

ТЕОРИЯ КВАЗИЖИДКОГО СЛОЯ ЛЬДА, ОСНОВАННАЯ НА ОБЪЕМНОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ ПЕРВОГО РОДА

И. А. Рыжкин^{a}, В. Ф. Петренко^b*

^a *Институт физики твердого тела Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

^b *Dartmouth College, Thayer School of Engineering
03755, Hanover, New Hampshire, USA*

Поступила в редакцию 30 июня 2008 г.

Предложенная ранее [1] теория суперионного фазового перехода (объемного фазового перехода первого рода) используется для объяснения существования квазижидкого слоя льда вблизи его поверхности при температуре ниже температуры плавления. Получено аналитическое выражение для толщины квазижидкого слоя, проведены численные оценки и сравнение с экспериментом. Обсуждается отличие рассмотренной модели от других теорий квазижидкого слоя льда.

PACS: 64.60.Ej, 64.60.Mu, 64.70.dj

Лед является одним из наиболее распространенных материалов в природе. Его необычные механические, электрические, тепловые и особенно поверхностные свойства определяют многие стороны нашей повседневной жизни. В частности, трудно переоценить правильное понимание и возможность управления такими свойствами льда, как адгезия, трение, разделение зарядов, смерзание микрокристаллов и текучесть. Детальный обзор последних результатов физики льда дан в работе [2]. Большинство этих свойств в той или иной степени связано с процессами, происходящими на свободной границе льда, изучение которых было начато еще в позапрошлом веке Фарадеем [3]. В одном из своих экспериментов он привел в соприкосновение два ледяных шара, подвешенных на нитях, и наблюдал быстрый рост перемычки, соединяющей шары. Полученные значения коэффициентов самодиффузии молекул воды были настолько высоки, что Фарадей предположил существование на поверхности льда особого, квазижидкого слоя (КЖС). Вскоре после этого Томсон выдвинул альтернативную гипотезу о природе квазижидкого слоя. Он предположил, что квазижидкий слой на самом деле является не чем иным, как пленкой обычной воды [4]. Ее появление

связано с особенностью фазовой диаграммы воды, а именно, понижением точки плавления с ростом давления. Теория Томсона стала довольно широко известной благодаря объяснению процесса скольжения коньков при не слишком низких температурах. На самом деле в количественном отношении эта теория не способна объяснить ни процесса спекания ледяных шаров, ни процесса скольжения. Первое убедительно показал еще Фарадей, проведя тщательные эксперименты с ничтожными механическими напряжениями между шарами. Второе можно показать, если использовать современные количественные данные о фазовой диаграмме воды. Исследования, проведенные в последнее время, также дали большую поддержку теории Фарадея. Так, эксперименты по каналированию протонов [5], дифракции рентгеновских лучей [6], а также исследование ЯМР [7, 8] и низкочастотной электрической проводимости [9–11] показывают, что существует особый приповерхностный слой, свойства которого значительно отличаются как от свойств твердого льда, так и от свойств обычной воды. Например, удельная проводимость КЖС оказалась равной примерно $10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}$, что на шесть порядков превышает удельную проводимость обычной воды.

Недавно нами была предложена теоретическая модель, связывающая существование КЖС с объ-

*E-mail: i.a.ryzhkin@list.ru, ryzhkin@issp.ac.ru

емным фазовым переходом в состояние, в котором распределение протонов ниже температуры перехода регламентируется правилами Бернала-Фаулера (состояние Бернала-Фаулера) [12, 13]. Наличие свободной поверхности приводит к граничному условию для параметра порядка, которое учитывает тот факт, что поверхностные протоны имеют меньшее число соседей, чем объемные. Решение соответствующего уравнения Гинзбурга-Ландау для параметра порядка с граничным условием дает понижение параметра порядка вблизи поверхности, что означает ослабление протонного упорядочения вблизи поверхности. К сожалению, связь параметра порядка с концентрацией дефектов (нарушений правил Бернала-Фаулера) осталась неисследованной, что не позволяет прямо вычислить эффект уменьшения параметра порядка для экспериментально измеряемых величин (проводимость, время релаксации). Кроме того, остаются некоторые сомнения в характере объемного фазового перехода, который может быть и близок к фазовому переходу первого рода.

Цель настоящей работы — применить тот же подход и исследовать влияние поверхности на объемный фазовый переход в суперионное состояние, описанный в работе [1]. Этот фазовый переход является переходом первого рода и, казалось бы, ни к каким поверхностным эффектам привести не может. Действительно, в этом случае отсутствуют корреляции, препятствующие скачкообразному изменению параметра порядка. Это означает, что возмущение параметра порядка, вносимое поверхностью, убывает на расстояниях порядка межатомного. Следовательно, образование КЖС сколь-нибудь заметной толщины невозможно. В данной работе мы покажем, что это довольно распространенное мнение является ошибочным и при некоторых условиях толщина переходного слоя расходитя при приближении температуры к критической.

Будем описывать фазовый переход первого рода с помощью функционала Гинзбурга-Ландау для свободной энергии:

$$F[n] = \int dS \times \int dx \left\{ \frac{m}{2} \left(\frac{dn}{dx} \right)^2 + U(n) + U_s(n)\delta(x) \right\}. \quad (1)$$

Здесь x — координата, перпендикулярная поверхности, $n = N_{defect}/N_{molecule}$ — концентрация дефектов. Первое слагаемое в фигурной скобке описывает вклад в свободную энергию от градиента концентрации. Коэффициент m количественно характеризует

этот вклад и по порядку величины его значение таково, что градиентный член меньше остальных даже когда $(dn/dx)^2 = (n/a)^2$, где a — межатомное расстояние. Второе слагаемое имеет вид [1]

$$U(n) = E_1 n + E_2 n \exp(-\alpha n^{1/2}) + kT \{2n \ln n + (1 - 2n) \ln 2(1 - 2n)/3\}. \quad (2)$$

Эта формула описывает плотность свободной энергии ионных дефектов H_3O^+ , OH^- . Первое слагаемое учитывает короткодействующее неэкранируемое взаимодействие. Оно пропорционально концентрации дефектов, а энергия пары дефектов E_1 не зависит от их концентрации. Второе слагаемое описывает дальнедействующую часть энергии ионных дефектов: энергия пары дефектов $E_2 \exp(-\alpha n^{1/2})$ уменьшается с ростом их концентрации благодаря экранировке. Константа экранировки равна

$$\alpha = \left(3\sqrt{3}q^2/4r_{\text{OO}}\epsilon_0\epsilon_\infty kT \right)^{1/2} \approx 344/T^{1/2},$$

$q = 0.62e$ — эффективный заряд ионного дефекта H_3O^+ , r_{OO} — расстояние между ионами кислорода, ϵ_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость льда, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума. При низких температурах, $T < T_c$, функция $U(n)$ имеет абсолютный минимум при $n_0 \ll 1$. Это означает, что концентрация ионных дефектов и проводимость очень низки. При высоких температурах, $T > T_c$, функция $U(n)$ имеет абсолютный минимум при $n_0 \ll n_1 < 1$. При $T = T_c$ происходит фазовый переход в состояние с высокой концентрацией дефектов и высокой проводимостью (суперионный переход [1]). Последний член описывает влияние поверхности, его роль аналогична граничному условию на параметр порядка. Мы возьмем простейшую формулу для этого члена в виде

$$U_s(n) = -a_1 n + \frac{a_2}{2} n^2. \quad (3)$$

Заметим, что средняя концентрация дефектов на поверхности (без объема) равна a_1/a_2 . Внешние условия, такие как примеси, водородные ионы и водяные пары в окружающей среде, могут значительно изменить константы a_1 , a_2 . Таким образом, выбором этих констант можно моделировать влияние внешней среды на КЖС льда.

Чтобы получить уравнение Гинзбурга-Ландау, проварьируем функционал (1) и приравняем его вариацию нулю:

$$\begin{aligned} \delta F &= \int dS \int dx \{L(\dot{n} + \delta\dot{n}, n + \delta n) - L(\dot{n}, n)\} + \\ &+ \int dS \{U_s(n + \delta n) - U_s(n)\}|_S = \\ &= \int dS \int dx \left\{ \frac{\partial L}{\partial \dot{n}} \delta\dot{n} + \frac{\partial L}{\partial n} \delta n \right\} + \int dS \left\{ \frac{\partial U_s}{\partial n} \delta n \right\} \Big|_S = \\ &= \int dS \left\{ \frac{\partial L}{\partial \dot{n}} \delta n \Big|_S + \frac{\partial U_s}{\partial n} \delta n \Big|_S \right\} + \\ &+ \int dS \int dx \left\{ -\frac{d}{dx} \frac{\partial L}{\partial \dot{n}} + \frac{\partial L}{\partial n} \right\} \delta n = 0, \quad (4) \end{aligned}$$

где $L = (m/2)(\dot{n})^2 + U(n)$, $\dot{n} = dn/dx$. Уравнение (4) эквивалентно системе двух уравнений

$$m \frac{d^2 n}{dx^2} = \frac{\partial U}{\partial n}, \quad (5)$$

$$m \frac{dn}{dx} \Big|_S = \frac{\partial U_s}{\partial n} \Big|_S. \quad (6)$$

Уравнение (5) напоминает уравнение движения частицы с массой m , координатой n , потенциальной энергией $-U$ и временем x . Уравнения (3), (6) дают начальные условия. Эта аналогия оказывается очень полезной. В частности, сразу получаем первый интеграл уравнения (5):

$$\frac{m}{2} \left(\frac{dn}{dx} \right)^2 - U(n) = -U(n_B), \quad (7)$$

который представляет собой энергию частицы, n_B — значение параметра порядка в объеме образца. Из уравнения (7) получаем

$$\frac{dn}{dx} = -\sqrt{\frac{2}{m}[U(n) - U(n_B)]}. \quad (8)$$

Знак перед корнем выбираем отрицательный, так как нас интересует прежде всего случай $n_S > n_B$, а в этом случае производная $dn/dx < 0$. Переходя к пределу $x \rightarrow 0$ в формуле (8) и используя выражение (6), получаем алгебраическое уравнение

$$\frac{\partial U_s(n_S)}{\partial n_S} = -\sqrt{2m[U(n_S) - U(n_B)]}. \quad (9)$$

Оно определяет значение концентрации дефектов на поверхности. Корень уравнения (9) дает граничное (в упомянутой выше интерпретации начальное) условие для уравнения первого порядка (8).

Поведение параметра порядка с изменением координаты существенно зависит от значения корня уравнения (9). На рис. 1 схематично изображена зависимость потенциальной энергии U от координаты

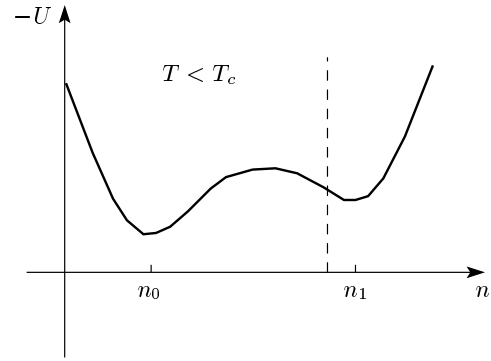


Рис. 1. Схематичное изображение плотности свободной энергии (часть, не зависящая от градиентов параметра порядка). Абсолютный минимум при $n = n_0$ соответствует равновесной объемной концентрации, относительный минимум при $n = n_1$ — метастабильной объемной концентрации

n . Предположим сначала, что уравнение (9) имеет корень $n_S < n_1 - \delta$ ($\delta > 0$, т.е. слева от штриховой линии). Стартуя из этой точки, частица быстро (так как выражение, определяющее скорость частицы $\sqrt{2/m[U(n) - U(n_B)]}$, велико) движется к абсолютному минимуму n_0 . Последнее означает, что никакого толстого переходного слоя нет. С другой стороны, если значение корня удовлетворяет условию $n_S > n_1 + \delta$, то частица вынуждена пройти через точку n_1 , где величина $\sqrt{2/m[U(n) - U(n_B)]}$ может быть очень малой, так как при $T \rightarrow T_c$ имеем $U(n_0) \rightarrow U(n_1)$. Напомним, что $n_B = \min(n_0, n_1)$. Это замедление движения фиктивной частицы, т.е. рост времени движения к абсолютному минимуму означает большую величину толщины переходного слоя. Таким образом, достаточным условием образования толстого КЖС является наличие корня уравнения (9), лежащего справа от метастабильного состояния $n = n_1$. Подчеркнем еще раз, что корреляции параметра порядка для этого не являются необходимыми.

Вычислим поведение толщины КЖС при приближении к точке фазового перехода $\Delta = U(n_1) - U(n_0) \rightarrow 0$. Главный вклад во время движения будет давать движение вблизи точки замедления $n = n_1$, поэтому разложим выражение для потенциальной энергии в ряд Тейлора в окрестности этой точки:

$$U(n) \approx U(n_1) + \frac{1}{2}U''(n_1)(n - n_1)^2. \quad (10)$$

Используя уравнения (8), (10) для толщины слоя, получаем

$$L \approx 2 \int_a^b \frac{dx}{\sqrt{2\Delta + U''(n_1)(n-n_1)^2/m}} = \sqrt{\frac{m}{U''(n_1)}} \times \times \ln \frac{n_B - n_1 + \sqrt{2m\Delta/U'' + (n_B - n_1)^2}}{\sqrt{2m\Delta/U''}}, \quad (11)$$

где $a = n_B$ — значение концентрации в объеме, $b = n_1$ — значение концентрации в точке замедления.

Упростим это выражение. Прежде всего обсудим значение параметра m . Поскольку корреляции отсутствуют, характерный размер изменения параметра порядка можно взять равным межатомному расстоянию r_{00} . Считая при этом первые два члена в уравнении (1) членами одного порядка, получаем

$$m \left(\frac{n}{r_{00}} \right)^2 \sim U \rightarrow m \sim (r_{00})^2 \left(\frac{U}{n^2} \right) \sim \sim (r_{00})^2 U''(n_0).$$

Далее, толщину слоя будем измерять в r_{00} . Используя выражение (2), можно показать, что

$$\frac{U''(n_1)}{U''(n_0)} = \frac{n_0}{n_1}.$$

В результате формула (11) может быть преобразована к виду

$$L = 2 \sqrt{\frac{n_1}{n_0}} \times \times \ln \frac{n_B - n_1 + \sqrt{2(n_1/n_0)\Delta + (n_B - n_1)^2}}{\sqrt{2(n_1/n_0)\Delta}}. \quad (12)$$

Наконец, используем выражения для концентраций:

$$n_0 = \frac{2}{3} \exp\left(-\frac{E_1 + E_2}{2kT}\right), \quad (13)$$

$$n_1 = \frac{2}{3} \exp\left(-\frac{E_1}{2kT}\right),$$

которые следуют из условия минимизации выражения (2), причем во втором случае учитываем, что $\exp(-\alpha n_1^{1/2}) \ll 1$. Тогда при $\Delta \rightarrow 0$ формула (12) принимает вид

$$L = 2 \exp \frac{E_2}{4kT} \ln \frac{\sqrt{2}(n_B - n_1)}{\sqrt{\Delta} \exp(E_2/kT)}. \quad (14)$$

Поскольку при приближении к температуре перехода $\Delta \sim (T_c - T)^p$, для толщины перехода получаем

$$L \sim \ln \frac{1}{T_c - T}.$$

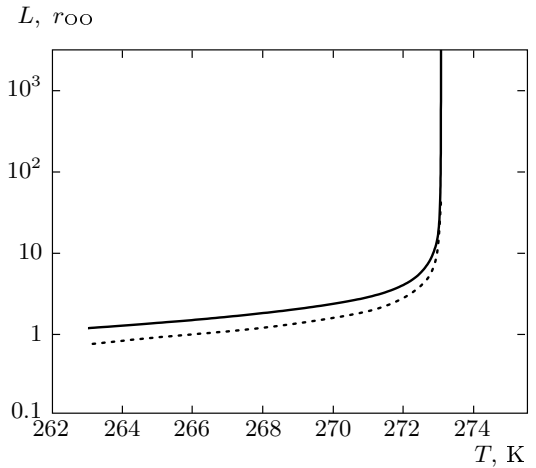


Рис. 2. Зависимость толщины квазижидкого слоя льда от температуры: сплошная кривая соответствует $n_s = 1.2n_1$ (фиктивная частица при движении к абсолютному минимуму проходит через точку замедления), пунктирная кривая — $n_s = 0.8n_1$ (фиктивная частица при движении к абсолютному минимуму не проходит через точку замедления). Во втором случае квазижидкий слой практически отсутствует (его толщина порядка длины водородной связи r_{00})

На рис. 2 изображена зависимость толщины КЖС от температуры, расчеты выполнены в программе Mathcad. Параметры расчета указаны в подписи к рисунку.

Используя параметры работы [1], можно получить оценку для концентрации дефектов в суперионном состоянии $n_1/n_0 \approx 10^7$. Это означает, что удельная проводимость КЖС примерно на семь порядков превышает удельную проводимость объема. Если учесть, что последняя примерно равна 10^{-9} См/м при температуре $T = 268$ К, то удельная проводимость КЖС имеет порядок 10^{-2} См/м, что характерно для суперионных кристаллов, и на пять порядков превышает удельную проводимость воды. Согласно нашим оценкам (см. рис. 2), при температуре $T = 272$ К толщина КЖС имеет порядок $10r_{00} \approx 3 \cdot 10^{-7}$ см. Его проводимость сравнима с проводимостью слоя объемного льда толщиной 3 см и шириной 1 см, т. е. со вполне макроскопическим образцом. Это соответствует экспериментальному результату: поверхностная проводимость шунтирует объемную, если не применять специальную методику (охранные кольца) [11].

В заключение заметим, что зависимость толщины КЖС от температуры логарифмическая,

тогда как теория, основанная на фазовом переходе второго рода, дает зависимость $L \sim 1/\sqrt{T_c - T}$. Это различие можно использовать для решения, какая из двух теорий адекватно описывает происхождение КЖС. К сожалению, само понятие толщины квазижидкого слоя оказывается зависящим от экспериментального метода его исследования (см. работу [2]).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 05-02-17729).

ЛИТЕРАТУРА

1. I. A. Ryzhkin, *Sol. St. Comm.* **56**, 57 (1985).
2. V. F. Petrenko and R. W. Whitworth, *Physics of Ice*, Oxford University Press, Oxford (1999).
3. M. Faraday, *Phil. Mag.* **17**, 162 (1859).
4. J. Thomson, *Proc. Roy. Soc. A* **11**, 198 (1861).
5. I. Golecki and C. Jaccard, *Phys. Lett. A* **63**, 374 (1977).
6. A. Kouchi, Y. Furukawa, and T. Kuroda, *J. de Phys. C1* **48**, 675 (1987).
7. В. И. Квливидзе, В. Ф. Киселев, Л. А. Ушакова, *ДАН СССР* **191**, 1088 (1970).
8. Y. Mizuno and N. Hanafuza, *J. de Phys. C1* **48**, 511 (1987).
9. N. Maeno and H. Nishimura, *J. Glaciol.* **21**, 193 (1978).
10. N. Maeno, in *Physics and Chemistry of Ice*, ed. by E. Whalley, S. J. Jones, and L. W. Gold, Royal Society of Canada, Ottawa (1973), p. 140.
11. M. A. Maidique, A. von Hippel, and W. B. Westphal, *J. Chem. Phys.* **54**, 150 (1971).
12. V. F. Petrenko and I. A. Ryzhkin, *Phys. Rev. B* **62**, 11280 (2000).
13. I. A. Ryzhkin and V. F. Petrenko, *Phys. Rev. B* **65**, 12205 (2001).