

УДК 622.271:351.77

ОСОБЕННОСТИ КОНДЕНСАЦИИ ВОДЯНЫХ ПАРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОМАСШТАБНЫХ ЧАСТИЦ В ИОНОСФЕРЕ

А.Ю. Дубинский, С.И. Попель

Рассмотрена задача конденсации полярного газа на поверхности заряженной пылевой частицы. Анализируется зависимость критического радиуса зародыша от насыщенности паров, а также заряда частицы, служащей центром конденсации. Расчет показывает возможность образования устойчивых жидких или твердых структур ограниченных размеров (5–30 нм) в широком диапазоне давлений конденсирующегося газа.

Введение

Плазменно-пылевые процессы играют, как известно, важную роль в понимании явлений, происходящих в ионосфере Земли. Актуальными остаются вопросы природы и эволюции полярных мезосферных отражений (PMSE) и серебристых облаков (NLC). Ключевую роль в их образовании играют наномасштабные заряженные пылевые частицы, концентрация которых изменяется в зависимости от времени суток и с высотой [Клумов и др., 2005]. Отличительными чертами конденсации водяных паров на поверхности пылевых частиц являются, во-первых, наличие заряда у частиц и, во-вторых, наличие дипольного момента у конденсирующихся молекул воды. Однако, если заряд центрального иона вошел в классическую формулу Кельвина для расчета минимального радиуса зародыша, то учет полярной структуры вещества был сделан сравнительно недавно [Лапшин и др., 2002]. Несмотря на привнесенную новизну в термодинамические расчеты, в [Лапшин и др., 2002] не учтен эффект уплотнения газовой фазы вокруг капли, который при малых радиусах имеет существенное значение. В настоящей работе корректируется вывод формулы для нахождения критического радиуса, с которого начинается конденсация газа на поверхности капли (льдинки), а также исследуется зависимость критического радиуса от параметров конденсирующегося вещества.

Основные соотношения

Рассмотрим конденсацию полярного газа на заряженной частице. Пусть дипольный момент полярных молекул μ_D , заряд капли (льдинки) – Q , ее радиус – R . Тер-

модинамический потенциал системы, состоящей из капли (льдинки) и слоя газа, непосредственно прилегающего к капле, имеет вид:

$$\Phi = m_l(f_l + Pv_l) + m_g(f_g + Pv_g) + \sigma S + \Psi_E,$$

где m_l – масса капли, m_g – масса газа, P – давление, v_l и v_g – удельные объемы соответственно жидкости (твердого вещества ледяной частицы) и газа, σ – коэффициент поверхностного натяжения жидкости (вещества льдинки), S – площадь поверхности капли (льдинки), $f_l(v_l, T)$ – удельная свободная энергия жидкости (льдинки), $f_g(v_g, T)$ – удельная свободная энергия газа, Ψ_E – энергия электрического поля.

Необходимым условием равновесия системы является обращение в нуль производных по удельным объемам v_g , v_l и массе капли m_l . Следующие условия:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial m_l} = 0, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial v_g} = 0, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial v_l} = 0$$

позволяют найти значение критического радиуса капли (льдинки), а также поправки для давлений в газовой и жидкой (твердой) фазах по сравнению с внешним давлением.

Обратимся к производной $\partial \Phi / \partial m_l = 0$. Как известно, $df = v dP - s dT$ (s – удельная энтропия), и при постоянной температуре f_l для жидкостей (твердых тел) линейно зависит от давления, так как удельный объем жидкости (твердых тел) v_l практически не меняется. Итак, $f_l = v_l P + f_{l0}$. В качестве «начала отсчета» потенциала f_{l0} выбираем значение $-v_l P_s$, где P_s – давление насыщенных паров над плоской поверхностью жидкости (льдинки) для данной постоянной температуры T . Тогда для жидкости (льдинки) получаем $f_l = v_l(P - P_s)$. Для идеального газа при постоянной температуре имеет место соотношение

$$v_g = N_A k_B T / \mu_g P,$$

где μ_g – молярная масса газа, N_A – число Авогадро. Его подстановка в уравнение $df_g = v_g dP$ с дальнейшим интегрированием приводит нас к известному соотношению для

$$f_g = RT / \mu_g \ln \frac{P}{P_s}.$$

Поверхность капли (льдинки) $S = 4\pi R^2$, ее масса $m_l = 4\pi R^3 / 3v_l$. Таким образом, находим:

$$\frac{\partial(\sigma S)}{\partial m_l} = \frac{\sigma \partial(4\pi R^2)}{\partial\left(\frac{4\pi R^3}{3v_l}\right)} = \frac{2v_l \sigma}{R}.$$

Что касается величины Ψ_E , она складывается из энергии электрического поля в пределах капли (льдинки) и в остальном пространстве:

$$\Psi_E = \int_{in} \frac{\epsilon E^2}{8\pi} dV + \int_{out} \frac{E^2}{8\pi} dV = \int_a^R \frac{\epsilon Q^2}{8\pi \epsilon^2 r^4} 4\pi r^2 dr + \int_R^\infty \frac{Q^2(\lambda + r)^2}{8\pi r^4 (\lambda + R)^2} \cdot e^{\frac{2(R-r)}{\lambda}} 4\pi r^2 dr,$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость жидкой (твердой) фазы, E – напряженность электрического поля, создаваемого зарядом пылевой частицы, λ – радиус экранирования, а также индексы «in» и «out» означают пространство внутри и вне капли (льдинки) соответственно. Как и в случае поверхностной энергии, для нахождения $\partial \Psi_E / \partial m_l$ необходимо найти $\partial \Psi_E / \partial R$. В соответствии с правилами дифференцирования интеграла по параметру получаем:

$$\frac{\partial \Psi_E}{\partial R} = \frac{Q^2}{2\varepsilon R^2} - \frac{Q^2}{R^2} + \int_R^\infty \frac{Q^2(\lambda+r)^2}{2r^2} \cdot \frac{2R}{\lambda(\lambda+R)^3} e^{\frac{2(R-r)}{\lambda}} dr \equiv \frac{Q^2}{2\varepsilon R^2} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 + \alpha(\lambda, R) \right)$$

Оценим интеграл

$$I = \int_R^\infty \frac{Q^2(\lambda+r)^2}{2r^2} \cdot \frac{2R}{\lambda(\lambda+R)^3} e^{\frac{2(R-r)}{\lambda}} dr = \frac{Q^2 R}{\lambda(\lambda+R)^3} \int_R^\infty \left(1 + \frac{\lambda}{r}\right)^2 \cdot e^{\frac{2(R-r)}{\lambda}} dr.$$

Справедливыми оказываются следующие неравенства:

$$\int_R^\infty e^{\frac{2(R-r)}{\lambda}} dr < I \cdot \frac{\lambda(\lambda+R)^3}{Q^2 R} < \int_R^\infty \left(1 + \frac{\lambda}{R}\right)^2 \cdot e^{\frac{2(R-r)}{\lambda}} dr.$$

Таким образом, получаем:

$$\frac{Q^2 R}{\lambda(\lambda+R)^3} \cdot \frac{\lambda}{2} < I < \frac{Q^2 R}{\lambda(\lambda+R)^3} \cdot \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{(\lambda+R)^2}{R^2},$$

$$\frac{Q^2 R}{2R^2} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{\lambda}{R}\right)^3} < \frac{Q^2 R}{2R^2} \cdot \alpha(\lambda, R) < \frac{Q^2 R}{2R^2} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{\lambda}{R}\right)}.$$

При этом (поскольку $R \ll \lambda$) $\alpha(\lambda, R) \ll 1$.

Итак, находим:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial m_l} = v_l \left(P - \frac{\mu_D Q}{v_l R^2} L\left(\frac{\mu_D Q}{kTR^2}\right) - P_S \right) - \frac{N_A k_B T}{\mu_g} \ln(P/P_S) - \frac{v_l Q^2}{8\pi R^4} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 + \alpha(\lambda, R) \right) + \frac{2v_l \sigma}{R},$$

где $L(x)$ – функция Ланжевена [Лапшин и др., 2002].

Давление P вблизи капли (льдинки) отличается от давления P_0 вдали от нее в соответствии с распределением Больцмана и рассчитывается следующим образом:

$$P = \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} P_0 e^{-\frac{\mu_D Q}{kTR^2} \cos \theta} \sin \theta d\theta d\phi}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \theta d\theta d\phi} = P_0 \frac{kTR^2}{\mu_D Q} \sinh\left(\frac{\mu_D Q}{kTR^2}\right).$$

Окончательно получаем:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial m_l} = v_l P_S \left(\gamma \frac{kTR^2}{\mu_D Q} \sinh\left(\frac{\mu_D Q}{kTR^2}\right) - 1 \right) - \frac{N_A k_B T}{\mu_g} \ln \left(\gamma \frac{kTR^2}{\mu_D Q} \sinh\left(\frac{\mu_D Q}{kTR^2}\right) \right) -$$

$$- \frac{v_l Q^2}{8\pi R^4} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 + \alpha(\lambda, R) \right) + \frac{2v_l \sigma}{R} =$$

$$= -\frac{N_A k_B T}{\mu_g} \ln \gamma + \frac{2v_l \sigma}{R} - \frac{v_l Q^2}{8\pi R^4} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 + v(\lambda, R) \right) -$$

$$- \frac{N_A k_B T}{\mu_g} \ln \left(\frac{kTR^2}{\mu_D Q} \sinh \left(\frac{\mu_D Q}{kTR^2} \right) \right) + v_l P_s \left(\gamma \frac{kTR^2}{\mu_D Q} \sinh \left(\frac{\mu_D Q}{kTR^2} \right) - 1 \right),$$

где $\gamma = P_0/P_s$.

Применительно к конденсации водяного пара на поверхности льдинки используем следующие параметры, свойственные для газа летней полярной мезосферы (см., например, [Клумов и др., 2005]): $T = 150$ К, $\sigma = 100$ эрг/см², $\mu_g = 18$ г/моль, $v_l = 1,1$ см³/г, $\varepsilon \approx 500$.

Тогда, $Q = ze$ и отбросив малые величины, получаем:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial m_l} = -6,9 \cdot 10^8 \ln \gamma + \frac{2,2 \cdot 10^2}{R} - 1,0 \cdot 10^{-20} \frac{z^2}{R^4} -$$

$$- 6,9 \cdot 10^8 \ln \left(2,34 \cdot 10^{13} \frac{R^2}{z} \sinh \left(4,27 \cdot 10^{-14} \frac{z}{R^2} \right) \right) + \quad (1)$$

$$+ 2,2 \cdot 10^{-3} \left(\gamma \cdot 2,34 \cdot 10^{13} \frac{R^2}{z} \sinh \left(4,27 \cdot 10^{-14} \frac{z}{R^2} \right) - 1 \right).$$

Здесь Q заменили на произведение ze , где e – элементарный заряд. Как известно, при $\partial \Phi / \partial m_l > 0$, происходит испарение, а при $\partial \Phi / \partial m_l < 0$ – конденсация паров на поверхности зародыша. Соотношение (1) является основой для анализа возможности конденсации (роста размера частиц) и/или испарения (уменьшения размера частиц) в газе летней полярной мезосферы.

Анализ и обсуждение результатов

Доминирующую роль при больших радиусах капли (льдинки) играет первый член (1), содержащий γ и указывающий, во сколько раз давление газа превышает давление насыщенных паров. Если принять за минимальный размер, при котором допустимо применять формулы классической термодинамики, радиус, равный 10 нм, то второй член, характеризующий поправку, связанную с поверхностным натяжением, станет значительным лишь при $\ln \gamma \approx 0,3$, или, соответственно, при превышении паров газа над насыщенными парами порядка 30%. Если же давление паров превышает эту величину, то конденсация на зародыше размером $R \geq 10$ нм не блокируется поверхностным фактором.

Обратимся теперь к третьему члену, способствующему конденсации в случае заряженности центра конденсации. Для того, чтобы он оказался сравнимым со вторым членом, тормозящим конденсацию при $R = 10$ нм, необходимо, чтобы заряд пылевой частицы был достаточно большим: $z \geq 150$, где z – зарядовое число. Таким образом, когда заряд составляет несколько единиц, фактор заряженности частицы становится незначительным.

Четвертый член, если его вычислять при $R = 10$ нм и $z = 150$ существенно превышает три предыдущих, однако, если заряд пылевой частицы снижается до нескольких единиц, то его влияние становится также незначительным.

Наконец, пятый член при $R = 10$ нм и $z = 150$ имеет ничтожное значение. Факторы, учитывающие заряд центра конденсации, проявляются при малых радиусах. При этом формально пятый член, имеющий положительный знак, в конце концов, становится превалирующим так, что даже для заряженного центра конденсации все равно сохраняется требование минимального радиуса для зародыша, на котором начинается конденсация.

Таким образом, для пылевых частиц радиуса $R \geq 10$ нм и с зарядовыми числами $z \leq 10$ главенствующими факторами, определяющими конденсацию газа или его испарение, являются собственно отношение текущей концентрации паров к концентрации насыщенных паров и фактор образования поверхности. Лишь в случае зарядовых чисел $z \geq 100$ электрическая компонента становится ощутимой при радиусах выше $R \geq 10$ нм.

На рис. 1 показаны три графика зависимости $\partial\Phi/\partial m_i$ от радиуса частицы. Сплошной тонкой линией соответствует заряд $z = 1$, штриховой – $z = 10$, жирной сплошной линии – $z = 100$. Во всех трех случаях $\gamma = 1,0$, то есть газ вдали от зародыша находится в состоянии насыщения.

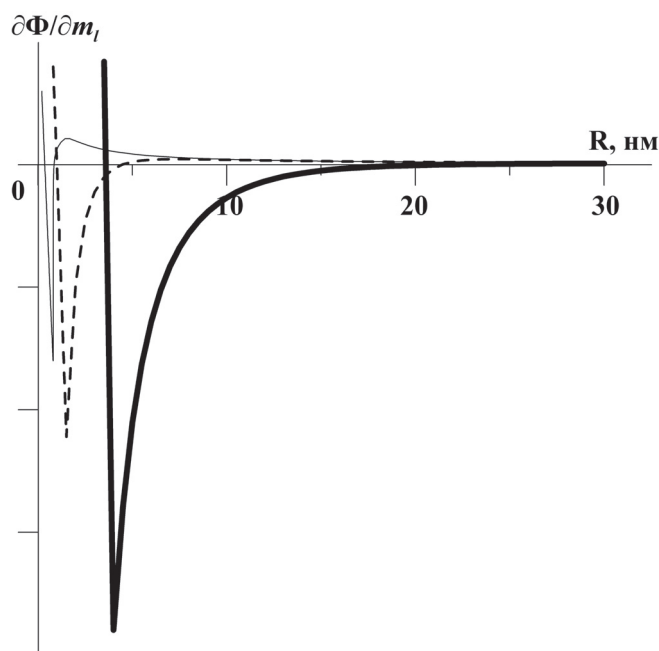


Рис. 1. Зависимость $\partial\Phi/\partial m_i$ от радиуса частицы при $\gamma = 10$ для различных зарядовых чисел: $z = 1$ (сплошная тонкая линия), $z = 10$ (штриховая линия), $z = 100$ (сплошная жирная линия).

На рис. 2 изображены зависимости $\partial\Phi/\partial m_i$ от радиуса при различных значениях γ . Сплошная линия соответствует $\gamma = 1,1$, штриховая – $\gamma = 0,3$, штрих-пунктирная – $\gamma = 3,0$. Во всех трех случаях $z = 10$. Как и следовало ожидать, при больших

радиусах льдинки в пересыщенных парах размер зародыша растет, а в ненасыщенных – уменьшается. Эти факты на рисунках 1, 2 соответствуют асимптотическому выходу графиков на стационарный отрицательный уровень (рост льдинки) или положительный (испарение воды). Впрочем, при слабом пересыщении возможно существование льдинок двух диапазонов – порядка нескольких нанометров или более 30 нм. Промежуточные состояния оказываются неустойчивыми.

Интересным оказывается тот факт, что существование льдинок малого размера возможно даже в случае ненасыщенного пара. Это иллюстрирует штриховая линия на рис. 2. Даже в том случае, когда давление водяных паров меньше давления насыщенных паров в три раза, фактор заряженного центра конденсации столь значительный, что возможно образование льдинки размером в несколько нм.

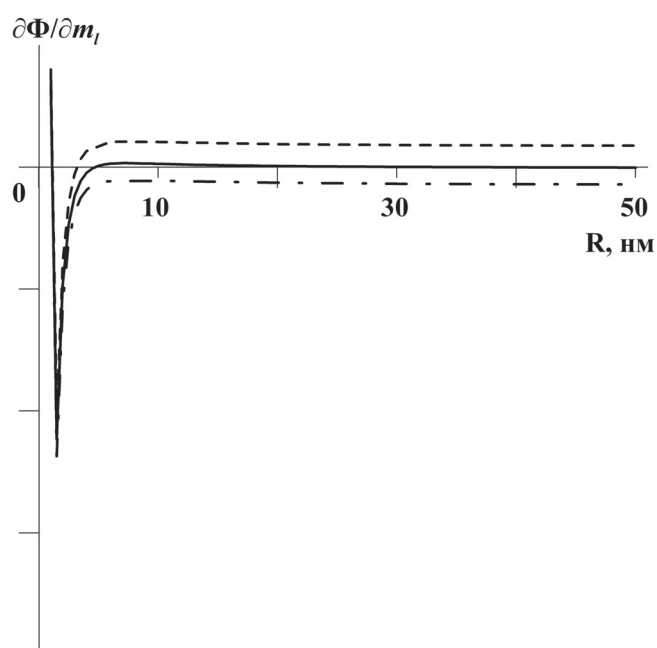


Рис. 2. Зависимость $\partial\Phi/\partial m_l$ от радиуса частицы при $z = 10$ для различных значений параметра γ : $\gamma = 1,1$ (сплошная линия), $\gamma = 0,3$ (штриховая линия), $\gamma = 3,0$ (штрих-пунктирная линия).

Наконец, в случае большого заряда зародыша, размер льдинки может достигать нескольких десятков нм, причем в случае небольшого ненасыщения паров рост останавливается, и в таком состоянии льдинка может находиться достаточно долгое время. Таким образом, может быть частично объяснен феномен существования полярных мезосферных отражений, имеющих место на высотах, больших 94 км (см. рис. 3), где давление паров воды приблизительно равно или даже может оказаться меньшим давления насыщенных паров. Образовавшиеся льдинки в области слабого ненасыщения, с одной стороны, достигнув радиуса 20–30 нм, перестают расти и утяжеляться, а с другой, в силу своих малых размеров, опускаются в область пересыщенных паров достаточно медленно, в течение многих часов, характерных для явлений PMSE и NLC [Kaifler et al., 2010].

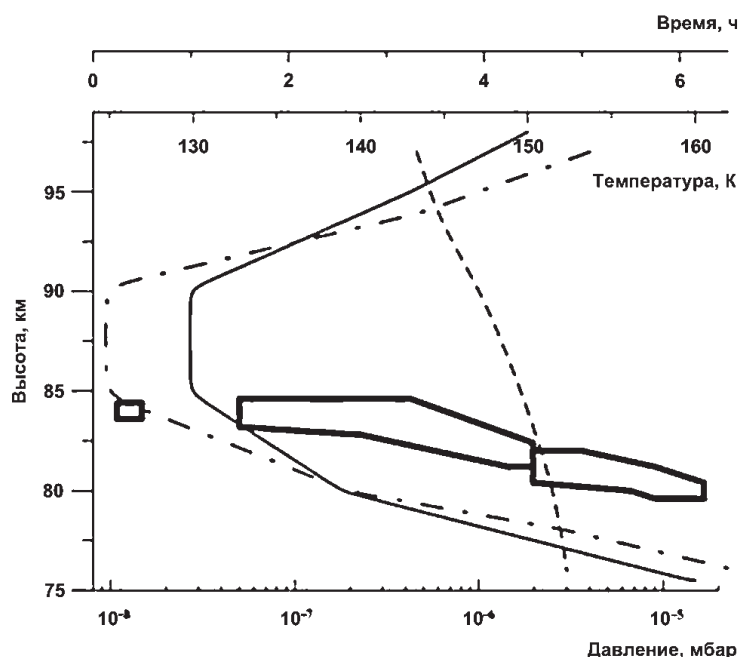


Рис. 3. Качественные высотные профили температуры воздуха (сплошная кривая), парциального давления паров воды (штриховая кривая) и давления насыщенных паров воды (штрих-пунктирная кривая). Пары воды пересыщены в диапазоне высот 77–94 км.

Жирные кривые характеризуют (в соответствии с данными [Kaifler et al., 2010]) временную эволюцию высот, на которых наблюдаются серебристые облака (показана седиментация облака, которое наблюдалось поначалу на высоте ок. 84 км, а затем в течение 6 часов опустилось на высоту порядка 80 км.)

Заключение

Итак, описан процесс конденсации и условий для роста частиц с учетом их зарядки и кривизны, что весьма важно для описания NLC и PMSE, поскольку концентрация насыщенных паров входит в основное уравнение для описания функции распределения частиц, составляющих NLC и PMSE в ионосфере [Дубинский, Попель, 2012]. Впервые учтен эффект уплотнения газовой (плазменной) фазы вокруг капли (твердой частицы) при конденсации. С учетом указанного эффекта скорректирован вывод формулы для нахождения критического радиуса, с которого начинается конденсация газа на поверхности капли (твердой частицы), а также исследована зависимость критического радиуса от параметров конденсирующегося вещества. Данное рассмотрение частично объясняет феномен существования полярных мезосферных отражений, имеющих место на высотах, больших 94 км, где давление паров воды приблизительно равно или даже может оказаться меньшим давления насыщенных паров.

Полученные соотношения актуальны также для моделирования плазменно-пылевых систем в ионосфере, в которых мелкодисперсные частицы образуются в результате конденсации вещества, что имеет место, например, в активных геофизических ракетных экспериментах типа North Star и Fluxus, где пылевая компонен-

та образуется в результате конденсации вещества плазменной струи, распространяющегося в почти пустое окружающее пространство [Popel et al., 2000; Киселев и др., 2006; Зецер и др., 2006].

Результаты исследования полезны также для оценки важности эффекта конденсации при формировании льда на поверхности Луны. Действительно, недавние исследования по детектированию потоков нейтронов, прошедших через участки лунной поверхности в южном полушарии Луны, проведенные Lunar Reconnaissance Orbiter, продемонстрировали присутствие в приповерхностной зоне Луны в области широт, превышающих 70° , областей, обогащенных водородом, что указывает на присутствие льда в приповерхностных областях Луны [Mitrofanov, 2010]. Кроме того, приповерхностный слой Луны представляет собой плазменно-пылевую систему [Голубь и др., 2012]. Таким образом, совместное исследование процессов конденсации газа полярных молекул и плазменно-пылевых процессов чрезвычайно актуально с точки зрения исследований и освоения Луны.

Работа выполнена по Программе 22 фундаментальных исследований Президиума РАН «Фундаментальные проблемы исследований и освоения Солнечной системы», по Программе 5 фундаментальных исследований ОНЗ РАН «Наночастицы: условия образования, методы анализа и извлечения из минерального сырья», а также при поддержке РФФИ (проект № 12-02-00270-а), Совета по грантам Президента РФ (проект № НШ-203.2012.5) для поддержки ведущих научных школ.

Литература

Голубь А.П., Дольников Г.Г., Захаров А.В. и др. Плазменно-пылевая система в приповерхностном слое освещенной части Луны // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 95, № 4. С. 198–204.

Дубинский А.Ю., Попель С.И. Формирование и эволюция плазменно-пылевых структур в ионосфере // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 96, № 1. С. 22–28.

Киселев Ю.Н., Косарев И.Б., Поклад Ю.В. Формирование нанокластеров и их взаимодействие с окружающей средой в активных геофизических экспериментах // Нано- и микромасштабные частицы в геофизических процессах / Под. ред. В.В. Адушкина, С.И. Попеля: сб. научн. тр. М.: МФТИ, 2006. С. 123–133.

Клумов Б.А., Морфилл Г.Е., Попель С.И. Формирование структур в запыленной ионосфере // ЖЭТФ. 2005. Т. 127, № 1. С. 171–185.

Лапшин В.Б., Яблоков М.Ю., Палей А.А. Давление пара над заряженной каплей // ЖФХ. 2002. Т. 76, № 10. С. 1901–1903.

Зецер Ю.И., Киселев Ю.Н., Поклад Ю.В., Рыбаков В.А. Образование микромасштабных частиц при активных экспериментах «Северная Звезда» // Нано- и микромасштабные частицы в геофизических процессах / Под. ред. В.В. Адушкина, С.И. Попеля: сб. научн. тр. М.: МФТИ, 2006. С. 116–122.

Kaifler N., Baumgarten G., Fiedler J., et al. Coincident measurements of PMSE and NLC above ALOMAR (69° N, 16° E) by radar and lidar from 1999–2008 // Atmospheric Chemistry and Physics Discussions. 2010. V. 10. P. 25081–25116.

Mitrofanov I.G., Sanin A.B., Boynton W.V., et al. Hydrogen Mapping of the Lunar South Pole Using the LRO Neutron Detector Experiment LEND // Science. 2010. V. 330, P. 483.

Popel S.I., A.A. Gisko, A.P. Golub', et al. Shock waves in charge-varying dusty plasmas and the effect of electromagnetic radiation // Phys. Plasmas. 2000. V. 7, No. 6. P. 2410–2416.