

ПРОТОННАЯ СТРУКТУРА ЛЬДА ВБЛИЗИ ГРАНИЦЫ ЛЕД – МЕТАЛЛ

*И. А. Рыжкин**

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

В. Ф. Петренко

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

Поступила в редакцию 25 октября 2004 г.

Рассмотрена структура протонной подрешетки льда вблизи границы раздела лед–металл. Наш подход основан на решении уравнения Гинзбурга–Ландау для параметра порядка, описывающего протонную структуру, с соответствующим граничным условием [1, 2]. Оказалось, что для слабого взаимодействия протонов с подложкой правила льда, характеризующие протонный порядок, ослаблены вблизи границы раздела по сравнению с объемом, хотя и не в такой степени, как для свободной границы льда. В случае сильного взаимодействия протонов с подложкой (чистая граница раздела, высокая проводимость подложки) правила льда вблизи границы раздела выполняются эффективнее, чем в объеме, что соответствует более упорядоченной протонной подрешетке. Последнее эквивалентно пониженной концентрации дефектов протонной подрешетки, которые определяют такие важные свойства льда как адгезия, электропроводность, пластичность и распределение электрического поля вблизи границы раздела. В заключение описана качественная корреляция между электрическими свойствами подложки и такими механическими свойствами границы раздела, как адгезия и трение.

PACS: 05.70.Np, 64.60.Cn, 68.35.Md, 68.35.Np

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, спекание и текучесть. Детальный обзор последних результатов физики льда дан в работе [3].

Большинство этих свойств в той или иной степени связано с процессами, происходящими на свободной границе льда или границе лед–подложка, изучение которых было начато еще в позапрошлом веке Фарадеем [4]. В одном из своих экспериментов он привел в соприкосновение два ледяных шара, подвешенных на нитях, и наблюдал быстрый рост пере-

мычки, соединяющей шары. Полученные значения коэффициентов самодиффузии молекул воды были настолько высоки, что Фарадей предположил существование на поверхности льда особого, квазижидкого слоя.

Вскоре после этого Томсон выдвинул новую гипотезу о природе квазижидкого слоя. Он предположил, что квазижидкий слой на самом деле является не чем иным, как пленкой обычной воды [5]. Ее появление связано с особенностью фазовой диаграммы воды, а именно, понижением точки плавления с ростом давления. По предположению Томсона, механическое давление между шарами приводит к локальному плавлению воды и объясняет аномально высокие значения коэффициента самодиффузии. 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

*E-mail: ryzhkin@issp.ac.ru

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. Оказывается, что давление, создаваемое взрослым человеком, способно понизить температуру плавления не более чем на 0.1°C и не способно объяснить скольжение при температурах порядка -1°C или ниже.

Исследования, проведенные в последнее время, также дали большую поддержку теории Фарадея. Так, эксперименты по каналированию протонов [6], дифракции рентгеновских лучей [7], исследования ЯМР [8, 9] и низкочастотной электрической проводимости [10–12] можно объяснить только существованием особого приповерхностного слоя, свойства которого значительно отличаются от свойств обычной воды. Например, зная величину поверхностной проводимости и толщину слоя, мы приходим к удельной проводимости, равной примерно $10^{-1}\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$, что на 6 порядков превышает удельную проводимость обычной воды. Недавно была предложена теоретическая модель [2], объясняющая возникновение квазижидкого слоя вблизи свободной поверхности льда. Важно, что модель основывается на том же самом гамильтониане протонной системы, который приводит к объемному упорядочению, описываемому правилами льда [1]. Наличие свободной поверхности описывается введением граничного условия для параметра порядка, учитывающего 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. Фактически это означает увеличение концентрации дефектов протонной системы (локальных нарушений правил льда) и поверхностной проводимости за счет поверхностной диффузии. В свою очередь, увеличение концентрации дефектов до определенной критической величины может привести к неустойчивости кислородной решетки.

Цель настоящей работы — применить тот же подход и к изучению протонного упорядочения вблизи границы раздела лед–металл. Это даст возможность сделать качественные выводы о таких свойствах границы раздела как проводимость, сила адгезии и коэффициент трения. Далее для полноты изложения кратко опишем модель и приведем основные уравнения. Затем выведем граничные условия

для границы раздела лед–металл и решим уравнение Гинзбурга–Ландау. В заключение обсудим полученные результаты, возможные эксперименты и практические приложения.

В обычном льде протоны могут занимать позиции, которые расположены на прямых, соединяющих ионы кислорода, на удалении одного ангстрема от последних. Так как длина водородной связи равна 2.76 \AA , на каждой связи находится по две позиции, на которые в среднем приходится один протон. Это означает, что каждая позиция с индексом $i\alpha$ (i нумерует узлы кислородной решетки, α — водородные связи) может быть либо занятой, либо пустой. Мы описываем их заполнение псевдоспиновыми переменными, принимающими два значения: $\sigma_{i\alpha} = \pm 1$ соответственно для занятой и пустой позиции. Гамильтониан взаимодействия между протонами в обычном для решеточного газа приближении ближайших соседей может быть записан в виде [1]

$$H = \frac{J_1}{2} \sum_{i\alpha\beta} \sigma_{i\alpha}\sigma_{i\beta} + \frac{J_2}{2} \sum_{ij} \sigma_{i\alpha}\sigma_{j\alpha}. \quad (1)$$

Сумма берется по всем парам ближайших узлов протонной подрешетки, J_1, J_2 — константы взаимодействия соответственно между протонами вблизи каждого кислородного узла и внутри каждой водородной связи. Во втором члене индекс α , принимающий значения 1–4, определяется парой индексов ij , и суммирование по нему нет.

Параметр порядка $\mu_{i\alpha}$ определяется уравнением

$$\langle \sigma_{i\alpha} \rangle = \lambda_{i\alpha} \mu_{i\alpha}, \quad (2)$$

где набор $\lambda_{i\alpha} = \pm 1$ выбирается таким образом, чтобы удовлетворить правилам льда. Заметим, что уравнение (2) представляет собой простое обобщение определения параметра порядка для ферромагнетика или обычного антиферромагнетика. Напомним, что в случае ферромагнетика все $\lambda_{i\alpha} = 1$, в случае антиферромагнетика знаки чередуются в зависимости от принадлежности к одной из двух взаимопроникающих решеток. Для бесконечной однородной среды параметр порядка не зависит от координат и определяется минимизацией свободной энергии или самосогласованными уравнениями

$$\langle \sigma_{i\alpha} \rangle = -\text{th} \left(a_1 \sum_{\beta \neq \alpha} \langle \sigma_{i\beta} \rangle + a_2 \langle \sigma_{j\alpha} \rangle \right), \quad (3)$$

где $a_i = J_i/kT$. При самых низких температурах параметр порядка близок к единице, что означает

для узлов с $\lambda_{i\alpha} = \pm 1$ вероятности заполнения, равные соответственно либо почти единице, либо почти нулю. С увеличением температуры параметр порядка уменьшается и при некоторой критической температуре T_c обращается в нуль. При этом вероятность заполнения любого протонного узла равна 0.5, т. е. правила льда полностью нарушены. Поскольку в обычных условиях (без внешнего давления) объемный лед с полностью разупорядоченной протонной решеткой не существует, с высокой вероятностью можно предположить, что описанный переход в протонной решетке делает нестабильной и кислородную решетку, приводя к реальному плавлению льда. По этой причине, так же как и в работе [2], используем предположение $T_c \approx T_m$. Наличие границы раздела делает лед неоднородным и параметр порядка становится зависящим от координат. Вблизи фазового перехода эта зависимость является плавной и может быть получена из решения уравнения Гинзбурга–Ландау [1, 2]:

$$-c\nabla^2 m(\mathbf{r}) + (1 - a_1 - a_2)m(\mathbf{r}) + \frac{1}{3}m^3(\mathbf{r}) = 0, \quad (4)$$

где $c = a_2 r_{HH} (r_{OH} + r_{HH})/3$, $m(\mathbf{r})$ — макроскопический, т. е. усредненный по областям с межатомными размерами, параметр порядка.

Уравнение (4) должно быть дополнено граничными условиями. В случае свободной границы и полубесконечного кристалла граничные условия на поверхности и в объеме льда имеют вид [2]

$$r_{HH} \frac{dm(0)}{dz} = m(0), \quad m(\infty) = \sqrt{\frac{3(1-\tau)}{\tau}}, \quad (5)$$

где область $z > 0$ заполнена льдом, $\tau = T/T_c$. Для вывода условия на границе раздела лед–металл напомним ход рассуждений при выводе первого из уравнений (5). Поверхностные псевдоспины не имеют соседей, которые принадлежат другим молекулам воды. Следовательно, самосогласованные уравнения для них имеют вид

$$\langle \sigma_{i\alpha} \rangle = -\text{th} \left(\tilde{a}_1 \sum_{\beta \neq \alpha} \langle \sigma_{i\beta} \rangle \right). \quad (6)$$

Фактически это означает, что уравнение Гинзбурга–Ландау, которое является следствием уравнений (3), неприменимо на самой поверхности. Однако вместо этого мы можем считать, что уравнение Гинзбурга–Ландау справедливо везде, даже на поверхности, но параметр порядка при этом должен удовлетворять дополнительному условию. Это условие

должно быть получено из условия эквивалентности уравнений (3), (6). В случае свободной поверхности это условие и дает первое из уравнений (5). Для границы раздела лед–металл вместо (3) или (6) имеем

$$\langle \sigma_{i\alpha} \rangle = -\text{th} \left(\tilde{a}_1 \sum_{\beta \neq \alpha} \langle \sigma_{i\beta} \rangle - \tilde{a}_2 \langle \sigma_{i\alpha} \rangle \right). \quad (7)$$

Значения констант \tilde{a}_1 , \tilde{a}_2 , отличаются от соответствующих объемных значений, благодаря приповерхностной релаксации кислородной решетки, что отмечено тильдой. Второй член, равный нулю для свободной поверхности, в данном случае отличен от нуля и описывает взаимодействие протона с электронной системой металла. Мы будем рассматривать это взаимодействие как взаимодействие протона со своим зеркальным мнимым зарядом. Действительно, число заполнения узла $i\alpha$ можно выразить через псевдоспин $\sigma_{i\alpha}$ соотношением $n_{i\alpha} = (\sigma_{i\alpha} + 1)/2$. Если узел занят, то он взаимодействует с мнимым зарядом с энергией $-\tilde{J}_2 n_{i\alpha}$, которую легко выразить через $\sigma_{i\alpha}$. Далее, используя соотношение (2) и считая зависимость от координат медленной, легко приходим к уравнению

$$r_{HH} \frac{dm(0)}{dz} = \left(1 - \frac{\tilde{J}_2}{J_2} \right) m(0), \quad (8)$$

что отличается от первого из уравнений (5) только множителем $1 - \tilde{J}_2/J_2$. Важно подчеркнуть, что при хорошем контакте льда с металлом этот множитель может быть и отрицательным.

Уравнение Гинзбурга–Ландау, граничное условие (8) и условие в объеме кристалла в безразмерных переменных имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{d^2 f}{dt^2} + f(t) - f^3(t) &= 0, \\ \frac{df(0)}{dt} &= \beta f(0), \quad f(\infty) = 1. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь безразмерные функция и переменная равны

$$f(t) = \frac{m}{m(\infty)}, \quad t = \frac{z}{\xi}, \quad (10)$$

а константы определяются соотношениями

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \sqrt{\frac{J_2(r_{OH}/r_{HH} + 1/2)}{3(J_1 + J_2)}}, \\ \beta &= \frac{\alpha_0(1 - \tilde{J}_2/J_2)}{\sqrt{1-\tau}}, \quad \xi = \frac{\alpha_0 r_{HH}}{\sqrt{1-\tau}}. \end{aligned} \quad (11)$$

Решение (9), (10) можно представить в виде

$$f(t) = \text{th} \left(t/\sqrt{2} + c \right), \quad \beta \geq 0, \quad (12)$$

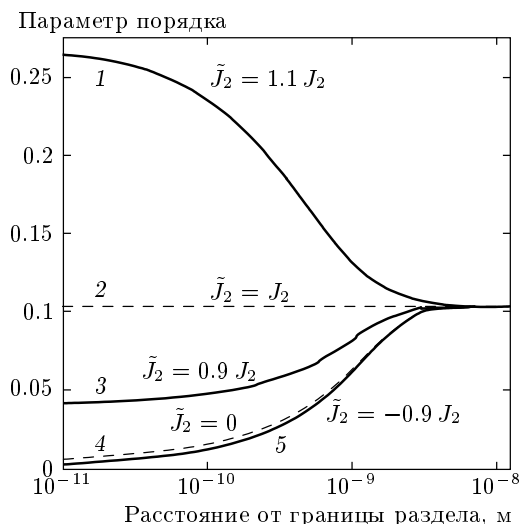


Рис. 1. Параметр порядка в приповерхностной области как функция расстояния от границы раздела для различных констант взаимодействия протонов с подложкой при $T = 272$ К, $T_c = T_m = 273$ К. Значение константы в объеме $J_2 = 0.4$ эВ

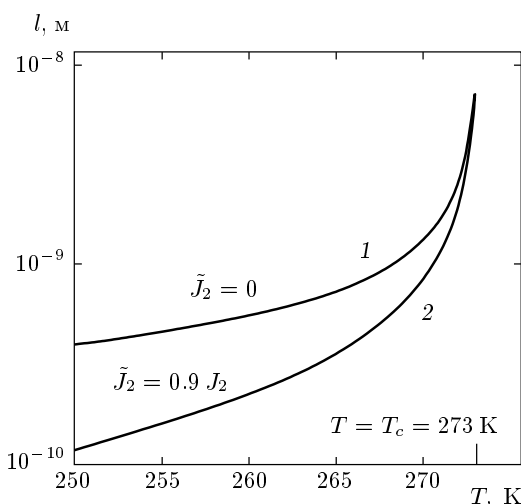


Рис. 2. Толщина квазижидкого слоя как функция температуры для свободной поверхности и для слабого взаимодействия с подложкой при $T = 272$ К. На температурной оси выделено значение критической температуры ($T_c = 273$ К), при котором толщина квазижидкого слоя расходится

$$f(t) = \text{ch} \left(t/\sqrt{2} - c \right), \quad \beta < 0, \quad (13)$$

где $\text{sh}(2c) = \sqrt{2}/\beta$.

Для слабого взаимодействия льда с металлом, $\tilde{J}_2 < J_2$, имеем решение (12), которое изображено

на рис. 1, кривая 3. В этом случае взаимодействие льда с металлом приводит к эффективному уменьшению константы β и, следовательно, к уменьшению беспорядка в протонной системе. Другими словами, правила льда вблизи границы раздела ослаблены по сравнению с объемом, но в меньшей степени по сравнению со случаем свободной границы кристалла (рис. 1, кривая 4). При увеличении силы взаимодействия льда с подложкой может быть достигнута ситуация, когда $\tilde{J}_2 = J_2$. В этом случае решение имеет тривиальный вид: параметр порядка не зависит от пространственной координаты (рис. 1, кривая 2). При этом степень выполнения правил льда постоянна во всем кристалле: квазижидкий слой отсутствует. При дальнейшем увеличении силы взаимодействия достигается ситуация $\tilde{J}_2 > J_2$, и мы приходим к решению (13). Это решение дает в приповерхностном слое увеличенный по сравнению с объемом кристалла параметр порядка или, другими словами, увеличение степени выполнения правил льда по сравнению с объемом кристалла (рис. 1, кривая 1). Наконец, кривая 5 соответствует отрицательной константе взаимодействия протонов с подложкой (гидрофобное покрытие). При построении графиков выбраны следующие значения параметров $T_c = T_m = 272$ К, $\alpha_0 = 0.6$ и $\tilde{J}_2/J_2 = 0.9, 1.1, -0.9$ соответственно для случаев слабого, сильного взаимодействий и для гидрофобного покрытия. Абсолютное значение константы J_2 было выбрано равным 0.4 эВ. На рис. 2 изображена зависимость толщины квазижидкого слоя l от температуры. Граница квазижидкого слоя определялась как точка, где параметр порядка уменьшается до 0.9 от объемного значения. Кривая 2 соответствует $\tilde{J}_2/J_2 = 0.9$, т.е. кривой 3 на рис. 1, а кривая 1 соответствует $\tilde{J}_2 = 0$, т.е. кривой 4 на рис. 1. На рис. 3 изображена зависимость толщины квазижидкого слоя от константы взаимодействия протонов с подложкой J_s (отметим, что $J_s \equiv \tilde{J}_2$). Для всех графиков следует отметить, что непрерывная теория имеет смысл только при $l \geq a$. Для свободной поверхности льда (кривая 1 на рис. 2) это интервал температур (248–273) К, для слабого взаимодействия с подложкой (кривая 2 на рис. 2) — интервал (260–273) К. Ситуация, по-видимому, аналогична макроскопической электродинамике: поля усредняются по областям, большим, чем межатомные расстояния, но макроскопическая диэлектрическая проницаемость дает неплохие результаты даже при использовании на расстояниях, сравнимых с межатомными.

Как следует из полученных результатов, наличие и характеристики квазижидкого слоя опреде-

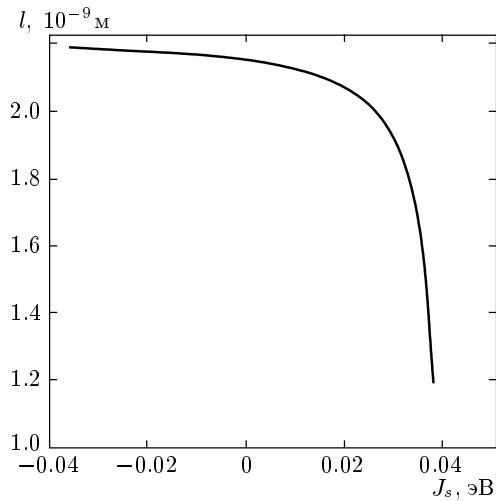


Рис. 3. Толщина квазижидкого слоя как функция константы взаимодействия протонов с подложкой при $-J_2 < J_s < J_2$, $J_2 = 0.4$ эВ, $T = 272$ К

ляются единственным параметром, зависящим от свойств подложки, \tilde{J}_2/J_2 . Рассчитать его из первых принципов — очень трудная задача. Однако мы можем получить некоторые качественные результаты, принимая во внимание физический смысл константы \tilde{J}_2 как константы взаимодействия с зарядом-изображением. Из электростатики известно, что сам заряд-изображение и энергия взаимодействия пропорциональны $(\epsilon_m - \epsilon_i)/(\epsilon_m + \epsilon_i)$, где ϵ_i , ϵ_m — диэлектрические проницаемости льда и материала подложки. Для идеального металла $\epsilon_m \rightarrow \infty$ и мы имеем наибольшее значение энергии взаимодействия и параметра \tilde{J}_2/J_2 (при фиксированном расстоянии между льдом и подложкой).

Для равных диэлектрических проницаемостей, $\epsilon_i = \epsilon_m$, заряд изображения равен нулю и, соответственно, равна нулю константа взаимодействия. Этому решению соответствует кривая 4 на рис. 1. Аналогичный случай реализуется для свободной поверхности льда. Отметим кажущийся парадокс, связанный с данным случаем равных диэлектрических проницаемостей. Проведем плоскость внутри объема льда. Для этой границы лед-лед мы имеем две среды с равными диэлектрическими проницаемостями, и, казалось бы, согласно приведенным выше рассуждениям, на этой границе должен существовать квазижидкий слой, как на поверхности свободного кристалла. В случае границы лед-лед действительно никакого заряда-изображения нет. Но в этом случае присутствует короткодействующее взаимодействие с реальными протонами. В отличие от этого в подлож-

ке с $\epsilon_i = \epsilon_m$ нет ни зарядов-изображений, ни соседних протонов. Таким образом, никакого противоречия нет. Подчеркнем также, что мы учитываем только прямое электростатическое взаимодействие между протонами и электронной системой подложки, которое в большинстве случаев значительно существеннее короткодействующего взаимодействия с образованием химической связи или взаимодействия Ван-дер-Ваальса [13].

Наконец, рассмотрим вопрос о возможной реализации случая $\tilde{J}_2 < 0$. Естественно, если мы интерпретируем константу \tilde{J}_2 как константу взаимодействия с зарядом-изображением, то изменить знак она не может (заряд-изображение всегда имеет знак, противоположный эффективному заряду протона). Можно, однако, представить, что на поверхности подложки по тем или иным причинам существуют положительные заряды. Это могут быть случаи специально обработанных ионных материалов или молекулярные вещества с молекулами, ориентированными на поверхности так, что их дипольные моменты направлены наружу. В этом случае взаимодействие с положительными зарядами будет больше, чем взаимодействие с наведенными зарядами, и константа \tilde{J}_2 может стать отрицательной. На границе раздела с таким материалом протонный беспорядок будет сильнее, чем вблизи свободной поверхности льда (рис. 1, кривая 5). Кроме того, квазижидкий слой на такой границе раздела будет сохраняться до более низких температур.

Протонный беспорядок облегчает самодиффузию молекул воды, движение дислокаций или даже может вызвать реальное плавление льда. Следовательно, материалы с диэлектрической проницаемостью, близкой к высокочастотной проницаемости льда, или с наличием положительных зарядов на поверхности (т. е. те, которые облегчают возникновение квазижидкого слоя) будут обладать наименьшей адгезией ко льду и наименьшими коэффициентами трения. Помимо чисто механических явлений, квазижидкий слой должен проявляться и в измерениях низкочастотной проводимости. Действительно, протонный беспорядок на другом языке означает повышенную концентрацию ионных дефектов, т. е. носителей тока во льде. Как отмечалось во Введении, пересчет всей дополнительной проводимости на толщины квазижидкого слоя приводит к удельной проводимости порядка 10^{-1} Ом $^{-1}$ · м $^{-1}$. Мы полагаем, что этот результат нуждается в серьезной количественной проверке. Действительно, при приближении к критической температуре растет беспорядок не только в приповерхностном

слое, но и в самом объеме (см. второе уравнение (5)). Пренебрежение этим эффектом может привести к завышению поверхностной проводимости. Возможно, именно с этим обстоятельством связан тот факт, что оценка толщины квазижидкого слоя по электрическим измерениям всегда дает более высокие значения, чем по всем другим методикам. Объемный вклад в дополнительную проводимость можно отделить от действительно поверхностного вклада, учитывая его зависимость от толщины образца. Для исследования квазижидкого слоя и проверки полученных результатов очень полезными могут оказаться электрические измерения при наличии промежуточных электродов, на которые можно подавать или не подавать напряжение (охранные кольца). Охранные кольца из материалов с сильным электростатическим взаимодействием со льдом будут делать поверхностную проводимость равной нулю даже без приложенного напряжения. Эти методики также могут быть использованы для исследования материалов с целью поиска материалов с низкой адгезией и низкими коэффициентами трения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 01-02-16459) и ARO Terrestrial and Environmental Science Program.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. A. Ryzhkin and V. F. Petrenko, *Phys. Rev. B* **62**, 11280 (2000).
2. I. A. Ryzhkin and V. F. Petrenko, *Phys. Rev. B* **65**, 12205 (2001).
3. V. F. Petrenko and R. W. Whitworth, *Physics of Ice*, Oxford Univ. Press, Oxford (1999).
4. M. Faraday, *Phil. Mag.* **17**, 162 (1859).
5. J. Thomson, *Proc. Roy. Soc. A* **11**, 198 (1861).
6. I. Golecki and C. Jaccard, *Phys. Lett. A* **63**, 374 (1977).
7. A. Kouchi, Y. Furukawa, and T. Kuroda, *J. de Phys. C1* **48**, 675 (1987).
8. В. И. Квливидзе, В. Ф. Киселев, Л. А. Ушакова, *ДАН СССР* **191**, 1088 (1970).
9. Y. Mizuno and N. Hanafuza, *J. de Phys. C1* **48**, 511 (1987).
10. N. Maeno and H. Nishimura, *J. Glaciol.* **21**, 193 (1978).
11. 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.
12. M. A. Maidique, A. von Hippel, and W. B. Westphal, *J. Chem. Phys.* **54**, 150 (1971).
13. V. F. Petrenko and I. A. Ryzhkin, *Phys. Chem. B* **101**, 6285 (1997).