

**ПАРАМЕТРИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ КАПЕЛЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

В.В. Чукин, А.С. Платонова

**PARAMETRIZATION OF SUPERCOOLED DROPLET CRYSTALLIZATION
IN AQUEOUS SOLUTIONS**

V.V. Chukin, A.S. Platonova

Нами предлагается параметризация процесса гомогенной и гетерогенной кристаллизации капель водных растворов, в основу которой положены классическая теория ядрообразования и предположение о подобии зависимостей температуры кристаллизации и температуры плавления от активности воды.

We propose parameterization of the homogeneous and heterogeneous crystallization of droplets in aqueous solutions. The parameterization is based on the classical nucleation theory and assumption about similarity between dependence of freezing and melting temperatures on water activity.

Введение

Измерения показывают, что в облаках капли могут находиться в переохлажденном состоянии, т. е. оставаться жидкими при температурах значительно ниже температуры плавления, особенно если вода не находится в контакте с какой-либо твердой поверхностью, которая могла бы способствовать процессу кристаллизации. Кристаллизация переохлажденных ядер в переохлажденных каплях раствора по формуле, аналогичной классическому выражению для расчета скорости образования ледяных ядер в чистой воде [2, 4, 7, 10, 11], с учетом наличия растворенных веществ:

Гомогенное замерзание переохлажденных капель раствора играет существенную роль при температурах ниже $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$, т. е. при образовании облаков в верхней тропосфере и нижней стратосфере. В нижней и средней тропосфере кристаллы льда появляются в основном за счет гетерогенного механизма в результате образования ледяных ядер на поверхности инородных частиц, находящихся в объеме переохлажденных капель. Для начала процесса гетерогенной кристаллизации необходимо присутствие инородных частиц, так называемых ядер кристаллизации, которые значительно понижают энергетический барьер при образовании твердой фазы на поверхности инородных частиц, находящихся в объеме переохлажденных капель.

Скорость гомогенного замерзания переохлажденных капель

Одной из характеристик процесса кристаллизации капель является скорость гомогенной кристаллизации капель, которая показывает изменение доли замерзших капель при понижении температуры [1]:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{4/3 \pi r^3 J_{\text{вл}}^{\text{гом}} (1-P)}{dT/d\tau}, \quad (1)$$

где r – радиус капли, м; $J_{\text{вл}}^{\text{гом}}$ – скорость гомогенного ядрообразования, $\text{м}^{-3}\text{с}^{-1}$; P – доля замерзших капель; T – температура, К; $dT/d\tau$ – скорость охлаждения воздуха, К/с.

Сравнительно недавно Купом и другими [6] была разработана термодинамическая модель гомогенной кристаллизации водного раствора. Авторы показали, что гомогенное образование ледяных ядер в водных

растворах зависит только от активности раствора a_w , которая является количественной мерой растворенных веществ в воде, а не от его природы. В отличие от данной теории, где предлагаются формулы параметризации зависимости скорости кристаллизации от активности воды, нами предлагается рассчитывать скорость гомогенного образования ледяных ядер в переохлажденных каплях раствора по формуле, аналогичной классическому выражению для расчета скорости образования ледяных ядер в чистой воде [2, 4, 7, 10, 11], с учетом наличия растворенных веществ:

$$J_{\text{вл}}^{\text{гом}} = J_0^{\text{гом}} \exp\left[\frac{-\Delta G_{\text{вл}}^{\text{max}}}{kT'}\right] \exp\left[\frac{-\Delta G_{\text{акт}}}{kT'}\right], \quad (2)$$

где $J_{\text{вл}}^{\text{гом}}$ – скорость гомогенного ядрообразования, $\text{м}^{-3}\text{с}^{-1}$; $J_0^{\text{гом}}$ – множитель, $\text{м}^{-3}\text{с}^{-1}$; $\Delta G_{\text{вл}}^{\text{max}}$ – энергия, затрачиваемая для образования кристаллов льда критического размера в воде, Дж; k – постоянная Больцмана, Дж/К; T' – температура воздуха, при которой скорость гомогенного ядрообразования в растворе равна скорости ядрообразования в чистой воде при температуре T ; $\Delta G_{\text{акт}}$ – энергия активации, Дж.

В формуле (2) нами введен параметр T' , который позволяет одновременно учитывать влияние температуры и активности водного раствора. Для его расчета мы предлагаем использовать следующую формулу:

$$T' = 273.16 + 103.6 \ln(1 - a_w + a_w^*) + 15.613 \ln^2(1 - a_w + a_w^*) + 54.118 \ln^3(1 - a_w + a_w^*), \quad (3)$$

где a_w^* – равновесное значение активности воды, которое определяется формулой [9]:

$$a_w^* = \exp\left\{ \frac{210368 + 131.48T - \frac{3323730}{T} - 41729.1 \ln(T)}{8.31441T} \right\}. \quad (4)$$

Скорость гетерогенного замерзания переохлажденных капель

Для расчета скорости гетерогенной кристаллиза-

ции переохлажденных каплей можно использовать формулу, аналогичную выражению (1) для расчета скорости гомогенного замерзания каплей:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_y J_{\text{вл}}^{\text{гет}} (1-P)}{dT/d\tau}, \quad (5)$$

где S_y – суммарная площадь поверхности инородных частиц в объеме капли, м^2 ; $J_{\text{вл}}^{\text{гет}}$ – скорость гетерогенного ядрообразования, $\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$.

Мы предлагаем рассчитывать скорость гетерогенного образования ледяных ядер в переохлажденных каплях раствора ($a_w < 1$) по формуле, аналогичной классическому выражению для расчета скорости образования ледяных ядер в чистой воде [5, 10]:

$$J_{\text{вл}}^{\text{гет}} = J_0^{\text{гет}} \exp\left[\frac{-\Delta G_{\text{вл}}^{\text{max}}}{kT'}\right] \exp\left[\frac{-\Delta G_{\text{акт}}}{kT'}\right], \quad (6)$$

где $J_0^{\text{гет}}$ – множитель, $\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$; $\Delta G_{\text{вл}}^{\text{max}}$ – энергия, затрачиваемая для образования кристаллов льда критического размера на поверхности инородных частиц в капле переохлажденной воды, Дж.

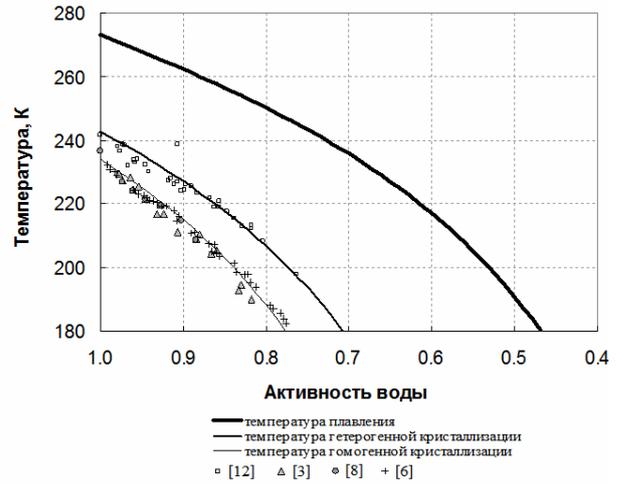
Присутствие инородных частиц в переохлажденных каплях приводит к увеличению температуры замерзания каплей. Однако не все атмосферные аэрозоли могут служить ядрами кристаллизации. На механизм гетерогенного замерзания большое влияние оказывают такие параметры частиц, как размер, их концентрация и поверхностные свойства. Наиболее благоприятные условия образования ледяных ядер складываются на поверхностях частиц с низким значением удельной поверхностной энергии, которая служит мерой энергетических затрат на образования частицы новой фазы.

Результаты численного моделирования процесса кристаллизации каплей водного раствора

Для целей сопоставления предложенной параметризации с результатами экспериментов было проведено численное моделирование и получены зависимости температуры гомогенной и гетерогенной кристаллизации от активности воды (см. рисунок). Температура кристаллизации $T_{\text{кр}}$ определялась из условия $P=0.5$. Моделирование процесса кристаллизации осуществлялось численным интегрированием формул (1) и (5) методом прямоугольников при начальной температуре $T=273.15$ К в предположении, что в начале процесса существуют только капли $P=0$.

Для сопоставления на рисунке также представлены зависимости температуры плавления от активности воды и результаты опытных данных по определению температуры гомогенной [3, 6, 8] и гетерогенной [12] кристаллизации переохлажденных каплей раствора.

Из анализа рисунка видно, что при увеличении содержания растворенных веществ процесс кристаллизации замедляется и переохлажденные капли начинают замерзать при более низких температурах. Увеличение скорости охлаждения и уменьшение размеров каплей также сопровождается понижением температуры кристаллизации. Повышению темпера-



Зависимость температуры кристаллизации от активности воды.

туры гетерогенной кристаллизации каплей раствора способствует увеличение концентрации инородных частиц в объеме переохлажденной капли и/или радиуса ядер инородных частиц. Наиболее высокие температуры гетерогенной кристаллизации каплей наблюдаются при образовании ледяных ядер на поверхностях частиц с низким значением удельной поверхностной энергии. Сопоставление результатов численного моделирования с данными экспериментов показывает в целом хорошее соответствие (см. рисунок).

Заключение

В данной работе нами предложена модель процесса гомогенной и гетерогенной кристаллизации переохлажденных каплей водных растворов. Результаты расчетов температуры гомогенной и гетерогенной кристаллизации с достаточной для практики точностью соответствуют экспериментальным данным, что позволяет рекомендовать использование предложенных формул при численном моделировании микрофизических процессов в облаках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Качурин Л.Г. Физические основы воздействия на атмосферные процессы. Л.: Гидрометеиздат, 1990. 463 с.
2. Мейсон Б.Дж. Физика облаков / Пер. с англ. Г.Т. Никандоровой и В.С. Протопопова. Л.: Гидрометеиздат, 1961. 541 с.
3. Bertram A.K., Koop T., Molina L. T. Ice formation in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ particles // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 584–588.
4. Jeffery C.A., Austin P.H. Homogeneous nucleation of supercooled water. Results from a new equation of state // J. Geophys. Res. 1997. V. 102. P. 25.269–25.279.
5. Khvorostyanov V., Curry J.A. The theory of ice nucleation by heterogeneous freezing of deliquescent mixed CCN. Part I: Critical Radius, Energy, and Nucleation Rate // J. Atmos. Sci. 2004. V. 61. P. 2676–2691.
6. Koop T., Luo B., Tsias A., Peter T. Water activity as the determinant for homogeneous ice nucleation in aqueous solution // Nature. 2000. V. 406. P. 611–614.
7. Kramer B., Hubner O., Vortisch H., Woste L., Leisner T. Homogeneous nucleation rates of supercooled

water measured in single levitated microdroplets // J. Chem. Phys. 1999. V. 111, N 14. P. 6521–6527.

8. Larson B.H., Swanson B.D. Experimental Investigation of the Homogeneous Freezing of Aqueous Ammonium Sulfate Droplets // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110, N 5. P. 1907–1916.

9. Lohman U., Karcher B. A parametrization of cirrus cloud formation // Heterogeneous freezing. 2003. V. 108. P. AAC2-1–AAC2-15.

10. Pruppacher H.R., Klett J.D. Microphysics of Clouds and Precipitation. New York: Springer Publications, 1997. 954 p.

11. Richardson M.S., DeMott P.J., Kreidenweis S.M., et al. Measurements of heterogeneous ice nuclei in the Western US in springtime and their relation to aerosol characteristics // J. Geophys. Res. 2007. V. 112. P. 1065–1070.

12. Zuberi B., Bertram A.K., Cassa C.A., Molina L.T., Molina M.J. Heterogeneous nucleation of ice in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - H_2O particles with mineral dust immersions // Geophys. Res. Lett. 2002. V. 29. P. 142-1–142-4.

*Российский государственный гидрометеорологический университет,
Санкт-Петербург*