delta G_{max}^{get} - \Delta G_{act}}{k T'} \right), \quad (3.8)$$

$$J_0^{gem} = \left(\frac{kT}{h} \right) \left(\frac{\rho_s}{m_s} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (3.9)$$

$$\Delta G_{max}^{get} = \frac{\pi \alpha^2 m_w^{2/3}}{\rho_w^{2/3} L_{wi} \ln \left(\frac{T_0}{T'} \right)}, \quad (3.10)$$

$$\Delta G_{act} = 3,6 \cdot 10^{-20} - 7,3 \cdot 10^{-22} (T - T_0), \quad (3.11)$$

$$\Delta G_{max}^{get} = -\ln \left(\frac{J_{wi}^{het}}{J_0^{het}} \right) k T - G_{act}, \quad (3.12)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{\Delta G_{max}^{get} \rho_w^{\frac{2}{3}} L_{wi} \ln\left(\frac{T_0}{T}\right)}{\pi m_w^{\frac{2}{3}}}} \quad (3.13)$$

где m – масса одной молекулы, кг;
 T_0 – Температура плавления льда, равная 273,16К;
 T – температура при которой производился опыт, К;
 L – Теплота фазового перехода;
 ρ – Плотность SiO₂, кг/м³;
 k – постоянная Больцмана ;
 α – удельная линейная энергия;
 h – постоянная Планка.

$$\frac{dP}{dt} = \frac{S_y J_{вл}^{zem} (1-P)}{\frac{dT}{d\tau}} \quad (3.14)$$

где $dT/dt = 6,5 \cdot 10^{-5}$ К/с.

Начальные значения и результаты расчетов представлены в таблицах 7 и 8.

Таблица 7 – Значения для расчета

h	6,62*10 ⁻³⁴
k	1,38*10 ⁻²³
T ₀	273,16
T	263
ρ	999,08
m	2,99*10 ⁻²⁶
π	3,14
L	9,3*10 ⁻²¹
J ^{het}	3,366*10 ⁻³

Таблица 8 – Значения расчетов по формулам (3.8–3.13)

J ₀	ΔG _{act}	ΔG _{max}	α
2,04*10 ⁶⁹	4,34*10 ⁻²⁰	5,56*10 ⁻¹⁹	264032589

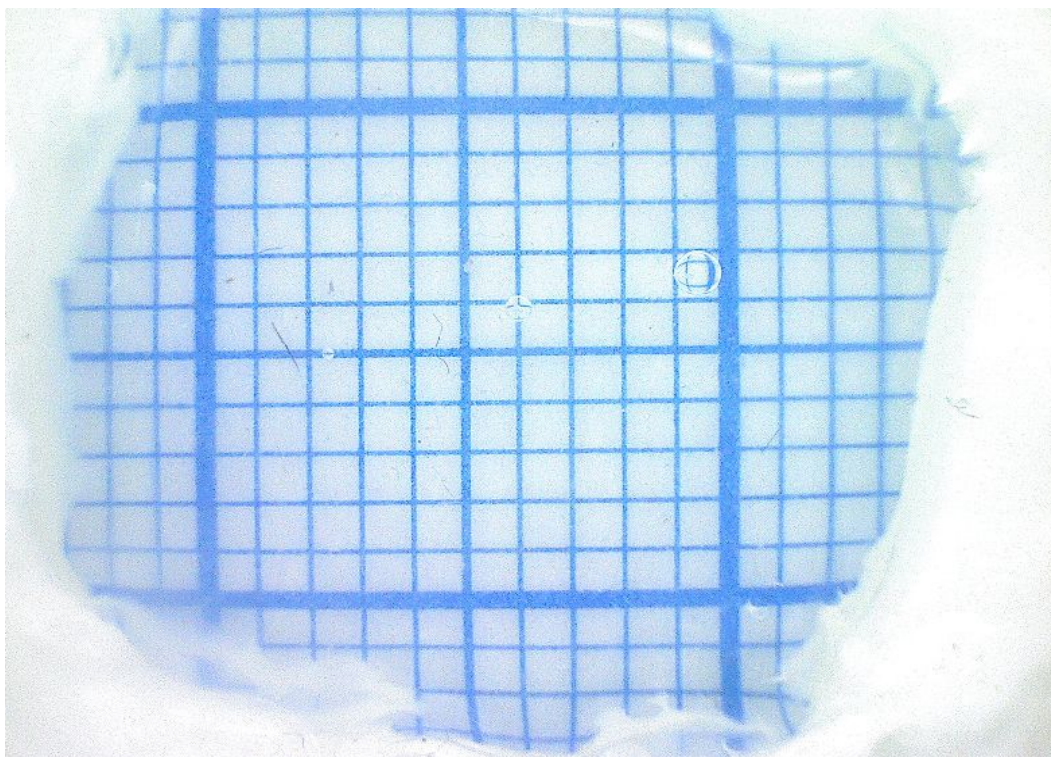


Рисунок 7 — Изображение капель в 20.05.2013 17:40 UTC

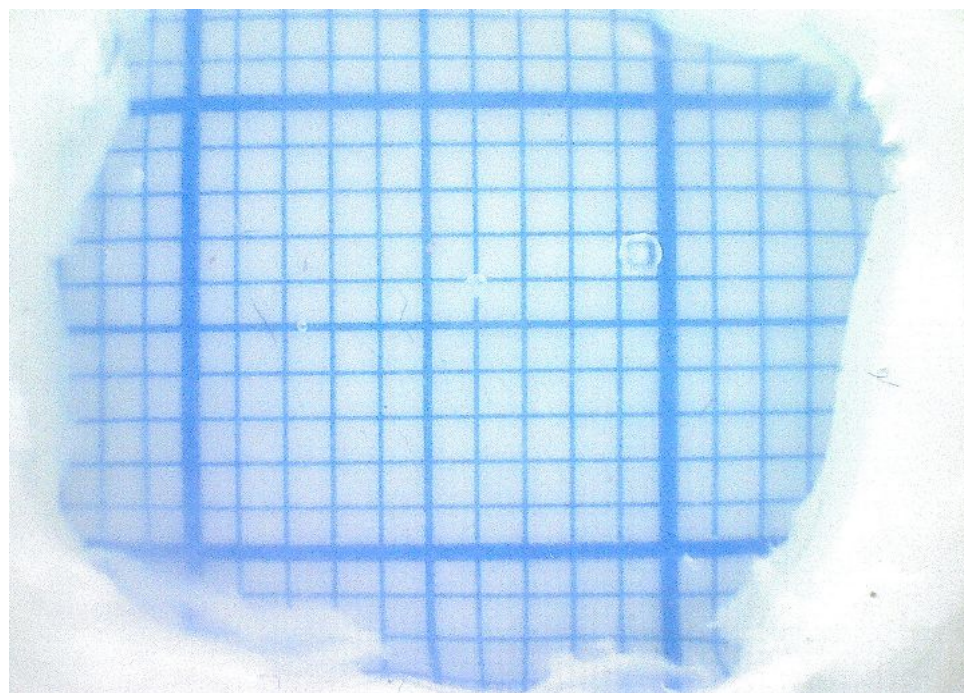


Рисунок 8 — Изображение капель в 21.05.2013 10:17 UTC

Капля слева (маленькая) начала замерзать. У нее поменялся цвет, она помутнела. В ней находится песчинка с поверхностной площадью

$S = 6.8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$. Капля, которая находится справа не замерзла, она прозрачная, в ней песчинка (см. рис. 3) с поверхностной площадью $S = 3.3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$.

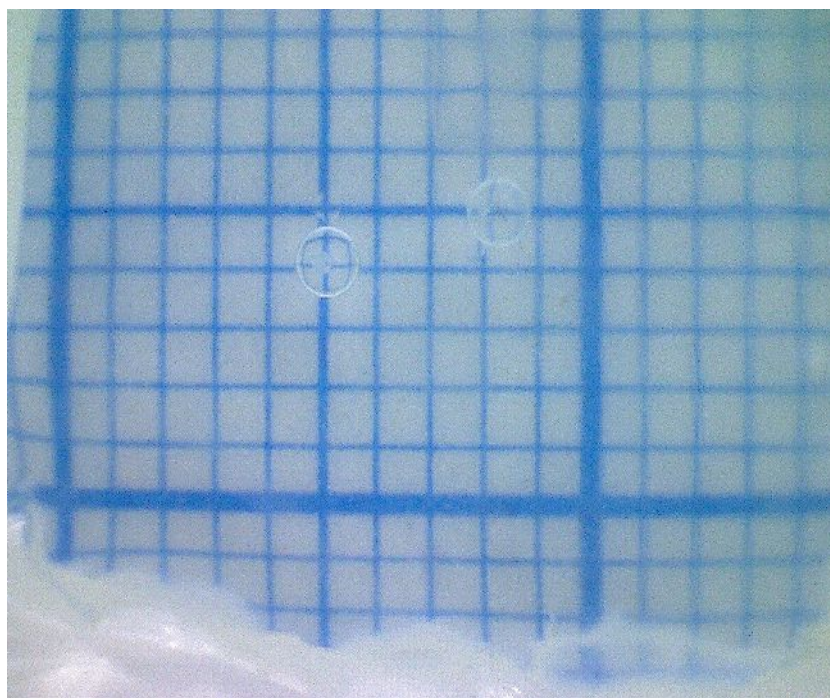


Рисунок 9 – Изображения капель в начале эксперимента №2
15.05.2013 17:00 UTC. В каплях находятся ядра кристаллизации (см. рис. 4)

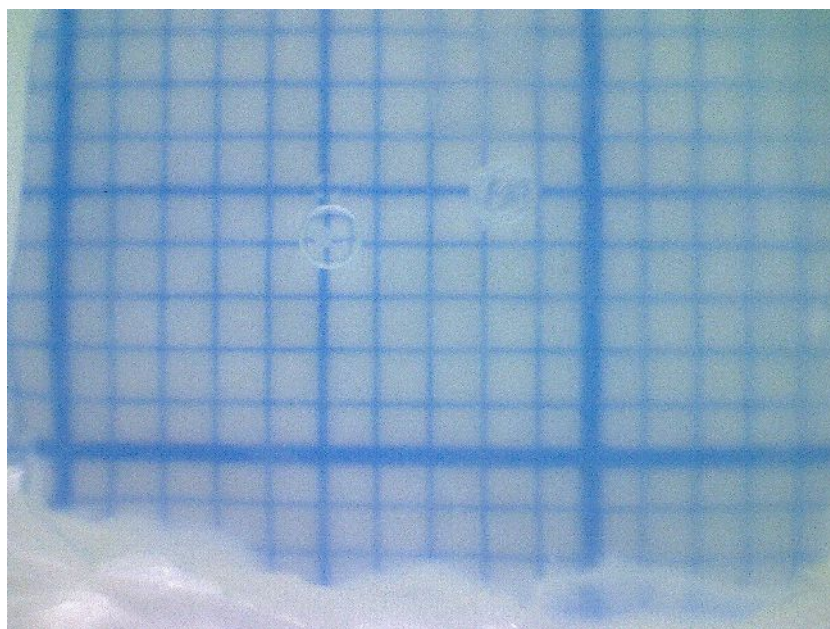


Рисунок 10 – Изображения капель в 16.05.2013 17:50 UTC. В капле, которая находится с права песчанка с поверхностной площадью $S = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ (прозрачность капли изменилась)

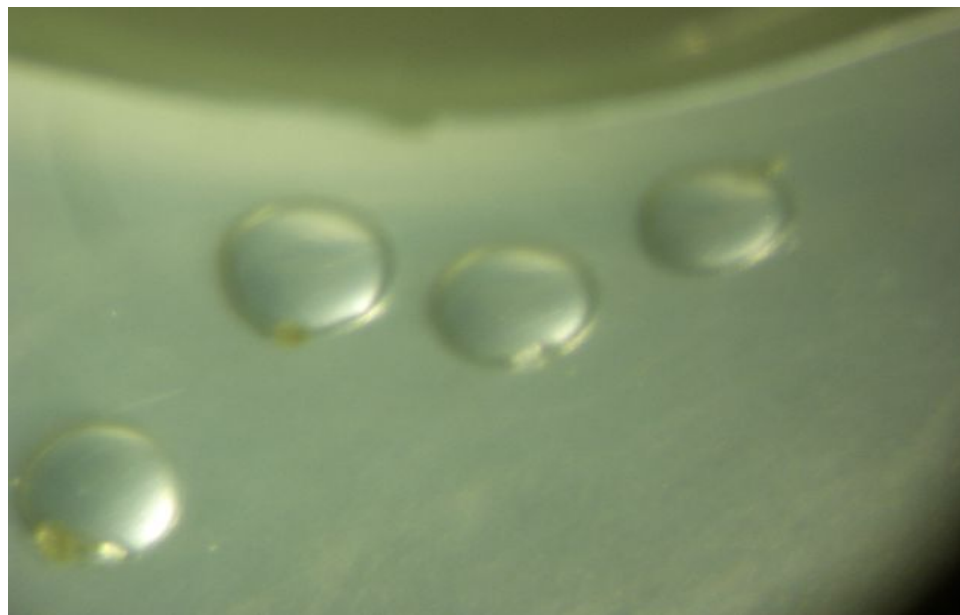


Рисунок 11 — Изображения капель в начале эксперимента в 22.05.2013 18:00 UTC. В каплях находятся ядра кристаллизации (см. рис. 5)

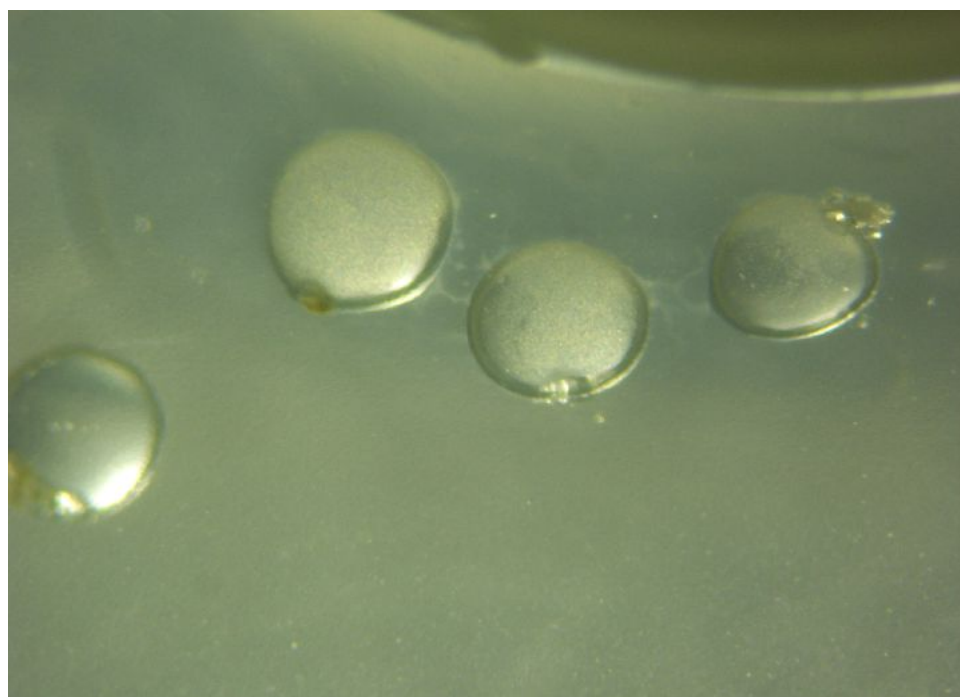


Рисунок 12 — Изображения капель в 23.05.2013 15:30 UTC. В капли по середине слева находится песчинка с поверхностной площадью $S = 6,01 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$. В капли с права (середица) песчанка с поверхностной площадью $S = 6,3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ (они замерзли)

Проанализировав фотографии капель можно сказать, что площадь поверхности песка (субстрата) играет большую роль в кристаллизации. Капли, которые содержали в себе ядро с большим диаметром замерзли быстрее, чем капли в которых находились ядра с меньшим размером.

По данным, представленным в таблице 6 построен график зависимости $\ln(N-1)$ от $(S \cdot \tau)$ для определения скорости гетерогенного ядрообразования. По этим данным построена линия тренда и по полученным значениям коэффициентов линейной аппроксимации определено значение скорости гетерогенного ядрообразования $J_{wi}^{het} = 3.366 \cdot 10^{-3} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$ при температуре $-10 \text{ }^{\circ}\text{C}$. По формулам (3.8-3.12) рассчитала удельную линейную энергию. Чем меньше удельная линейная энергия, тем легче будут образовываться кристаллы. Зная удельную линейную энергию и меняя температуру построили график зависимости скорости гетерогенного образования кристалла от температуры, представленный на рисунке 13. По формуле (3.13) так же меняя температуру на один градус построили график зависимости доли замерзших капель от температуры, представленный на рисунке 14.

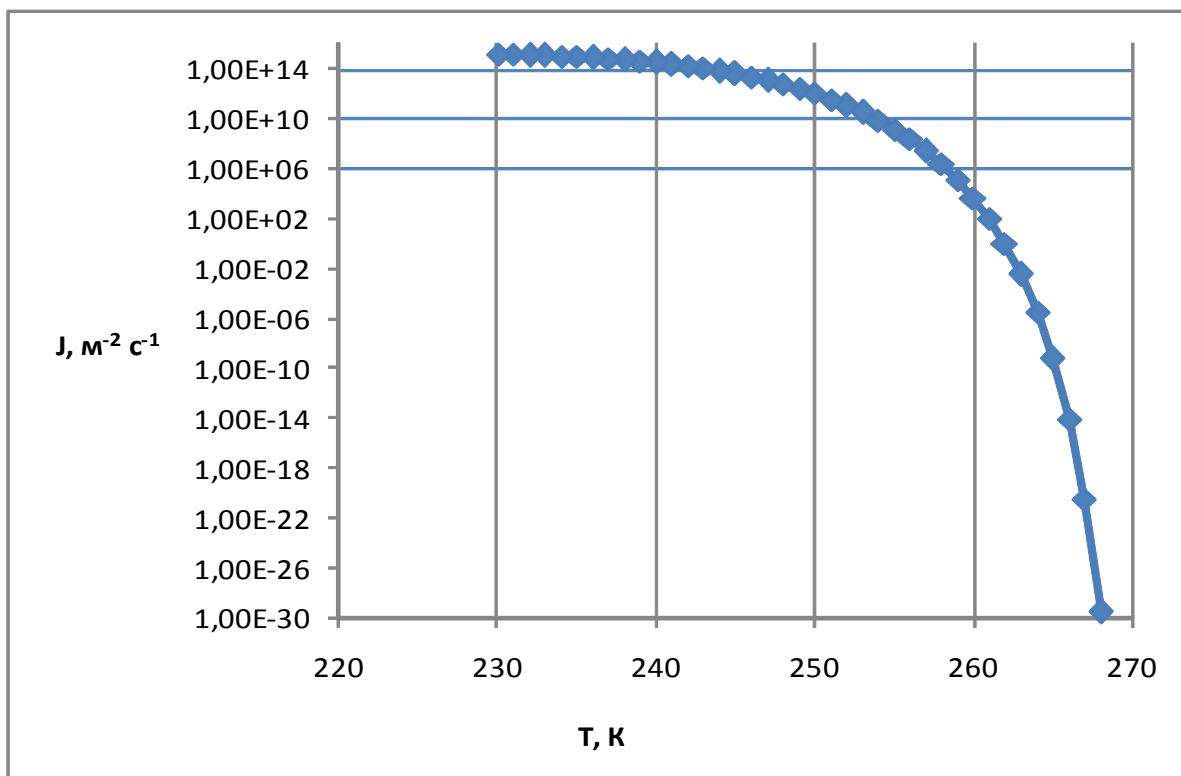


Рисунок 13 — Зависимость скорости гетерогенного образования ледяных ядер на поверхности кварца от температуры

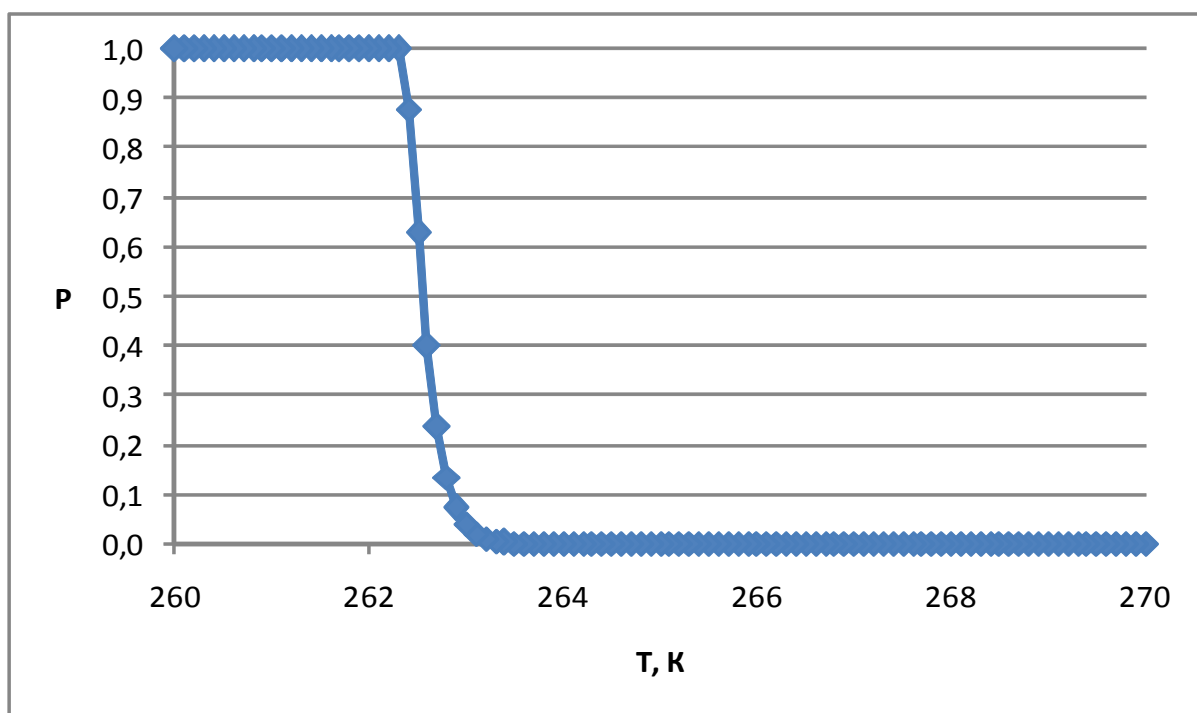


Рисунок 14 — Зависимость вероятности кристаллизации капель от температуры

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В первой части работы рассматривались гомогенные и гетерогенные процессы кристаллизации. Мы показали, что вода может находиться в переохлажденном состоянии, а при контакте с какой-либо поверхностью возможно образование кристаллов. Гомогенная кристаллизация происходит при температуре ниже -30°C , а так же при быстром охлаждении водяного пара от положительных до отрицательных температур. В качестве инициаторов гомогенной кристаллизации используют испаряющиеся частицы, например, частицы углекислоты или пропана. Если капельки воды не содержат инородных ядер, то зародыши ледяной фазы могут образоваться при случайной группировке молекул воды, соответствующей структуре льда. Также представлен математический аппарат для определения скорости гомогенного фазового перехода вода-лед.

Поскольку облака состоят из переохлажденных водных капель или из смешанных водных капель и ледяных кристаллов, то это говорит о гетерогенном характере образования ледяных частиц. В работе представлен обзор всех четырех способов гетерогенного образования льда: иммерсионного, конденсационного, контактного и депозиционного. Показано влияние некоторых аэрозольных частиц, так как аэрозоли оказывают большое влияние на облака. Для того что бы произошла кристаллизация с помощью гетерогенного процесса нужно, чтобы присутствовали ядра кристаллизации.

Во второй части работ исследовался процесс гетерогенного образования ледяных частиц:

— проведены опыты с каплями воды в которых содержались субстраты. В качестве субстратов использовали кварцевый песок и песок по составу подобный кварцу. Песчинки брали разных размеров, для того чтобы узнать как влияет размер субстрата на скорость гетерогенного образования ледяных

частиц;

- определена площадь поверхности субстратов;
- проведена обработка экспериментальных данных и определено значение ядрообразования;
- рассчитано значение удельной линейной энергии для частиц кварца;
- построена зависимость скорости гетерогенного образования ледяных ядер на поверхности частиц кварца от температуры;
- определена зависимость вероятности кристаллизации капель от температуры.

Дальнейшие исследования должны быть направлены на получение более обширных экспериментальных данных и осуществление опытов с разными типами субстратов.

Полученные результаты найдут применение при поиске наиболее эффективных реагентов для воздействия на атмосферные процессы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ивлев Л.С. Физика атмосферных аэрозольных систем [текст] /Ивлев Л.С., Довгальюк Ю.А. – Спб.: СпбГУ, 1999. – 194с.
2. Хромов С.П. Метеорология и климатология: учебник. – 7-ое изд. [текст] / С.П. Хромов, М.А. Петросянц. – М.: Изд-во Моск. Ун-та: Наука, 2006. – 582 с.
3. Качурин Л.Г. Физические основы воздействия на атмосферные процессы.– Л., Гидрометеоиздат, 1990
4. Мейсон Б. Дж. Физика облаков. /Пер. с англ. – Л., Гидрометеоиздат, 1961.
5. Чукин В.В. Физические свойства атмосферы. Библиотека функций meteo 19.09.2005. – Спб, Система, 2005.
6. Райст П. Аэрозоли. – М.: Мир, 1987. – 278с.
7. Кабанов А.С. Макроскопическая теория кристаллизации переохлажденных жидкостей и ее метеорологические приложения [текст] / А.С.Кабанов. – Л.: Гидрометеоиздат, 1989. – 72 с.
8. Nucleation Theory and Applications. Special Issues. Review Series on Selected Topics of Atmospheric Sol Formation. – Dubna: JINR, 2013. – X, 513p.
9. Collins, T.J., ImageJ for microscopy [Text] / T.J. Collins // BioTechniques. – 2007. – Vol.43. – P.25-30.
- 10 Girish V., A Affordable image analysis using NIH Image/ImageJ [Text] / V. Girish, Vijayalakshmi // Indian J. Cancer. – 2004. – Vol.41. – P.47.
- 11 Barboriak D, Padua A, York G, Macfall J (2005). «Creation of DICOM-aware applications using ImageJ». J Digit Imaging **18** (2): 91–9.
- 12 Rajwa B, McNally H, Varadharajan P, Sturgis J, Robinson J. AFM/CLSM data visualization and comparison using an open-source toolkit // Microsc Res Tech. – 2004. – Vol.64.
- 13 Gering E, Atkinson C (2004). «A rapid method for counting nucleated

erythrocytes on stained blood smears by digital image analysis // J Parasitol. – 2004. – Vol.90. – P.879-881.

14 Burger W., Burge M. [*Digital Image Processing: An Algorithmic Approach Using Java.*](#) —Springer.

15 Dougherty G. Digital Image Processing for Medical Applications. – Cambridge University Press.

16 Rueden C.T., Eliceiri K.W. Visualization approaches for multidimensional biological image data // BioTechniques. – 2007. – Vol.43. – P.33 6.