

Модель квазижидкого поверхностного слоя льда

И. А. Рыжкин⁺¹⁾, М. И. Рыжкин⁺, В. В. Синицын⁺, А. В. Ключев^{*}

⁺ Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

^{*} Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, Россия

Поступила в редакцию 23 октября 2017 г.

После переработки 30 октября 2017 г.

Разработанная ранее модель промежуточной фазы льда с жидкой системой водородных связей применяется для описания квазижидкого поверхностного слоя. Такой подход приводит к двухкомпонентной модели квазижидкого поверхностного слоя льда. Во внешней части слоя расплавлена как протонная подрешетка, так и кислородная – это вода или подслой Томсона, во внутренней части слоя расплавлена только протонная подрешетка, а кислородная подрешетка сохраняет свою структуру (жидкое состояние системы водородных связей или подслой Фарадея). Предлагаемая модель дает правильные по порядку величины оценки различных физических характеристик слоя, объясняет противоречие между гипотезами Фарадея и Томсона, согласуется с недавними экспериментальными результатами и исследованиями численными методами.

DOI: 10.7868/S0370274X17230138

Введение. Вода и ее твердая фаза – лед обладают целым рядом настолько необычных свойств, что их принято называть особенностями. Одним из таких необычных свойств является существование вблизи поверхности льда при не слишком низких температурах квазижидкого слоя, который отвечает за катание на коньках и лыжах, смерзание снега, течение ледников, адгезию льда.

Впервые гипотеза о существовании квазижидкого слоя льда была высказана Майклом Фарадеем еще в середине 19-го века в результате экспериментов по смерзанию ледяных шаров [1]. Результаты экспериментов привели Фарадея к предположению о существовании на поверхности льда особого квазижидкого слоя, отличного как ото льда, так и от воды. Другая точка зрения на природу квазижидкого слоя была высказана Джеймсом Томсоном, который считал квазижидкий слой пленкой обыкновенной воды, возникающей на поверхности из-за понижения температуры плавления льда в результате приложенного давления [2]. Простота гипотезы Томсона привела к ее широкому распространению, но в действительности плавление давлением является несостоятельным с количественной точки зрения. Так, используя современные данные о фазовой диаграмме льда, можно оценить, что давление человека среднего веса на обычных коньках понижает температуру

плавления примерно на 0.1 К, т.е. гипотеза Томсона не может объяснить катание на коньках при температурах, ниже точки плавления. Несмотря на существенное различие обе гипотезы до сих пор используются для объяснения экспериментальных результатов. Так эксперименты по каналированию протонов [3], рассеянию рентгеновских лучей [4], численные результаты эксперимента методами молекулярной динамики [5] показывают очень высокую степень неупорядоченности кислородной подрешетки в приповерхностном слое льда, что соответствует гипотезе Томсона. С другой стороны, было установлено, что форма линии ядерного магнитного резонанса в приповерхностном слое отличается как от линий в воде, так и во льду [6, 7]. Помимо этого, измерения поверхностной проводимости льда [8] можно объяснить, только предположив удельную электрическую проводимость равной $10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}$, что на порядок превышает удельную проводимость воды. Данные результаты больше согласуются с гипотезой Фарадея.

Теоретические подходы к проблеме квазижидкого слоя также можно разделить на две группы, соответствующие вышеупомянутым гипотезам. Так в работах [9] для объяснения существования квазижидкого слоя использовалось избыточное давление, возникающее благодаря притяжению поверхностных атомов атомами внутренних слоев. В работах [10, 11] рассматривалось предположение, что поверхностная

¹⁾e-mail: ryzhkin@issp.rac.ru

энергия границы лед/воздух выше, чем сумма поверхностных энергий лед/вода и вода/воздух. Эти работы можно рассматривать в пользу гипотезы Томсона: квазижидкий слой в них предполагается идентичным обыкновенной воде.

С другой стороны в работах Флетчера [12–14] разработана модель, основанная на несовместимости упорядочения протонов в объеме и на поверхности, в результате которой приповерхностный слой льда с необходимостью должен содержать нарушения правил льда: ионные дефекты и дефекты связей. Согласно модели Флетчера, переходной слой от поверхностного упорядочения к объемному упорядочению, обогащенный точечными дефектами, является квазижидким слоем льда. Модель Флетчера правильно указывает на основную причину образования квазижидкого слоя, но она не дает количественного объяснения аномально высокой поверхностной электрической проводимости даже по порядку величины.

В работах [15, 16] была предложена модель квазижидкого слоя, основанная на существовании фазового перехода в объеме льда, который заключается в резком росте нарушений правил льда при росте температуры. При этом граничные условия на поверхности таковы, что подобный переход на поверхности реализуется при температурах ниже температуры плавления. В результате, поверхностный слой льда при не слишком низких температурах должен содержать очень высокую концентрацию точечных дефектов, что могло бы объяснить аномально высокую поверхностную проводимость. К сожалению, в этих работах учитывались только ионные дефекты, концентрация которых на много порядков ниже, чем концентрация дефектов связей, что приводило к возникновению квазижидкого слоя при температурах намного выше температуры плавления льда.

В данной работе мы используем недавно разработанную нами модель промежуточного состояния льда с жидким состоянием системы водородных связей [17] для описания структуры квазижидкого слоя льда. Как будет показано далее, квазижидкий поверхностный слой льда является слоем с повышенной на много порядков концентрацией как дефектов связей, так и ионных дефектов. При этом высокая концентрация дефектов связей делает нестабильной кислородную решетку непосредственно вблизи поверхности, т.е. внешняя часть переходного слоя фактически является жидкой водой, что согласуется с теорией Томсона. При удалении от поверхности концентрация дефектов связей уменьшается и достигает значения, при котором кислородная решетка становится устойчивой. Тогда внутренняя часть переход-

ного слоя с сохранившейся кислородной решеткой, но с повышенной на несколько порядков концентрацией точечных дефектов, является фазой, отличной как ото льда, так и от воды, что согласуется с гипотезой Фарадея. Такая область является реализацией промежуточного состояния льда с жидкой системой водородных связей.

Модель и основные уравнения. Далее мы используем разработанную нами модель фазы льда с жидким состоянием системы водородных связей [17]. Основное содержание этой модели состоит в следующем. При нулевой температуре структура протонной системы льда определяется правилами льда и является замороженной. При конечных температурах появляются нарушения правил льда: ионные дефекты H_3O^+ , OH^- и дефекты связей D , L концентрации которых определяются энергиями образования, и которые играют роль классических квазичастиц в описании протонной подсистемы льда. С ростом концентраций дефектов их энергии образования уменьшаются, что приводит к дальнейшему увеличению концентраций. При повышении температуры эта положительная обратная связь приводит к скачкообразному росту концентраций дефектов, что можно рассматривать как фазовый переход первого рода. Оценки показывают, что при всех температурах концентрация ионных дефектов примерно на 6 порядков ниже концентрации дефектов связей. Поэтому при рассмотрении причин фазового перехода можно ограничиться учетом только дефектов связей. Тем не менее, наличие ионных дефектов также важно, так как именно они определяют статическую электрическую проводимость льда.

Используя результаты работы [17], при учете только дефектов связей свободная энергия на одну молекулу воды имеет вид

$$f(n) = E_1^{34}n + \frac{E_2^{34}n}{1 + 362\sqrt{n/T}} + kT[2n \ln 2n + (1 - 2n) \ln(1 - 2n)], \quad (1)$$

где $f(n)$ – свободная энергия на одну молекулу воды, выраженная в эВ, $n = N_{34}/2N$ – относительная концентрация дефектов связей, N_{34} , N – объемные концентрации дефектов связей и молекул воды соответственно, T – температура, $E_1^{34} \approx 0.09$, $E_2^{34} \approx 1.27$ эВ.

Следуя работе [18], свободную энергию на единицу поверхности в неоднородной системе можно записать в виде функционала:

$$F[n] = N \int_0^\infty \left[\frac{\lambda}{2} (\nabla n)^2 + f(n) \right] dx, \quad (2)$$

где z – координата, перпендикулярная к поверхности, константа λ – размерность энергии в эВ, умноженной на квадрат длины. Эта константа характеризует повышение свободной энергии в результате неоднородного распределения дефектов, она может быть определена в результате вычисления поверхностной энергии и сравнения результата с экспериментальным значением. В данной работе мы используем для нее значение $\lambda = 1.3a^2$, где $a = 2.76 \text{ \AA}$ – длина водородной связи.

Равновесная концентрация дефектов связей определяется минимизацией функционала (2), что дает дифференциальное уравнение второго порядка. Первый интеграл этого уравнения находится без труда, в результате мы приходим к уравнению первого порядка с заданным значением на поверхности:

$$\frac{dn}{dx} = -\sqrt{\frac{2}{\lambda}[f(n) - f(n_B)]}, \quad N(0) = n_S \quad (3)$$

где n_B – концентрация дефектов в объеме образца.

Результаты и обсуждение. Задача (3) решается численно, но полезно проанализировать решение и качественно. Для этого рассмотрим подкоренное выражение в правой части, которое изображено на рис. 1.

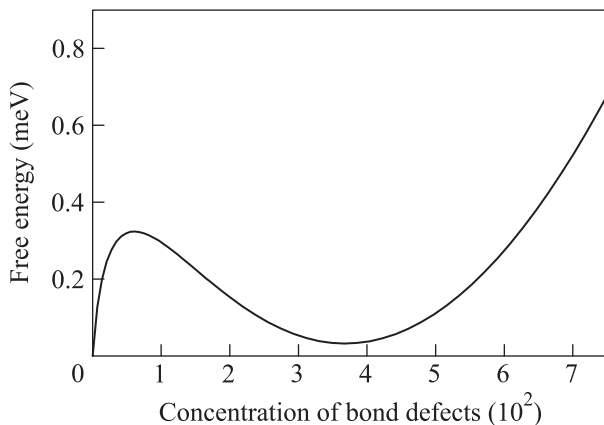


Рис. 1. Свободная энергия $f(n) - f(n_B)$ как функция концентрации дефектов связей. Левый минимум соответствует равновесной концентрации в объеме n_B , правый минимум при $n = n_m$ соответствует метастабильному состоянию. Температура $T = 272 \text{ К}$

Пусть граничное значение $n_S < n_m$. В окрестности точки n_B правая часть (1) линейна по концентрации, и $n(x)$ экспоненциально убывает на расстояниях порядка длины водородной связи a . Вне окрестности точки n_B концентрация убывает с расстоянием еще быстрее. Суммируя, можно сказать, что при условии $n_S < n_m$ концентрация сначала быстро падает

почти до значения порядка n_B и затем экспоненциально выходит на объемное значение. Фактически это означает отсутствие протяженной области, где концентрация дефектов связей значительно превышает объемное значение, т.е. отсутствие квазижидкого слоя.

Теперь рассмотрим случай $n_S > n_m$. В этом случае концентрация, уменьшаясь от значения на поверхности до объемного значения, должна пройти через окрестность точки $n = n_m$, в которой значение правой части уравнения (3) при температурах, близких к температуре плавления, мало. В результате при концентрации порядка $n \approx n_m$ должна образоваться широкая ступенька в зависимости концентрации от расстояния, которая и интерпретируется нами, как квазижидкий слой. Отметим необычность возникновения толстого переходного слоя вблизи поверхности при фазовом переходе *первого рода*. Обычно такие переходные слои возникают при фазовых переходах *второго рода* и связаны с наличием корреляционной длины. При фазовом переходе первого рода аналог корреляционной длины равен порядку межмолекулярного расстояния, но, как мы видим, имеется другой механизм образования толстого переходного поверхностного слоя.

На рис. 2 изображены результаты численного расчета концентрации дефектов связей, как функции

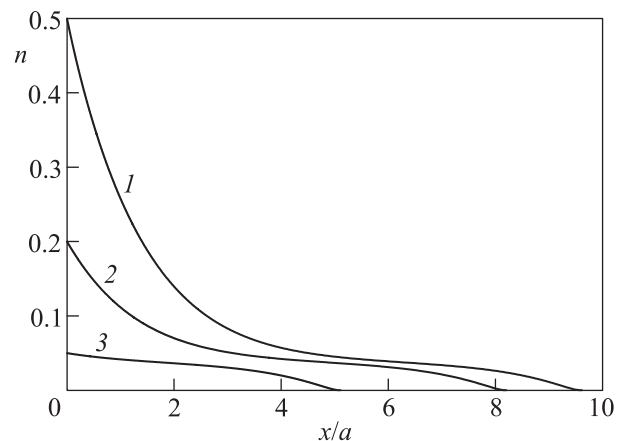


Рис. 2. Концентрация дефектов связей как функция безразмерного расстояния от поверхности x/a при условиях на поверхности: 1, 2, 3 соответствуют $n_S = 0.5, 0.2, 0.05$, $T = 272.5 \text{ К}$

безразмерного расстояния до поверхности x/a при различных значениях поверхностной концентрации, которые подтверждают приведенное качественное рассмотрение. Заметим также, что согласно [14] значение поверхностной концентрации $n_S \approx 0.5$, тогда как согласно [17] $n_m \leq 0.07$, т.е. условие $n_S > n_m$

выполняется. Из рис. 2 следует, что при этом условии сначала происходит быстрое падение концентрации дефектов связей от поверхностного значения до величины около n_m . Затем идет область, в которой концентрация дефектов связей порядка $n \approx n_m$, это – область ступеньки на графике. Область с повышенной концентрацией дефектов связей, т.е. область ступеньки и область левее ее, интерпретируется нами как квазжидкий поверхностный слой льда. Наконец, в самой правой части графика концентрация дефектов связи снова быстро падает до объемного значения порядка 10^{-7} .

На рис. 3 приведены зависимости концентрации дефектов связей от безразмерного расстояния для

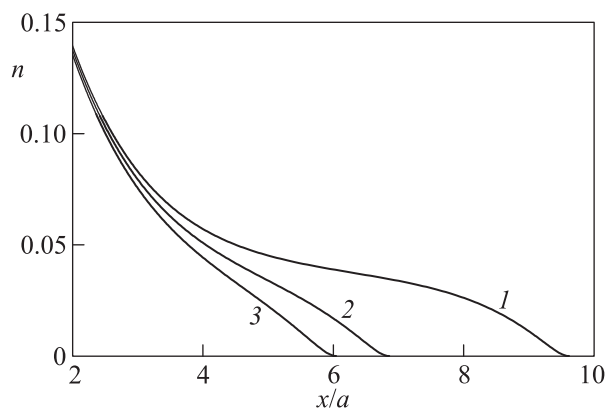


Рис. 3. Концентрация дефектов связей как функция безразмерного расстояния от поверхности x/a при условии $n_S = 0.5$ для различных температур: 1, 2, 3 соответствуют $T = 272.5, 268, 263$ К

трех различных температур. Наши расчеты показывают, что при выбранных значениях констант ступенька в зависимости концентрации от расстояния, т.е. фактически квазжидкий слой, исчезает при температуре около 260 К. Это значение заметно отличается от экспериментального значения температуры исчезновения квазжидкого слоя, которое по большинству экспериментальных результатов около 243 К. Однако, такое расхождение может быть объяснено релаксацией приповерхностных слоев льда. Так незначительное уменьшение длины водородной связи и соответствующее уменьшение диэлектрической проницаемости оказывается достаточным для сохранения ступеньки до температуры около 243 К.

Далее, область квазжидкого слоя должна быть разделена на два участка в зависимости от значения концентрации дефектов связей. Основанием для такого деления является неустойчивость кислородной решетки при некоторой критической концентрации, которую мы обозначим как $4n_{\max}$. В работе [17] была

дана оценка этого значения как $n_{\max} \approx 0.07$, и высказано предположение, что данная неустойчивость ответственна за реальное плавление льда. Учитывая это, мы считаем, что внешняя область квазжидкого слоя, в которой $n_{\max} < n < n_S$, является расплавленным льдом, т.е. водой. Эту область можно назвать слоем Томсона, в том смысле она действительно является жидкой водой, но ее образование не связано с избыточным давлением в приповерхностной области. Внутренняя область квазжидкого слоя, в которой $n_B \ll n < n_{\max}$, является состоянием льда с жидкой системой водородных связей. Эта часть квазжидкого слоя может быть названа слоем Фарадея.

После того как вычислена концентрация дефектов связей в зависимости от расстояния, соответствующая зависимость концентрации ионных дефектов может быть вычислена по формуле

$$m(x) = \frac{2}{3} \exp \left[- \frac{E_1^{12} + \frac{E_2^{12}}{1+443\sqrt{n(x)/T}}}{2kT} \right], \quad (4)$$

где $m = N_{12}/N$, N_{12} – концентрация ионных дефектов, $E_1^{12} \approx 0.67$, $E_2^{12} \approx 0.73$ эВ [17]. Физический смысл этой формулы очень прост: это концентрация ионных дефектов, энергия активации которых изменяется, благодаря экранировке в основном дефектами связей.

Равновесные концентрации ионных дефектов как функция расстояния до поверхности образца изображены на рис. 4. При этом три кривые этого рисунка соответствуют трем кривым на рис. 2. Используя рис. 4 можно оценить избыточное число ионных дефектов в подслое Фарадея, т.е. поверхностную проводимость. Оценки дают значение $\geq 10^{-1}$ Ом $^{-1}$ м $^{-1}$, что по порядку величины совпадает с экспериментальными результатами.

Отметим, что слой Томсона, также содержащий очень высокую концентрацию ионных дефектов, имеет заметно меньшую статическую проводимость, так как подвижность ионных дефектов в нем понижена на порядки в результате разрушения кислородной решетки.

Наши расчеты показывают, что концентрация ионных дефектов заметно повышена там, где концентрация дефектов связей превышает примерно $n \approx 0.001$. В этой области дефектов связей достаточно много, чтобы экранировать кулоновское взаимодействие между ионными дефектами, что приводит к понижению энергии образования ионных дефектов и росту их концентрации. Область, в которой $0.07 \leq n < 0.001$ соответствует слою Фарадея и она заметно шире, чем слой Томсона (область $n \geq 0.07$). Так

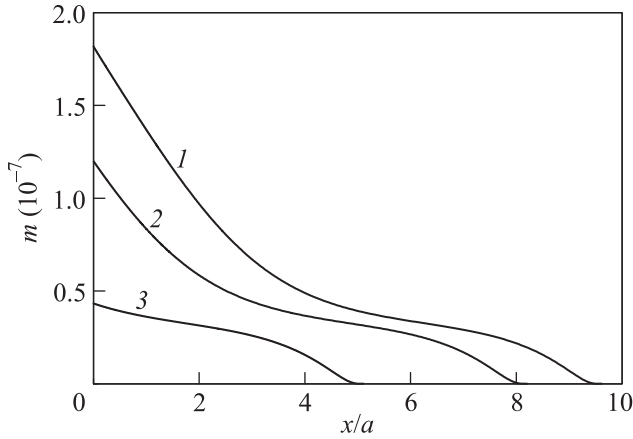


Рис. 4. Концентрация ионных дефектов как функция безразмерного расстояния от поверхности x/a при различных граничных условиях на поверхности для концентрации дефектов связей: 1, 2, 3 соответствуют поверхностной концентрации $n_s = 0.5, 0.2, 0.05$. Температура $T = 272.5 \text{ K}$

же из расчетов следует, что слой Фарадея исчезает при более низкой температуре, чем слой Томсона. В целом это согласуется с экспериментальным результатом: измерения поверхностной проводимости приводят к более толстым квазижидким слоям и к более низким температурам их вымерзания. Наконец отметим, что наша двухкомпонентная модель квазижидкого поверхностного слоя льда также согласуется с результатами работы [19], в которой квазижидкий слой исследовался методами SFG-спектроскопии и методом молекулярной динамики.

Выводы. Обобщение модели льда с жидким состоянием системы водородных связей на неоднородный случай приводит к двухкомпонентной структуре квазижидкого слоя льда, дает правильные оценки

основных физических характеристик квазижидкого слоя и устраняет кажущееся противоречие между гипотезами Фарадея и Томсона.

Работа поддержана РФФИ (грант # 17-02-00512), а также программой Президиума РАН “Материя при высоком давлении”.

1. M. Faraday, *Philos. Mag.* **17**, 162 (1859).
2. J. Thomson, *Proc. R. Soc. Ser. A* **11**, 198 (1861).
3. I. Golecki and C. Jaccard, *Phys. Lett. A* **63**, 374 (1977).
4. A. Kouchi, Y. Furukawa, and T. Kuroda, *J. de Phys. C1* **48**, 675 (1987).
5. G. J. Kroes, *Surf. Sci.* **275**, 365 (1992).
6. В. И. Квливидзе, В. Ф. Киселев, Л. А. Ушакова, *ДАН СССР* **191**, 1088 (1970).
7. Y. Mizuno and N. Hanafuza, *J. de Phys. C1* **48**, 511 (1987).
8. N. Maeno and H. Nishimura, *J. Glaciol.* **21**, 193 (1978).
9. L. Makkonen, *J. Chem. Phys. B* **101**, 6196 (1997).
10. S. Takagi, *J. Colloid Interface Sci.* **137**, 446 (1990).
11. J. G. Dash, in *Phase Transition in Surface Films 2*, ed. by H. Taub et al, Plenum Press, N.Y. (1991), p. 339.
12. N. H. Fletcher, *Philos. Mag.* **7**, 255 (1962).
13. N. H. Fletcher, *Philos. Mag.* **8**, 1425 (1963).
14. N. H. Fletcher, *Philos. Mag.* **18**, 3887 (1971).
15. I. A. Ryzhkin and V. F. Petrenko, *Phys. Rev. B* **65**, 012205 (2001).
16. И. А. Рыжкин, В. Ф. Петренко, *ЖЭТФ* **135**, 77 (2009).
17. M. I. Ryzhkin, A. V. Klyuev, V. V. Sinitsyn, and I. A. Ryzhkin, *JETP Lett.* **104**, 248 (2016).
18. J. W. Cahn and J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* **28**, 258 (1958).
19. M. A. Sanchez, T. Kling, T. Ishiyama, and et al. (Collaboration), *PNAS* **114**, 227 (2017).