

Жидкое состояние системы водородных связей льда

М. И. Рыжкин⁺, А. В. Клюев*, В. В. Синицын⁺, И. А. Рыжкин⁺¹⁾

⁺ Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черногловка, Россия

* Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, Россия

Поступила в редакцию 20 июня 2016 г.

После переработки 30 июня 2016 г.

В этой статье теоретически показано, что кулоновское взаимодействие между нарушениями правил Бернала–Фаулера приводит к индуцированному температурой резкому увеличению их концентраций на 6–7 порядков величин. Этот фазовый переход первого рода сопровождается соизмеримым уменьшением времени релаксации и может быть интерпретирован как плавление системы водородных связей. Новая фаза с расплавленной водородной решеткой неустойчива в объемных образцах льда, и дальнейшее резкое увеличение кислородных вакансий и междоузлий завершает процесс плавления льда. Доля разрушенных водородных связей непосредственно после плавления равна 0.07 от их полного числа, что означает существенное сохранение кислородной решетки льда в воде.

DOI: 10.7868/S0370274X16160074

По многим причинам жидкая вода и ее самая распространенная фаза, называемая гексагональным льдом, могут считаться наиболее важными и интересными веществами. Фазовый переход между ними лежит в основе многих процессов на Земле, имеет решающее значение для существования всего живого в условиях Земли и для многочисленных приложений. Необычные физические свойства льда в основном определяются кардинальным различием их кислородной и протонной решеток.

В гексагональной модификации льда, которую для краткости мы будем далее называть просто льдом, ионы кислорода образуют гексагональную решетку, подобную решетке атомов углерода в гексагональной модификации алмаза. При этом каждый протон имеет по две позиции на каждой водородной связи, т.е. на отрезке между ближайшими ионами кислорода, которые смещены от ее середины. Таким образом, число возможных позиций для протонов вдвое больше их числа. В основном состоянии льда протоны распределены по этим позициям согласно правилам Бернала–Фаулера или правилам льда [1], которые накладывают следующие ограничения: 1) имеются два и только два протона вблизи каждого иона кислорода, 2) имеется один и только один протон на каждой водородной связи. На рис. 1 изображен фрагмент решетки гексагонального льда, удовлетворяющей правилам льда.

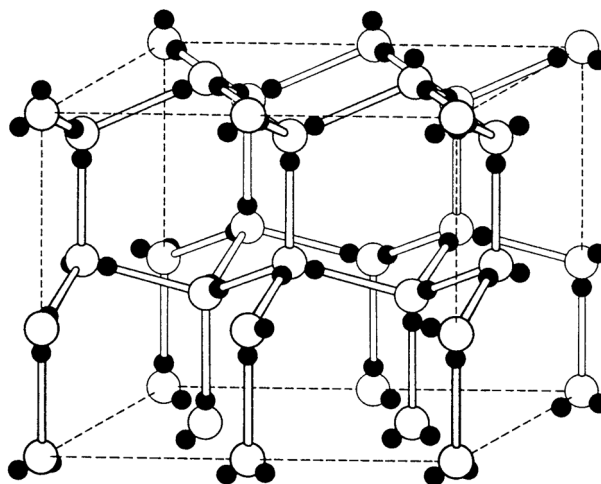


Рис. 1. Фрагмент решетки гексагонального льда. Кислородные ионы показаны светлыми кружками, они образуют гексагональную решетку. Протоны показаны темными кружками, их распределение удовлетворяет правилам льда

Полинг показал, что число протонных конфигураций, удовлетворяющих правилам льда, экспоненциально (от числа молекул) велико и предположил, что все они имеют одинаковую энергию, что предполагает существование ненулевой энтропии на одну молекулу при нулевой температуре [2]. Этот результат противоречит общепринятому утверждению о нулевой энтропии при нулевой температуре, известному как третий закон термодинамики. Тем не менее,

¹⁾e-mail: ryzhkin@bk.ru

гипотеза Полинга подтверждается многочисленными непрямыми и прямыми экспериментами, которые полно описаны в монографии [3]. Теоретическое обоснование гипотезы Полинга и объяснение того факта, почему кулоновское взаимодействие между протонами не нарушает вырождения конфигураций основного состояния, было дано значительно позднее [4, 5].

В любой конфигурации основного состояния движение любого протона приводит к нарушению правил льда и к увеличению энергии (см. рис. 1). Следовательно, релаксация протонной решетки невозможна при нулевой температуре. Однако она становится возможной при конечных температурах, благодаря появлению нарушений правил льда, называемых протонными дефектами. Ионные дефекты (H_3O^+ , OH^-) и дефекты связей (D, L) имеют самые низкие энергии возбуждения, равные 1.40 и 0.68 эВ на пару ионных дефектов и пару дефектов связей, соответственно (см. рис. 2, 3). Протонные дефекты также

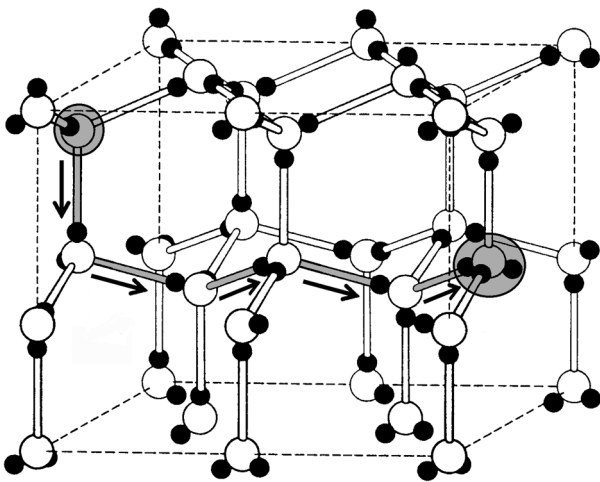


Рис. 2. Рождение и разделение ионных дефектов: H_3O^+ , OH^- – дефекты показаны большими кружками (кружки справа и слева, соответственно)

характеризуются эффективными зарядами, подвижностями и равновесными концентрациями. По существу они являются классическими квазичастицами, которые дают удобное описание релаксации протонной подрешетки под действием различных приложенных возмущений [6–8]. Действительно, при таком описании совершается переход от системы сильно взаимодействующих протонов с высокой концентрацией к слабо взаимодействующим квазичастицам, концентрация которых невелика.

Что касается воды, то при ее изучении большинство исследователей рассматривают различные структурные модели и парную функцию распределе-

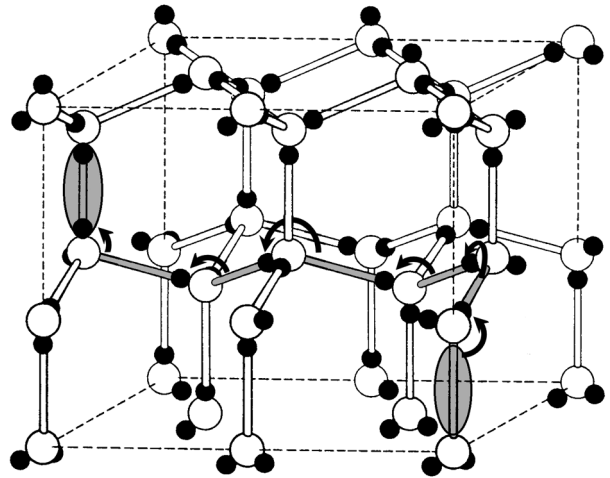


Рис. 3. Рождение и разделение дефектов связей: D, L дефекты показаны большими серыми овалами (овалы слева и справа, соответственно)

ния ионов кислорода $g_{\text{OO}}(r)$, которая определяется в экспериментах по рассеянию рентгеновских лучей и нейтронов. При этом все структурные модели воды можно разделить на две большие группы.

Первая группа включает двухкомпонентные модели воды и берет свое начало с работы Рентгена [9], в которой он рассматривал воду как смесь компоненты подобной льду и более плотной компоненты подобной “нормальной жидкости”. В последующие годы идеи Рентгена были существенно развиты в работах [10, 11, 12]. К этой же группе следует отнести межзельную модель Самойлова [13] и клатратную модель Полинга [14].

Вторая группа включает однородные модели и берет свое начало с работы Бернала–Фаулера [1], в которой они предположили, что вода имеет кристаллическую кислородную решетку, подобную решетке обыкновенного льда. Единственное различие состоит в том, что кислородная решетка воды есть комбинация решеток двух типов: менее плотной тридимитной решетки и более плотной решетки, подобной кварцу. Позднее модель Бернала–Фаулера была усовершенствована в работах [15–18]. Вторая группа включает в себя также перколяционную модель Стенли–Тейксейры [19]. Отметим, что все перечисленные модели воды в той или иной степени, динамически или статически, сохраняют в воде кислородную решетку льда.

Цель настоящей работы состоит в изучении возможного нового состояния льда с уже расплавленной протонной решеткой, но с еще сохранившейся решеткой ионов кислорода. Времена релаксации протонной системы в этом состоянии настолько малы, что

оно может быть названо как жидкое состояние системы водородных связей льда.

Наша модель состоит в следующем. Как было упомянуто выше, при нулевой температуре распределение протонов определяется правилами льда, а при конечных температурах должны возникать их нарушения или протонные дефекты. При фиксированной энергии образования дефектов E их концентрация увеличивается с ростом температуры как $n \propto \exp(-E/2kT)$. Однако такое описание не учитывает кулоновское взаимодействие между заряженными дефектами. Как мы покажем ниже, при кулоновском взаимодействии возможно уменьшение энергии образования дефектов с ростом их концентрации. Это уменьшение энергии образования дефектов приводит к резкому росту их концентраций при некоторой критической температуре, которое в свою очередь делает нестабильной кислородную решетку и приводит к полному плавлению льда.

Перейдем к детальному описанию нашей модели и рассмотрим процесс образования пары дефектов. Пусть для определенности это будет пара дефектов связей. Мы разделим процесс образования свободных дефектов на две стадии (см. рис. 3). На первой стадии протон перемещается с одной связи на одну из ближайших связей, и рождается пара заряженных дефектов, разделенных минимальным расстоянием, равным $b = \sqrt{2/3}r_{OO}$, где $r_{OO} = 2.76 \cdot 10^{-8}$ см есть расстояние между ближайшими ионами кислорода. Этот процесс требует энергию E_{34}^1 , где нижний индекс 34 обозначает пару D, L дефектов. На второй стадии заряженные дефекты должны быть удалены друг от друга на достаточно большое расстояние, порядка среднего расстояния между дефектами. Этот процесс требует энергию E_{34}^2 , которая может быть оценена следующим образом. Экранированный потенциал $\varphi_{34}(r)$ дефекта D типа с размером b для расстояния $r > b$ дается уравнением [20]

$$\varphi_{34}(r) = \frac{q_{34} \exp(\kappa b)}{1 + \kappa b} \cdot \frac{\exp(-\kappa r)}{r}, \quad (1)$$

где обратная длина экранирования определяется концентрацией как ионных дефектов, так и дефектов связей

$$\kappa = \sqrt{\frac{8\pi}{kT}(q_{12}^2 n_{12} + q_{34}^2 n_{34})}. \quad (2)$$

Здесь n_{12}, n_{34} – объемные концентрации пар ионных дефектов и пар дефектов связей, $q_{12}, -q_{12}, q_{34}, -q_{34}$ – эффективные заряды H_3O^+, OH^-, D, L дефектов соответственно. Тогда вторая часть энергии образова-

ния пары дефектов связей может быть записана в следующем виде

$$E_{34}^2 = - \int_b^\infty q_{34} \frac{d\varphi_{34}}{dr} dr = \frac{q_{34}^2}{b} \frac{1}{1 + \kappa b}. \quad (3)$$

Полная энергия образования пары ионных дефектов равна сумме $E_{34} = E_{34}^1 + E_{34}^2$. Аналогичное выражение может быть написано и для энергии образования пары ионных дефектов с заменой минимального расстояния между дефектами после первой стадии $b \rightarrow a = r_{OO}$.

Существенно, что вторая часть энергии E_{34}^2 зависит от обратной длины экранирования и она уменьшается при $\kappa \rightarrow \infty$. Следовательно, увеличение концентрации дефектов связей усиливает экранирование и понижает энергию образования дефектов E_{34}^2 , что в свою очередь повышает их концентрацию. При достаточно высокой температуре эта “положительная обратная связь” может вызвать резкий рост концентрации дефектов.

Чтобы изучить этот эффект количественно, необходимо вывести выражение для свободной энергии протонной системы $F = E - TS$ как функции их концентраций и исследовать его минимумы. Энтропия протонной системы льда как функция их концентраций была рассчитана в работе [21]. Используя ее результаты и результаты для энергии, приведенные выше, мы получаем выражение для свободной энергии протонной системы на одну молекулу воды в следующем виде

$$\begin{aligned} f = & E_{12}^1 x + 2E_{34}^1 y + \frac{q_{12}^2/a}{1 + \kappa a} + \frac{2q_{34}^2/b}{1 + \kappa b} + \\ & + kT \left[2x \ln x + (1 - 2x) \ln (1 - 2x)/3 \right] + \\ & + 2kT \left[2y \ln 2y + (1 - 2y) \ln (1 - 2y) \right]. \quad (4) \end{aligned}$$

Здесь $x = n_{12}/N, y = n_{34}/2N$ – относительные концентрации пар дефектов, $N = 3\sqrt{3}/8r_{OO}^3$ – число молекул воды в единице объема. Первые два слагаемых представляют вклады энергий на первых стадиях образования дефектов, третье и четвертое слагаемые – энергии, необходимые для вторых стадий процессов образования дефектов. Минимальные расстояния между дефектами, т.е. расстояния после завершения первых стадий, равны a и b для ионных дефектов и дефектов связей соответственно. Пятое и шестое слагаемые представляют вклад энтропии в свободную энергию. Равновесные концентрации дефектов x, y даются минимумами свободной энергии.

Но перед тем, как исследовать выражение для свободной энергии, в уравнении (4) необхо-

димом учесть высокочастотную диэлектрическую проницаемость льда. Для расстояний, много больших межатомных расстояний, ее значение равно $\epsilon_\infty(r \gg r_{OO}) = 3.2$. Если же расстояние много меньше межатомных расстояний, то ее значение должно быть $\epsilon_\infty(r \ll r_{OO}) = 1$. Однако в уравнение (4) входит взаимодействие зарядов на расстояниях a, b , сравнимых с межатомными расстояниями, для которых значение высокочастотной диэлектрической проницаемости определить трудно. По этой причине мы будем считать $\epsilon_\infty(a), \epsilon_\infty(b)$ подгоночными параметрами из интервала 1 до 3.2. Кроме того, мы выбираем экспериментальные значения для эффективных зарядов $q_{12} = 0.62e, q_{34} = 0.38e$, где e – заряд протона, и следующие конкретные значения для четырех свободных параметров: $E_{12}^1 = 0.64$ эВ, $E_{34}^1 = 0.05$ эВ, $\epsilon_\infty(a) \approx 2.6527, \epsilon_\infty(b) \approx 1.4548$. После этого, используя уравнения (2), (4), мы приходим к выражению для свободной энергии как функции x, y , численный анализ которого дает следующие результаты.

Во-первых, мы установили, что при всех температурах $y \gg x$, и это есть следствие различия энергий образования $E_{12}^1 > E_{34}^1$. При типичных температурах концентрация ионных дефектов x около 10^{-6} от концентрации дефектов связей y . Следовательно, большая часть результатов может быть получена в приближении $x \approx 0$.

Во-вторых, мы обнаружили, что при выбранных значениях параметров свободная энергия имеет два локальных минимума при $y = y_1$ и $y = y_2$, причем $y_1 \ll y_2$. При низких температурах, а именно при $T < T_c$, первый минимум при $y = y_1$ соответствует более низкому значению свободной энергии, т.е. соответствует стабильному состоянию системы, которое представляет собой обыкновенный лед с низкой концентрацией дефектов связей. В этом случае второй локальный минимум при $y = y_2$ соответствует метастабильному состоянию. С увеличением температуры первый локальный минимум повышается, а второй понижается, и при температуре $T = T_c$ они сравниваются. При этой температуре происходит фазовый переход в новую фазу, которая представляет собой лед с жидкой системой водородных связей. На рис. 4 изображен график свободной энергии с двумя равными минимумами при $T = T_c$. Так как минимумы находятся при очень различных значениях y , то их невозможно показать на едином графике. По этой причине левый минимум изображен на вставке в увеличенном масштабе. Практически точное совпадение критической температуры с температурой плавления льда

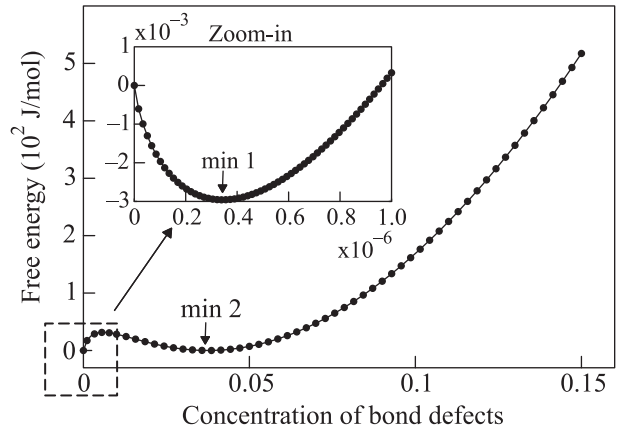


Рис. 4. График свободной энергии как функции концентрации дефектов связей, рассчитанной при температуре $T_c = 273$ К

является следствием выбора подгоночных параметров.

Мы интерпретируем новую фазу с кардинально увеличенной концентрацией дефектов связей, но с еще сохранившейся кислородной решеткой как промежуточную фазу между льдом и водой. Эксперимент показывает, что такая фаза никогда не реализуется в объемных образцах льда, т.к. увеличение концентрации дефектов связей приводит к разупорядоченности кислородной решетки. Однако такая фаза могла бы существовать вблизи поверхности льда, во льду (воде) в нанопорах или при высоком давлении. Промежуточная фаза есть предшественник реального плавления льда, и она может быть важна для понимания этого процесса. Некоторые свойства промежуточной фазы могут сохраняться даже после разрушения кислородной решетки, и мы можем наблюдать их в свойствах воды при температурах, близких к температуре плавления. Более высокая плотность воды по сравнению со льдом может быть объяснена увеличенной концентрацией дефектов связей и релаксацией кислородной решетки вблизи них, например, образованием комплексов D -дефектов с кислородными междоузлиями, описанными в работе [22].

В-третьих, на рис. 5 приведены графики равновесных концентраций дефектов как функций обратной температуры. Как видно из графиков (рис. 5), концентрации ионных дефектов, и дефектов связей довольно точно описываются экспоненциальной зависимостью от обратной температуры вида $x, y \sim \exp(-E_{x,y}/2kT)$ как ниже, так и выше критической температуры. Энергии активации для ионных дефектов равны 1.40 и 0.74 эВ для льда и “воды” соответственно, тогда как для дефектов связей

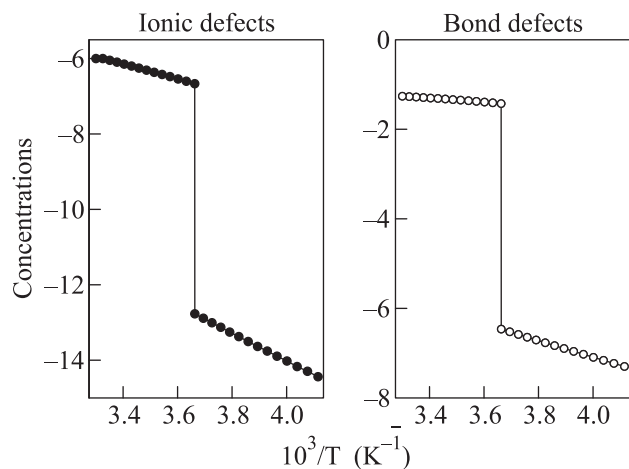


Рис. 5. Рассчитанные относительные концентрации протонных дефектов в логарифмическом масштабе как функции обратной температуры

они равны 0.68 и 0.14 эВ. Эти значения очень близки к наиболее надежным экспериментальным результатам [3, 23–25]. При критической температуре концентрации дефектов скачком увеличиваются на 6–7 порядков. Сразу после плавления относительная концентрация дефектов связей около 0.07.

В-четвертых, на рис. 6 изображена температурная зависимость конфигурационной энтропии, кото-

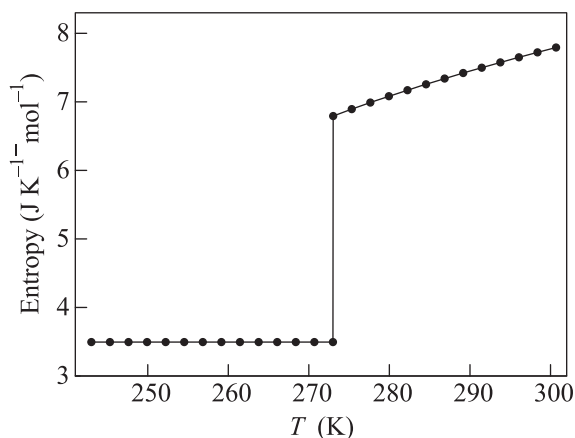


Рис. 6. Рассчитанная конфигурационная энтропия протонной системы как функция температуры

рая испытывает скачок при критической температуре. Величина скачка дает скрытую теплоту перехода, которая равна примерно 0.17 от экспериментального значения теплоты плавления льда. Однако при таком сравнении (скрытой теплоты перехода с тепловой плавления льда) к изменению конфигурационной энтропии протонной системы следует добавить изменение энтропии из-за разрушения кислородной

решетки. Последнее изменение может быть оценено с использованием двухкомпонентной модели аморфного льда, предложенной в работе [26]. Согласно [26], разрушение водородных связей дает две компоненты: кластеры обыкновенного гексагонального льда с низкой плотностью и кластеры с высокой плотностью, в которых кислородная решетка разрушена. Изменение энтропии при этом переходе около 0.30 от теплоты плавления льда. Тогда полный вклад разрушения протонной и кислородной решеток в теплоту плавления равен примерно 0.47 от экспериментального значения. Оставшаяся разность, около 0.53 от теплоты плавления льда, может быть приписана колебательным степеням свободы, неучитываемым при нашем подходе.

Наконец следует отметить, что наша модель согласуется с результатами изучения электрических свойств льда и воды в окрестности температуры плавления льда [23–25]. Действительно, как показано выше, относительная концентрация дефектов связей в воде при таких температурах не превышает 0.07. Таким образом, в новой фазе только около 0.07 кислородной решетки может быть разрушено благодаря ее релаксации. Тем не менее, этого может быть достаточно для того, чтобы кислородная решетка приобрела свойства жидкости [27]. Но большая часть кислородной решетки сохраняет тетраэдрическую структуру льда, что дает основания описать электрические свойства воды теорией Жаккара [8]. При этом, на первый взгляд, кажется, что высокочастотная (определяемая дефектами связей) и низкочастотная (определяемая ионными дефектами) проводимости должны увеличиваться примерно в одинаковое число раз (в соответствии с увеличением концентраций). Однако эксперимент показывает, что высокочастотная проводимость действительно увеличивается на 6–7 порядков (см. рис. 5 для увеличения концентраций), тогда как низкочастотная проводимость увеличивается только в 30–40 раз. Это кажущееся противоречие с экспериментом объясняется резким падением подвижности ионных дефектов в новой фазе. Действительно, ионные дефекты двигаются путем прыжков протонов вдоль водородных связей, и связи с *D* и *L* дефектами являются для них тушиковыми, через такие связи их движение невозможно. Таким образом, резкое увеличение концентрации дефектов связей должно приводить к резкому уменьшению подвижности ионных дефектов.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН “Материя при высоком давлении” и Министерства Образования и Науки Российской Федерации: Государственное Задание “Проведение

научно-исследовательских работ”, код проекта 2183, а также Соглашением # 02.В.49.21.0003 между МОН РФ и ННГУ.

1. J. D. Bernal and R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.* **1**, 515 (1933).
2. L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 2680 (1935).
3. V. F. Petrenko and R. W. Whitworth, *Physics of Ice*, Oxford University Press, Oxford (1999).
4. M. J. P. Gingras and B. C. den Hertog, *Can. J. Phys.* **79**, 1351 (2001).
5. S. V. Isakov, R. Moessner, and S. L. Sondhi, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 217201 (2005).
6. N. Bjerrum, *Kongelige Videns. Selskab Matematisk-fysiske Meddelelser* **27**, 1 (1951).
7. H. Granicher, *Z. Kristallographic* **110**, 432 (1958).
8. C. Jaccard, *Phys. Kondens. Mater.* **3**, 99 (1964).
9. W. C. Roentgen, *Ann. Phys.* **45**, 91 (1892).
10. G. Nemethy and H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.* **36**, 3382 (1962).
11. A. T. Hagler, H. A. Scheraga, and G. Nemethy, *J. Phys. Chem.* **76**, 3229 (1972).
12. M. S. Jhon and H. Eyring, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **27**, 45 (1976).
13. O. Y. Samoilov, *Structure of Aqueous Electrolyte Solutions and Hydration of Ions*, Consultant Bureau, N.Y. (1965).
14. L. Pauling, *The Structure of water*, in *The Hydrogen Bonding*, ed. by D. Hadzi, Pergamon Press, London (1957).
15. J. A. Pople, *Proc. R. Soc. London A* **205**, 163 (1951).
16. J. D. Bernal, *Proc. R. Soc. London A* **280**, 299 (1964).
17. C. A. Angell, *J. Phys. Chem.* **75**, 3698 (1971).
18. M. G. Sceats, M. Stravola, and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **70**, 3927 (1979).
19. H. E. Stanley and J. Teixeira, *J. Chem. Phys.* **73**, 3404 (1980).
20. R. A. Robinson and R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworth's Scientific Publication, London (1959).
21. V. F. Petrenko and I. A. Ryzhkin, *J. Phys. Chem.* **101**, 6285 (1997).
22. C. Haas, *Phys. Lett.* **3**, 126 (1962).
23. V. G. Artemov and A. A. Volkov, *Ferroelectrics* **466**, 158 (2014).
24. A. V. Klyuev, I. A. Ryzhkin, and M. I. Ryzhkin, *JETP Lett.* **100**, 604 (2014).
25. V. G. Artemov, I. A. Ryzhkin, and V. V. Sinitsyn, *JETP Lett.* **102**, 41 (2015).
26. E. G. Ponyatovsky, V. V. Sinitsyn, and T. A. Pozdnyakova, *JETP Lett.* **60**, 360 (1994).
27. Ya. I. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford University Press, Oxford (1946).