М.Є. КОРНІЄНКО, Н.Л. ШЕЙКО, О.М. КОРНІЄНКО, Т.Ю. НІКОЛАЄНКО
Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет
(Вул. Володимирська, 64, Київ 06001; e-mail: nikkorn@univ.kiev.ua)

ДИСКРЕТНІ ВЛАСТИВОСТІ КВАЗІРІДКИХ ПЛІВОК ВОДИ В ОБЛАСТІ ПЕРЕДПЛАВЛЕННЯ ЛЬОДУ. 1. ТЕМПЕРАТУРНІ ЗАЛЕЖНОСТІ ТОВЩИНИ НАНОПЛІВОК ВОДИ ТА В'ЯЗКОПРУЖНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІКРИСТАЛІЧНОГО ЛЬОДУ

УДК 539.21

Експериментально вивчено особливості температурних залежностей властивостей квазірідких плівок води на поверхні кристалітів льоду при його передплавленні. Досліджено в'язкопружні властивості полікристалічного льоду в інтервалі температур −60–20 °C. Виявлено особливості в температурних залежностях товщин нанопрошарків води $L(T)$ і уявної частини модуля зсуву $G_2(T)$ (модуля в'язких втрат). Вперше встановлено існування квазіеквідистантних температурних змін модуля в'язких втрат. Порівняння отриманих результатів з літературними даними щодо температурних залежностей $L(T)$, а також густини води в нанопрошарках і шорсткості поверхні льоду дозволяють пов'язати спостережувані особливості з дискретною кластерною структурою квазірідких наноплівок води. Встановлено існування температурних інтервалів підвищеної стійкості кластерної структури наноплівок води, що проявляється у вигляді екстремумів в'язкопружних характеристик льоду в області передплавлення. Вперше розглядається взаємозв'язок явищ передплавлення і температурної дискретизації процесу плавлення в нанопрошарках льоду.

Ключові слова: в'язкопружні властивості, передплавлення, квазірідина

1. Вступ

Явище передплавлення льоду і існування квазірідких наноплівок води на його поверхні відомо з часу Фарадея і Томпсона, але і в теперішній час ця проблема активно досліджується [1–7]. У сучасній науковій літературі накопичено значний обсяг експериментальних результатів з досліджень властивостей квазірідких плівок на поверхні льоду при температурах −30–0 °C, нижчих від температури плавлення об'ємного льоду. Серед останніх результатів слід відзначити виявлення різких знижень температури поверхні льоду і супутнього підвищення електропровідності наноплівок води та просвітлення льоду в мікрохвильовому діапазоні як при наближенні до температури плавлення, так і в процесі плавлення [5, 6], а також – ефективного стікання квазірідких плівок по поверхні льоду при −20 °C, що пов'язано з аномально їх малою в'язкістю [7]. Однак, природа цього феномена вивчена явно недостатньо через невраховування колективних властивостей рідин, зокрема, рідкої води [8–11], та невивченість істинних фізичних механізмів процесу плавлення на квантовому атомно-молекулярному рівні. Внаслідок підсилення колективних властивостей коливальних мод із зростанням розмірів кластерно-глобулярних утворень води, водневі зв'язки (ВЗ) зміцнюються, що проявляється в значному підсиленні інтенсивностей валентних смуг води ν_{OH} в спектрах ІЧ поглинання

© М.Є. КОРНІЄНКО, Н.Л. ШЕЙКО, О.М. КОРНІЄНКО, Т.Ю. НІКОЛАЄНКО, 2013

і комбінаційного розсіяння (КР) світла. У результаті колективізації коливальних збуджень рідин, принципову роль починають відігравати нелінійні резонансні взаємодії коливальних мод, які просторово накопичуються й приводять до значних ефектів [12–14], що добре відомо в лазерній фізиці і нелінійній оптиці, але дотепер не враховувалося у фізиці квазірідких поверхневих плівок.

Нелінійна генерація збуджених коливальних станів приводить до аномального підсилення коливально-електронної та міжмолекулярної взаємодій [15, 16], що істотно для зміни властивостей нано-об'єктів, зокрема, для зниження температури замерзання і підвищення густини води у нанопрошарках. Через значну частку в наноматеріалах поверхневих атомів з підвищеним ангармонізмом коливань, нелінійні хвильові взаємодії в них часто відіграють вирішальну роль, на відміну від об'ємних середовищ з істотно меншими значеннями нелінійних сприйнятливостей. Так, методами коливальної спектроскопії нами були раніше виявлені істотні зміни властивостей адсорбованої води в силікатних дисперсних і нанопористих середовищах, аналогічні до фазових переходів [17]. Використання дисперсних середовищ із значною площею поверхні дозволяє значно підсилити слабкий сигнал від окремих наноплівок рідини і впевнено спостерігати спектральними методами зміни властивостей нанопрошарків води зі зростанням їх товщини [17].

У даній роботі подібність властивостей найтонших шарів адсорбованої води на поверхні дрібнодисперсного SiO_2 і квазірідких плівок на поверхнях кристалітів льоду використовується для розвитку нових уявлень про утворення і властивості квазірідких наноплівок у температурній області передплавлення. При цьому, на відміну від більшості робіт, присвячених вивченню плоских наноплівок води, аналогічно дисперсним силікатним середовищам ми вивчаємо сумарні сигнали в'язкопружних властивостей полікристалічного льоду в області передплавлення. Це дає змогу надійно вивчати властивості найтонших наноплівок води на поверхні льоду на початкових етапах їх утворення в більш широкій температурній області -60–20 °C, що становить великі проблеми під час досліджень плоских одиночних наноплівок води.

При плавленні льоду проявляється коливальна нестійкість конденсованого стану речовини [18,19]. Тому використання для дослідження властивостей нанопрошарків води на поверхні льоду видимого [20, 21] або рентгенівського [22, 23] випромінювання, енергії квантів яких істотно перевищують поріг нестійкості, приводить до малоконтрольованих сильних збурень досліджуваної наносистеми. Зокрема, це проявляється в аномально великому розкиді одержуваних результатів [21]. Натомість використання менш збурюючого методу ІЧ спектроскопії в обертонній області [17] дозволило встановити існування трьох дискретних квантових станів адсорбованої води (АВ) на поверхні дисперсного SiO_2. Це підтверджується дискретною зміною положень трьох спектральних компонентів смуг обертонів валентної моди $2\nu_{OH}$, $3\nu_{OH}$ з ростом товщини наноплівок АВ [17]. Дискретні спектральні зміни в спектрі поглинання АВ можуть бути пов'язані з утворенням дискретних наноструктур-кластерів з молекул води. Ці результати дозволяють по-новому підійти до проблеми прояву дискретних властивостей наноплівок води на поверхні льоду.

У даній роботі для проведення слабкозбурюючого експериментального дослідження квазірідких плівок води ми вивчали температурну залежність комплексного модуля зсуву полікристалічного льоду $G = G_1 + iG_2$, зосереджуючи увагу на його уявній частині — модулі в'язких втрат G_2. Особлива чутливість використаної методики пов'язана з підсумовуванням внесків від багатьох квазірідких наноплівок на поверхнях зерен полікристалічного льоду і аномально сильним зменшенням величини $G_{1,2}$ на 8-9 порядків при переході від льоду до води. Нова ідеологія і методика експерименту дозволили виявити виникнення 5–7 дискретних наноутворень квазірідкої води при зростанні товщини наноплівок з ростом температури. Для всебічного аналізу фізичних властивостей рідких наноплівок води висвітленню оригінальних результатів з вивчення їхніх в'язкопружних властивостей передує обробка і критичний аналіз відомих літературних даних [20–25], особливо тих, що стосуються прояву дискретних властивостей наноплівок води в температурних залежностях їх товщини $L(T)$. Ці дані необхідні для більш глибокого розуміння оригінальних результатів даної роботи з дослідження модуля в'язких втрат. Вперше аналізується кластерна структура квазірідких наноплівок води в області передплавлення льоду та зв'язок цього

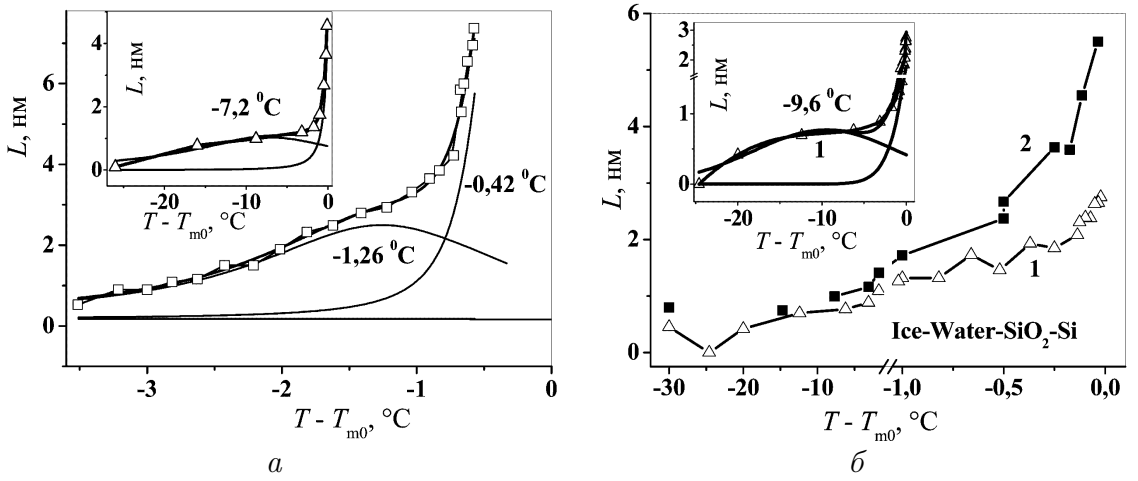


Рис. 1. Температурні залежності товщин наноплівок води на поверхні льоду, що контактує із повітрям (*а*) [20] і між поверхнями льоду і SiO_2 [22] (*б* і вставка на рис. *а* [21]), а також їх розкладання на окремі температурні компоненти лоренцевої форми. На рис. *б* крива *1* відповідає гладкій ($d = 15{,}5$ Å, $\sigma = 2{,}7$ Å), а крива *2* – грубій ($d = 20{,}4$ Å, $\sigma = 4{,}7$ Å) поверхні оксиду SiO_2 на гранях кристала кремнію (001) і (111) відповідно

явища з температурною дискретизацією процесу плавлення в нанопрошарках [25].

2. Аналіз дискретних властивостей квазірідких наноплівок на поверхні льоду

Температурна залежність товщини одиночної наноплівки води на поверхні льоду $L(\Delta T)$ ($\Delta T = T - T_{m0}$, T_{m0} – температура плавлення об'ємного льоду), який контактує з парами води, отримана в роботах [20, 21] з використанням методу оптичного відбиття, показана на рис. 1,*а*. На 1,*б* і вставках 1,*а,б* наведено аналогічні залежності для квазірідких наноплівок води між поверхнями льоду і SiO_2 на площинах (001) і (111) кристалічного кремнію, отримані з використанням відбиття жорсткого рентгенівського випромінювання з довжиною хвилі 0,174 Å і енергією близько 71 кеВ [21, 22]. У випадках вільної поверхні льоду і її контакту з парами H_2O наноплівка квазірідкої води існує в температурному інтервалі приблизно −4–0 °C. За відсутності пари води інтервал існування квазірідкої плівки води звужується до −1,3–0 °C [21]. Квазірідкі плівки води між поверхнями льоду і SiO_2 існують у ширшій температурній області – від −30 °C і нижче до 0 °C [22, 23]. Це може бути зумовлене як впливом шорсткої поверхні SiO_2, яка характеризується підвищеним ангармонізмом коливань її атомів і тому сприяє процесові поверхневого плавлення, так і використанням високоенергетичних рентгенівських квантів, що підвищує коливальну нестабільність льоду в приповерхневій області.

Згідно з даними 1,*а,б* товщини наноплівок води досягають 4–6 нм і різко зростають при безпосередньому наближенні до температури фазового переходу T_{m0}. Зокрема, при $|\Delta T| < 0{,}1$–$0{,}3$ °C за даними оптичного відбиття та еліпсометрії товщини квазірідких плівок води можуть досягати 200–1000 нм [21]. В цілому, слід зазначити значні варіації товщин квазірідких шарів води на поверхні льоду. Так, наприклад, при $\Delta T = -2$ °C згідно з даним оптичного відбиття [21] (див. рис. 1,*а*) товщина наноплівки води становить $L \sim 2$ нм, тоді як під час використання розсіювання рентгенівського випромінювання при ковзних кутах виявляється $L \sim 20$ нм [21], а згідно з даними атомної силової мікроскопії при цій самій температурі величина L може досягати 45 нм [24]. Таким чином, за однакових значень ΔT товщини квазірідких шарів води можуть змінюватися більше, ніж на порядок, що свідчить про особливу лабільність властивостей квазірідких плівок та істотний вплив на результати вимірів високоенергетичних експериментальних методик, що вже відзначалося вище. Особлива чутливість властивостей квазірідких шарів на поверхні твердих тіл до зовнішніх впливів пов'язана з резонансними нелінійно-хвильовими ме-

ханізмами фазових переходів [26, 27]. Відповідно до нелінійно-хвильової концепції фазових переходів прихована теплота плавлення пов'язана з нелінійною генерацією вищих коливальних мод, що приводить до коливальної нестабільності речовини та зміни електронних станів. А нелінійним хвильовим взаємодіям, як відомо, властиві надлишкові варіації фізичних величин.

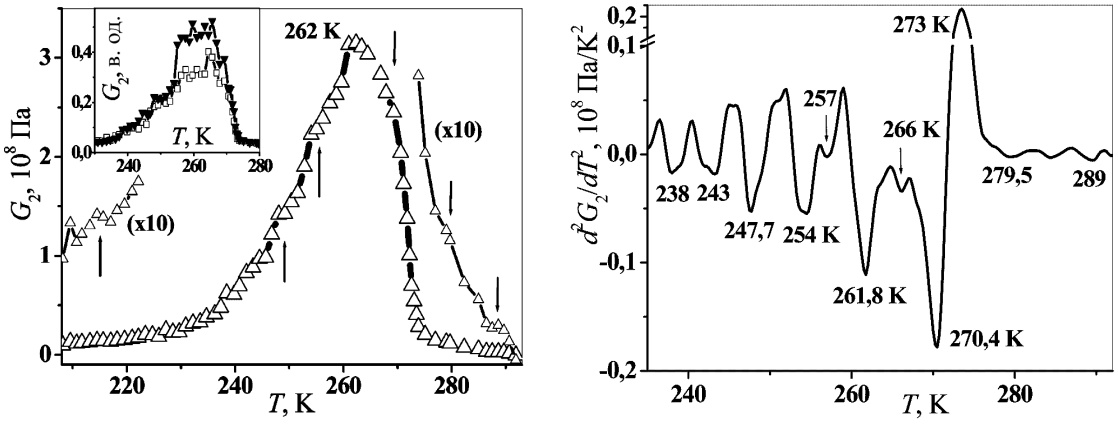
Вплив на властивості квазірідких наноплівок нерівностей нанопрошарків SiO_2 на кристалічних площинах (001) і (111) Si можна продемонструвати, виходячи з даних, наведених на рис. 1,*б*. Нижня крива *1* залежності $L(\Delta T)$ відповідає більш гладкому нанопрошарку SiO_2 із товщиною $d =$ $= 1{,}55$ нм і характерними розмірами нерівностей $\sigma = 2{,}7$ Å[23], які відповідають розмірам молекул H_2O. Верхня крива *2* відповідає більш грубій поверхні нанопрошарку SiO_2 із середньою товщиною $d = 2{,}04$ нм і шорсткістю $\sigma = 4{,}7$ Å, близькою до розмірів пари молекул води. При наближенні до температури $T_{m0} = 0$ °C підвищена нелінійність більш шорсткого шару SiO_2 приводить до збільшення товщини наноплівки води приблизно у два рази.

На всіх залежностях $L(\Delta T)$, зображених на рис. 1,*а,б*, спостерігаються добре виражені плечі, що відповідають особливостям структури розглядуваних наноплівок води, і навіть деякі немонотонності залежності $L(\Delta T)$. Зокрема, на рис. 1,*а* можна помітити плече поблизу $-1{,}5$ °C, а на вставках 1,*а,б* добре видно області слабкої температурної зміни товщин наноплівок поблизу -10 °C. На рис. 1,*б* видно, що після "полиці" $L \approx$ const в інтервалі -20– -5 °C, де слабко проявляється відмінність шорсткостей нанопрошарків SiO_2, спостерігається "квазіполичка" (слабкі осциляції товщини) в інтервалі температур -1– $-0{,}25$ °C для більше гладкого шару SiO_2 (крива *1*). При більшій шорсткості контактуючого з наноплівкою води прошарку SiO_2 у цій самій області спостерігається різке зростання товщини плівки води L, що показує можливість існування різних сценаріїв утворення наноплівок води при передплавленні льоду й відмінність властивостей утворених наноплівок.

Більш явно виразити температурні особливості утворення і властивостей квазірідких наноплівок на поверхні льоду дозволяє розкладання раніше отриманих залежностей $L(\Delta T)$ [20–23] на окремі складові заданої форми. Проведений нами чисельний аналіз показав, що оптимальним є розкладання залежностей $L(\Delta T)$ на складові лоренцевої форми, що ілюструється на рис. 1,*а,б*. У залежності на рис. 1,*а* видно прояв двох лоренціанів з максимумами при $-1{,}26$ °C та $-0{,}42$ °C. Обговорювана вище "квазіполичка" кривої *1* (рис. 1,*б*) в області температур -1– $-0{,}25$ °C, імовірно, має те саме походження, що і особливість поблизу $-0{,}4$ °C (рис. 1,*а*). На вставках на рис. 1,*а,б* чітко виражені ділянки більш плавної зміни товщин наноплівок води $L(\Delta T)$ відповідно в областях поблизу $-7{,}2$ °C і $-9{,}6$ °C. Крім того, в залежності $L(\Delta T)$ на рис. 1,*б* (крива *1*) після $L \to 0$ при $-24{,}6$ °C спостерігається поверхнева квазірідина при -30 °C з ефективними товщинами близько 0,45 нм і 0,8 нм, що помітно перевищує товщину одного моношару молекул води. Спостереження таких "нанооствівців" води за більш низьких температур у випадку їх відсутності при вищих температурах може бути пов'язане з несуцільністю тонких наноплівок води й існуванням певних температурних інтервалів підвищеної стійкості таких "острівкових" плівок. Застосована нами процедура розкладання досліджуваних залежностей $L(\Delta T)$ на елементарні температурні складові дозволяє виявити такі дискретні області підвищеної стабільності наноплівок води при передплавленні льоду.

Проведені нами попередні дослідження деяких відомих з літератури залежностей $L(\Delta T)$ дозволяють розрізняти не менше 3-4 температурних інтервалів підвищеної стабільності квазірідких наноутворень води на поверхні льоду. В області підвищеної стійкості наноутворень їх товщини залишаються приблизно незмінними в деякому інтервалі температур і істотно перевищують товщину одного моношару молекул води. Проаналізовані нами дані показують, що мінімальні товщини таких наноутворень рівні товщинам 2-3 моношарів молекул H_2O.

Істотно, що при підвищенні температури товщини водних наноплівок зростають ступінчасто. Наприклад, при переході з області $-9{,}6$ °C до $-7{,}2$ °C товщина наноплівок води зростає приблизно від 0,75 нм до 1 нм, що може відповідати переходу від товщин у три умовних моношари молекули до чотирьох моношарів. В області $-1{,}26$ °C товщина стабільних наноплівок води відповідно до результатів проведеного нами чисельного розкладання залежностей $L(\Delta T)$ становить близько 2,5 нм.



а *б*

Рис. 2. Усереднена по десяти незалежних дослідах температурна залежність уявної частини G_2 модуля зсуву (*а*) та друга похідна від експериментально спостережуваної залежності $G_2(T)$ (*б*). Результати двох дослідів із найбільшою відмінністю результатів показано на вставці (*а*)

Таким чином, можна говорити про дискретну зміну товщин наноплівок води на поверхні льоду, пов'язаному з дискретністю розмірів молекул і наноутворень з них.

Відповідно до результатів квантово-хімічних розрахунків можуть існувати як стійкі замкнуті циклічні кластери води $(H_2O)_n$ $(n = 3–8)$ [28–30], так і більш масивні просторові кластери молекул води, наприклад, у вигляді додекаедра $(H_2O)_{20}$, об'єднаних пентагональних призм і складніших молекулярних утворень [30–33]. Природно, що квантова дискретність будови квазірідких наношарів на поверхні твердих тіл приводить до дискретності їх властивостей, дослідження яких і є метою даної роботи.

3. Температурна залежність модуля в'язких втрат полікристалічного льоду

Уявна частина модуля зсуву $G = G_1 + iG_2$ характеризує в'язко-дисипаційні властивості середовища (полікристалічного льоду). Дослідження температурних залежностей $G_2(T)$ проводилися із використанням диференціального методу крутильних коливань, запропонованого і детально описаного в роботах [34, 35]. Перевага методу полягає в тому, що він дає можливість вимірювати модуль зсуву одного й того самого зразка в режимі неперервного нагрівання, починаючи з температур $T < T_{m0}$ і закінчуючи $T \geq T_{m0}$, незалежно від того, в якому агрегатному стані, рідкому або твердому, знаходиться речовина, що досліджується. На основі характеристик вільних затухаючих коливань крутильного маятника уявна частина модуля зсуву $G_2(T)$ (модуль втрат) визначалася за формулою

$$G_2 = \frac{4lJ}{\pi R^4}(f\alpha - f_0\alpha_0), \qquad (1)$$

де f – частота, α – коефіцієнт затухання вільних крутильних коливань маятника із кюветою, заповненою досліджуваною речовиною, а індекси $_0$ відносяться до експериментів з пустою вимірювальною кюветою, J – момент інерції рухомої частини маятника, l – довжина зразка, R – внутрішній радіус кювети.

Вимірювання температурної залежності уявної частини модуля зсуву $G_2(T)$ (модуля втрат) проводили в інтервалі температур −60–20 °C з кроком $\approx$ 1 °C. Для підвищення надійності досліджень було проведено десять незалежних серій вимірів залежності $G_2(T)$. Задля зменшення відносної похибки вимірювань проводилось усереднення результатів десяти вимірів $G_2(T)$, здійснених в області −60–20 °C. Одержана усереднена залежність $G_2(T)$ показана на рис. 2,*а*. На вставці на рис. 2,*а* для порівняння наведено результати вимірів у двох експериментальних серіях з максимальною відмінністю результатів. Видно, що на "крилах" залежностей $G_2(T)$ результати вимірів збігаються досить добре, що разом з відносно невеликим розкидом експериментальних точок навіть в області максимумів характеризує точність вимірів. Разом

з тим в областях максимумів спостерігаються розходження, що значно перевищують точність вимірів. Ми пов'язуємо ці розходження з можливими надлишковими варіаціями вимірюваних величин і біфуркаціями режимів при нелінійних хвильових взаємодіях. Це пов'язано з нелінійною генерацією нерівноважних коливальних станів, сильне збудження яких приводить до коливальної нестійкості конденсованих середовищ і трансформації електронних станів у процесі плавлення [18, 19, 26]. Спостереження таких надмірно-закономірних варіацій фізичних величин є вагомим аргументом на підтвердження нелінійно-хвильових механізмів процесу плавлення, що більш детально буде висвітлено в подальших публікаціях.

У цілому отримана залежність $G_2(T)$ характеризується значною асиметрією з більш плавним зростанням у низькотемпературній області й різким спаданням при наближенні до температури плавлення об'ємного льоду ($T_{m0} = 0$ °C). Максимум цієї залежності $G_{2\max} = 315$ МПа розташований при 262 К (−11 °C). Це помітно нижче області температур, у якій спостерігається існування наноплівки води на вільній поверхні льоду (−4–0 °C) [21]. Завдяки особливій чутливості використовуваної методики до процесів передплавлення вдалося реєструвати зміни модуля втрат льоду G_2 при температурах нижче 210 К, що ілюструється підсиленою в 10 разів ділянкою низькотемпературного крила залежності $G_2(T)$ на рис. 2,*а*. Для порівняння показано також підсилене високотемпературне крило. Як видно, з низькотемпературної сторони величина $G_2(T)$ змінюється більш ніж на сім порядків, а у високотемпературній області, включаючи перехід у рідкий стан, величина $G_2(T)$ зменшується більше, ніж на вісім порядків. Таким чином, використаним методом було виявлено існування процесів передплавлення льоду в інтервалі температур $0{,}7T_{m0} < T < T_{m0}$.

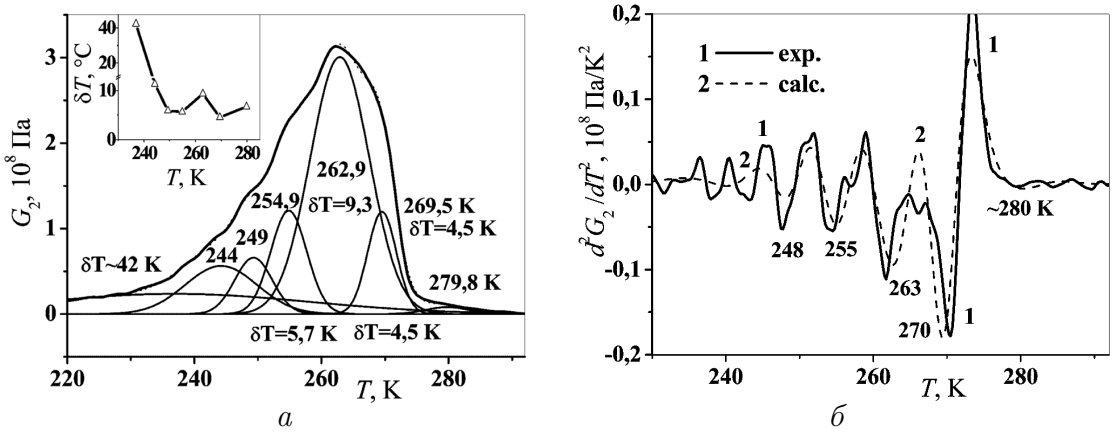
Для порівняння вкажемо, що в металах температурний максимум пластичності при низьких дозах радіаційного опромінення спостерігається в області $0{,}35T_{m0} < T < 0{,}5T_{m0}$ [36]. Це показує, що процеси передплавлення є глобальним явищем, яке охоплює багато структурних характеристик речовини, її основні коливальні й електронні стани і розвиваються в широкому температурному діапазоні, що не може бути описано формальними термодинамічними моделями, без детального аналізу електронних і коливальних станів і їх взаємодії. Це зумовлює необхідність подальшого дослідження динамічних в'язкопружних властивостей та спектральних характеристик речовини.

В усередненій результуючій залежності $G_2(T)$ на рис. 2,*а* видно прояв плечей з низько- і високотемпературних сторін від максимуму, відзначених стрілками, а також слабких бічних максимумів. Вони вказують на зміну структури й властивостей квазірідких шарів на поверхнях зерен полікристалічного зразка льоду і можуть бути пов'язані з дискретною зміною товщин наноплівок води (див. рис. 1,*а,б*). Більш чітко виявити ці особливості будови і властивостей наноплівок води на поверхні льоду дозволяє аналіз другої похідної функції $G_2(T)$, що розраховувалася за усередненими експериментальними даними чисельно. Для більш коректного розрахунку d^2G_2/dT^2 проводилась лінійна інтерполяція дискретних експериментальних даних з одночасним зменшенням кроку дискретизації даних і додатковим згладжуванням даних. Одержана температурна залежність d^2G_2/dT^2 показана на рис. 2,*б*. Тут цифри біля мінімумів d^2G_2/dT^2 вказують їх температурне положення в кельвінах. Їх достовірність і незалежність від похибок вимірювань підтверджується хорошим їх повторенням у кожній з експериментальних серій, що додатково перевірялося.

У температурній залежності d^2G_2/dT^2 на рис. 2,*б* можна чітко виділити ряд мінімумів, що відповідають випуклостям вверх усередненої залежності $G_2(T)$ (рис. 2,*а*), тобто досліджуваним особливостям модуля втрат, пов'язаними із дискретністю товщини та властивостей квазірідких наноплівок води. Видно, що основні мінімуми d^2G_2/dT^2 монотонно поглиблюються при підвищенні температури й наближенні до температури плавлення льоду $T_{m0} = 0$ °C, якій відповідає різкий максимум d^2G_2/dT^2. Він відповідає різкому зменшенню dG_2/dT при переході від льоду до рідини. Величина цього максимуму перевищує глибину найбільшого мінімуму поблизу 270 К.

Відзначимо низку особливостей розглянутої температурної залежності d^2G_2/dT^2:

1. Максимуму функції $G_2(T)$ відповідає мінімум 2-ї похідної поблизу 262 К, а абсолютний мінімум d^2G_2/dT^2 досягається з боку більших значень T, ніж у максимуму $G_{2\max}$.



а *б*

Рис. 3. Результати чисельного розкладання результуючої експериментальної залежності $G_2(T)$ на окремі складові гаусової форми (*а*) і порівняння других похідних від експериментально спостережуваної (*1*) та розрахункової (*2*) залежностей $G_2(T)$ (*б*)

2. Температурний інтервал між мінімумами d^2G_2/dT^2 збільшується від 5 до 8 К з ростом температури, однак при цьому з'являються додаткові мінімуми, що розташовуються посередині між основними. Так, мінімум 266 К розташовується еквідистантно від двох основних особливостей поблизу 262 і 270 К.

3. Спостерігаються деякі особливості в області рідкої води ($T > 273$ К), які можуть бути пов'язані з метастабільністю й просторовими неоднорідностями води. Відповідні амплітуди зміни d^2G_2/dT^2 значно менші, ніж у додаткових мінімумів поблизу 257 і 266 К, але проявляються явно у вигляді бокових максимумів залежності $G_2(T)$ на рис. 2,*а*.

4. Ряд мінімумів d^2G_2/dT^2 проявляється в більше низькотемпературній області 210–235 К, наприклад, поблизу 224, 228 і 232 К зі зменшеним інтервалом між ними приблизно рівним 4 К.

Крім того, ряд тонких особливостей в інтервалі 270–273 К може не проявлятися в результаті використовуваного згладжування й різкої зміни 2-ї похідної між головними екстремумами. Виявлені закономірності d^2G_2/dT^2 значною мірою підтверджуються даними диференціальної скануючої калориметрії, що розглядається в наступному розділі.

Для виділення в явному вигляді внеску дискретних температурних особливостей в усередненій експериментальній залежності $G_2(T)$ проводилося її чисельне розкладання на окремі температурні складові заданої форми. Число компонентів розкладання визначалося з врахуванням основних мінімумів другої похідної d^2G_2/dT^2 згідно з рис. 2,*б*. У процесі чисельного розкладання функції $G_2(T)$ на окремі компоненти використовувався метод найменших квадратів з варіацією температурного положення окремих складових, їх форми (лоренцевої або гаусової), інтенсивності та півширини. Виявилося, що усереднена експериментальна залежність $G_2(T)$ добре представляється сумою компонентів гаусової форми.

Отримані результати наведено на рис. 3,*а*. Тут наведено також температури максимумів окремих складових і температурні півширини δT деяких з них. Коректність даного розкладання підтверджується добрим узгодженням других похідних d^2G_2/dT^2 від експериментальної та розрахункової функції $G_2(T)$ (рис. 3,*б*). В області рідкої фази враховувалася єдина складова з максимумом поблизу 280 К. Видно, що чотири основних мінімуми d^2G_2/dT^2 поблизу 248, 255, 263 і 200 К, а також слабкіша компонента ~ 280 К в області рідкої фази добре відтворюються у використаному розкладанні, що підтверджує достовірність зазначених температурних особливостей у структурі і властивостях наноплівок води на поверхні льоду.

У зв'язку з тим, що значення G_2 на низькотемпературному крилі функції $G_2(T)$ приблизно в 10 разів більші порівняно зі значеннями на високотемпературному крилі (див. рис. 2,*а*), у розкладанні на рис. 3,*а* неминуче буде присутня більш широка температурна складова. У розглянутому розкладанні така компонента має півширину $\delta T \sim 42$ К. Ця компонента може відображати

і внесок ряду більше низькотемпературних складових, наприклад, поблизу 224, 228 і 232 К. Зміну температурних півширин δT при підвищенні температури, відповідно до результатів проведеного чисельного розкладання, показано на вставці рис. 3,*а*. Як видно, величини δT спочатку швидко зменшуються, а потім у межах точності проведеного розкладання залишаються майже сталими. Зокрема, дещо більша півширина максимального компонента 262,9 К пов'язана з неврахуванням у розкладанні можливої додаткової складової поблизу 266 К.

Таким чином, виявлено чітку послідовність дискретних змін в'язкопружних властивостей полікристалічних зразків льоду, що містять поверхневі наноплівки води, в широкій температурній області передплавлення льоду (270, 266, 262, 258, 254, 248, 243, 238 К) і рідкої фази (280 і 288 К).

4. Кореляція максимумів густини води в наноплівках з температурними областями їх стабільності

Проведені нами дослідження дискретної структури й властивостей наноплівок води на поверхні кристалітів льоду дозволяють по-новому поглянути на результати відомих вимірювань густини води ρ у плоских одиночних наноплівках з використанням жорсткого рентгенівського випромінювання з довжиною хвилі 0,174 Å [23]. У цих дослідженнях визначалась середня густина води у наноплівках ρ = 1,19–1,20 г/см^3 з результатів вимірювання значень ρ при різних температурах і товщинах цих плівок. Однак, виявлення дискретностей як у температурних залежностях товщин наноплівок $L(\Delta T)$ (рис. 1,*а,б*), так і уявної частини модуля зсуву $G_2(T)$ при вивченні в'язко-пружних властивостей полікристалічного льоду в області передплавлення, змушує більш детально вивчити відомі температурні серії вимірів густини води ρ. Отримані результати для більш тонкого й менш шорсткого шару SiO_2 на поверхні кристалічного Si, який контактував з водною наноплівкою, наведено на рис. 4,*а*. З порівняння рис. 4,*а* і рис. 1,*а,б* чітко видно, що густина води досягає максимальних значень $\sim 1,3$ г/см^3 саме в областях стійкої структури наноплівок води, де товщина наноплівок слабко змінюється з температурою. Таке майже закономірне зростання густини води ясно вказує на зміну її структури.

Результати проведених нами спектральних досліджень наноплівок води на поверхні льоду і їх детальне порівняння з результатами квантовохімічних розрахунків кластерів води $(H_2O)_n$ [28–32], які будуть розглянуті в наступній частині нашої роботи, вказують на утворення на поверхні льоду замкнутих водних кластерів. Тут же доречно навести два аргументи на користь цього твердження:

1. Виявлені нами температурні інтервали підвищеної стійкості кластерної структури нанопрошарків води з колективним підвищенням енергії ВЗ і деяким стисненням структури речовини [19] узгоджуються з експериментально спостережуваним підвищенням густини наношарів води до 1,2–1,3 г/см^3 [23].

2. Експериментально спостережувані параметри шорсткості поверхні льоду $\sigma(T)$, показані на рис. 4,*а* згідно з табличними даними [23], також досягаються в областях утворення стійких замкнутих кластерів води і її підвищеної густини. Заради зручності подання результатів величини σ на рис. 4,*а* збільшено у п'ять разів. Характерно, що максимальні величини $\sigma(T)$ порівнянні з розміром молекул H_2O, а в проміжках між областями стійкості кластерної структури σ і ρ зменшуються.

Ці факти є додатковими аргументами на користь існування температурних інтервалів стійкості кластерної структури наноплівок води при передплавленні льоду. При в'язкопружних деформаціях стовпчиків льоду можливі повороти замкнутих кластерів води і зміни орієнтації полікристалів льоду, що й приводить до зростання функції в'язких втрат $G_2(T)$ (уявної частини модуля зсуву). При цьому можливе й додаткове диспергування льоду, стимульоване його деформаціями. Ці процеси можуть бути актуальними за більш низьких температур, що може пояснити виникнення додаткових близьких мінімумів другої похідної d^2G_2/dT^2 при $T < 255$ К (див. рис. 2,*б*).

5. Зв'язок явищ передплавлення і температурно-теплової дискретизації плавлення наноструктур

Подібні до тонких плівок квазірідкої води на поверхні льоду нанопрошарки води завтовшки d =1,5–18,6 нм можуть утворюватися між обмежу-

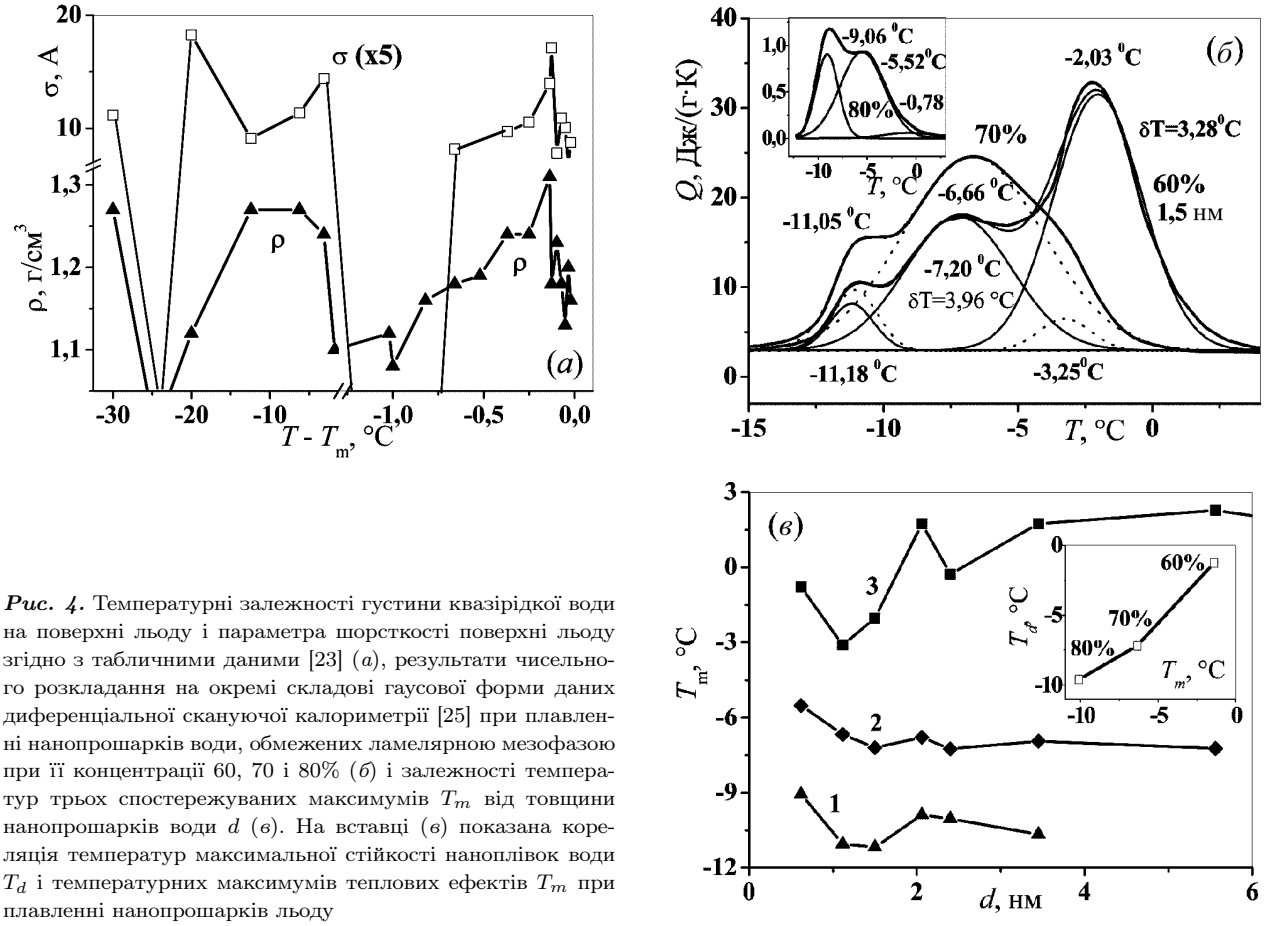


Рис. 4. Температурні залежності густини квазірідкої води на поверхні льоду і параметра шорсткості поверхні льоду згідно з табличними даними [23] (*а*), результати чисельного розкладання на окремі складові гаусової форми даних диференціальної скануючої калориметрії [25] при плавленні нанопрошарків води, обмежених ламелярною мезофазою при її концентрації 60, 70 і 80% (*б*) і залежності температур трьох спостережуваних максимумів T_m від товщини нанопрошарків води d (*в*). На вставці (*в*) показана кореляція температур максимальної стійкості наноплівок води T_d і температурних максимумів теплових ефектів T_m при плавленні нанопрошарків льоду

ючими шарами ламелярної мезофази. У роботі [25] властивості таких нанопрошарків води вивчалися методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК), в результаті чого було виявлено існування трьох виражених максимумів теплових ефектів в області −11–2 °C. При цьому товщини нанопрошарків води d зменшувалися із зростанням концентрації мезофази. Дуже істотно, що ці результати стосуються нанопрошарків води, товщина яких приблизно така сама, як і товщина квазірідкої води на поверхні льоду. Тому ці результати можуть надати суттєву допомогу в розумінні явища передплавлення льоду.

Нами було виконано детальну чисельну обробку графічних даних роботи [25], результати якої частково ілюструються на рис. 4,*б*. Тут показано розкладання температурних даних ДСК при концентраціях мезофази 60, 70 і 80% на окремі компоненти заданої форми. Для цих концентрацій реалізуються найтонші нанопрошарки води (товщиною менше 1,5 нм), що ріднить їх із властивостями плівок квазірідкої води в області передплавлення льоду. Проведене дослідження показало, що найкращі результати дає розкладання на окремі складові гаусової форми.

Як видно, положення максимумів теплових компонентів для товщин нанопрошарків води $d \approx$ $\approx$ 1,5 нм дуже добре відповідають областям стійкості наноплівок води на поверхні льоду згідно з рис. 1,*а,б*, а саме −9,6 °C; −7,2 °C і −1,26 °C. Причому при товщині нанопрошарку води 1,5 нм основний максимум теплопоглинання досягається при температурі поблизу −2 °C, що близько до температури плавлення об'ємних зразків льоду (T_{m0} = 0 °C). При більшій концентрації рідкокристалічної фази 70–80% утворюються більш дисперсні стани води й максимум теплових ефектів зміщується в область сере-

днього з трьох піків $\sim -6,7$ °C (див. рис. 4,*б*). При зменшенні кількості води найбільший максимум теплових ефектів зміщається в низькотемпературну область ($T \approx -9,1$ °C), що показано на вставці на рис. 4,*б*, хоча величина теплових ефектів при цьому зменшується приблизно у 30 разів.

Залежності температур максимумів теплових ефектів від товщин нанопрошарків води d, обмежених мезофазою, показано на рис. 4,*в*. Як видно, в області малих товщин шарів води ($d \approx$ $\approx$ 1,5 нм) температурний інтервал між максимумами теплових ефектів ΔT приблизно дорівнює 4 °C. В області більших товщин ($d > 2$ нм) при низьких температурах $\Delta T \approx 4$ °C, а при наближенні до температури плавлення об'ємної фази $\Delta T \approx 8$ °C, що добре відповідає дискретності мінімумів других похідних d^2G_2/dT^2, виявлених при дослідженні в'язкопружних властивостей полікристалічного льоду (див. рис. 2,*б*). Кореляція температурних положень максимумів теплових ефектів T_m, усереднених за даними мінімальними товщинами нанопрошарків води при вмісті мезофази 60, 70 і 80%, з положеннями областей температурної стабільності T_d товщин наноплівок води на поверхні льоду, згідно з даними рис. 1,*а,б*, ілюструється вставкою на рис. 4,*в*. Таким чином, максимуми теплових ефектів спостерігаються в температурних областях максимальної стійкості наноплівок води на поверхні льоду, що вказує на глибокий фундаментальний взаємозв'язок цих явищ, котрий потребує подальших досліджень. Схоже, що особлива стійкість замкнутих кластерів квазірідкої води на поверхні льоду в певних температурних інтервалах пов'язана з температурно-тепловою дискретизацією процесу плавлення в нанопрошарках, коли загальна теплота фазового переходу складається із трьох окремих частин. Істотно, що виявлене авторами [25] зменшення питомої теплоти плавлення та температури фазового перетворення при зменшенні товщини прошарку води є характерним для нанооб'єктів і пов'язане з підвищеним ангармонізмом коливань поверхневих або приграничних атомів. Так, згідно з [37] для наночастинок золота розміром 2 нм температура плавлення зменшується на 1000 градусів порівняно з температурою плавлення об'ємного золота (1340 K).

6. Висновки

Проведені експериментальні дослідження і детальний аналіз проблеми передплавлення льоду дозволяють зробити такі висновки.

1. Завдяки використанню оригінальної методики дослідження в'язкопружних властивостей полікристалічного льоду, яка дає сумарні характеристики великої кількості квазірідких наноплівок на поверхні окремих кристалітів, вдалося упевнено спостерігати зміну функції в'язких втрат $G_2(T)$ (уявної частини модуля зсуву) в широкій температурній області -60–20 °C. Було встановлено існування дискретних змін модуля втрат при температурах 270, 266, 262, 258, 254, 248 K.

2. Дискретність властивостей квазірідких наноплівок води на поверхні льоду підтверджується існуванням температурних інтервалів незмінності товщини $L(T)$ цих плівок. Проведено розкладання залежностей $G_2(T)$ і $L(T)$ на елементарні складові і визначено їх температурні положення та півширини.

3. Виявлено, що зростання густини води у нанопрошарках до 1,3 г/см^3 відбувається саме в областях підвищеної температурної стійкості наноплівок води. В цих же областях зростає шорсткість льоду [23]. Враховуючи відомі спектри генерації сумарних частот від інтерфейсу поверхня льоду–наноплівка води [38, 39] та результатами квантовохімічних розрахунків кластерів води $(H_2O)_n$ [28–33], показано вирішальну роль кластерної будови як наноплівок води, так і поверхні монокристалів льоду.

4. Встановлено тісний зв'язок дискретних дисипативно-квазів'язких властивостей і товщин наноплівок води з існуванням трьох виражених максимумів теплових ефектів при фазових переходах у наноплівках води, обмежених ламелярними шарами мезофази. Виявлено, що всі ці характеристики мають особливості при тих самих температурах (поблизу -11–-10 °C, -7–-6 °C і -3–-1 °C), що вказує на спільну природу різних явищ. З огляду на рівність питомої теплоти плавлення об'ємного льоду та граничного значення суми інтегральних теплот трьох піків теплових ефектів, виявлених у наноплівок води методом диференціальної скануючої калориметрії [25], можна зробити висновок про цілісність процесу передплавлення льоду, що являє собою єдиний про-

цес розвитку коливально-електронної нестійкості його структури.

5. Для знайдених нами 5–7 дискретних особливостей в'язкопружних властивостей полікристалічного льоду при його передплавленні спостерігається зменшення інтервалу між ними ΔT від 8 °C до 4 °C при зниженні температури нижче −25 °C. Це узгоджується з поводженням інтервалів ΔT між піками диференціальної скануючої калориметрії при зміні товщини наноплівок води в ламелярній структурі [25]. Це може бути пов'язане із проявом додаткової деформаційної нестійкості структури льоду (аналогічно нанодиспергуванню металів при гвинтовій екструзії [40], що широко використовується в сучасному матеріалознавстві).

Таким чином, у даній частині роботи встановлено взаємозв'язок між широким колом явищ, зокрема – між в'язкопружними і тепловими властивостями наноструктур. Наступна частина цієї роботи буде присвячена спектральним методам вивчення дискретних властивостей наноплівок води в області передплавлення льоду, що дозволить більш глибоко вивчити хвильові й квантові прояви явища передплавлення.

1. V.F. Petrenko and R.W. Whitworth, *Physics of Ice* (Oxford University Press, London, 1999).
2. Ю.И. Головин, А.А. Шибков, О.В.Шишкина, ФТТ **42**(7), 1250 (2000).
3. T. Bryk and A.D.J. Haymet, J. Chem. Phys. **117**, 10258 (2002).
4. И.А. Рыжкин, В.Ф. Петренко, ЖЭТФ **135**, 77 (2009).
5. Г.С. Бордонский, С.Д. Крылов, Письма в ЖТФ **35**, 80 (2009).
6. Г.С. Бордонский, А.А. Гурулев, С.Д. Крылов, Письма в ЖТФ **35**, 46 (2009).
7. Г.Д. Копосов, А.В. Тягунин, Письма в ЖЭТФ **94**, 406 (2011).
8. М.Є. Корнієнко, УФЖ **46**, 546 (2001).
9. М.Є. Корнієнко, УФЖ **47**, 361 (2002).
10. Н.Е. Корниенко, В.И. Малый, Г.В. Понежа, Е.А. Понежа, Доклады АН УССР, сер. А **4**, 65 (1983).
11. Н.Е. Корниенко, В.И. Малый, Г.В. Понежа, Е.А. Понежа, Опт. и спектр. **60**, 1171 (1986).
12. Н.Е. Корниенко, Квантовая электроника **12**, 1595 (1985).
13. М.Є. Корнієнко, УФЖ **47**, 435 (2002).
14. Н.Е. Корниенко, Физика живого **16**, 5 (2008).
15. М.Є. Корнієнко, Вісник Київського університету, Сер. фіз.-мат. науки, **3**, 489 (2006).
16. N.E. Kornienko, N.P. Kulish, S.A. Alekseev, O.P. Dmitrenko, and E.L. Pavlenko, Opt. Spectrosc. **109**, 742 (2010).
17. Н.Е. Корниенко, В.И. Григорук, А.Н. Корниенко, С.А. Алексеев, *Тезисы II Международной научной конференции "Наноструктурные материалы-2010: Беларусь–Россия–Украина" НАНО 2010* (Украина, Киев, 2010), с. 98.
18. Н.Е. Корниенко, В.И. Григорук, А.Н. Корниенко, Вестник Тамбовского Университета. Серия: Естественные и технические науки **15**, 953 (2010).
19. Н.Е. Корниенко, В.И. Григорук, А.Н. Корниенко, *Сборник докладов Международной научной конференции 18–21 октября 2011 г. Актуальные проблемы физики твердого тела* (Минск, 2011), т. 1. с. 26.
20. M. Elbaum and J. S. Wettlaufer, Phys. Rev. E **48**, 3180 (1993).
21. J.G. Dash, A.W. Rempel, and J.S. Wettlaufer, Rev. Mod. Phys. **78**, 695 (2006).
22. S. Engemann, H. Reichert, H. Dosch, J. Bilgram, V. Honkimaki, and A. Snigirev, Phys. Rev. Lett. **92**, 205701 (2004).
23. S.Ch. Engemann, *Ph.D. thesis* (Max-Planck-Institut fur Metallforschung, Stuttgart, 2005).
24. A. Doppenschmidt and H.-J. Butt, Langmuir **16**, 6709 (2000).
25. E. Prouzet, J.-B. Brubach, and P. Roy, J. Phys. Chem. B **114**, 8081 (2010).
26. М.Є. Корнієнко, Вісник Київського університету, серія: фізико-математичні науки **4**, 466 (2004).
27. М.Є. Корнієнко, Вісник Київського університету, серія: фізико-математичні науки**3**, 520 (2005).
28. S.S. Xantheas and T.H. Dunning, J. Chem. Phys. **99**, 8774 (1993).
29. H. Cybulski and J. Sadlej, Chem. Phys. **342**, 163 (2007).
30. M. Losada and S. Leutwyler, J. Chem. Phys. **117**, 2003 (2002).
31. H.M. Lee, S.B. Suh, J.Y. Lee, P. Tarakeshwar, and K.S. Kim, J. Chem. Phys. **112**, 9759 (2000).
32. G.S. Fanourgakis, E. Apra, W.A. de Jong, and S.S. Xantheas, J. Chem. Phys. **122**, 134304 (2005).
33. P. Qian, Li-nan Lu, W. Song, and Zh.-zhi Yang, Theor. Chem. Acc. **123**, 487 (2009).
34. О.Ю. Актан, Ю.Ф. Забашта, Т.Ю. Николаенко, Н.Л. Шейко, Письма в ЖТФ **36**, 66 (2010).
35. Н.Л. Шейко, О.Ю. Актан, Ю.Ф. Забашта, Т.Ю. Ніколаєнко, УФЖ **55**, 300 (2010).
36. И.М. Неклюдов, А.А. Пархоменко, И.Н. Лаптев, В.В. Красильников, С.Е. Савотченко, *Материалы 51-й Международной конференции Актуальные проблемы прочности* (Харьков, 2011), с. 3.

37. Ph. Buffat and J.P. Borel, Phys.Rev. A. **13**, 2287 (1976).
38. X. Wei, P.B. Miranda, and Y.R. Shen, Phys. Rev. Lett. **86**, 1554 (2001).
39. X. Wei, P.B. Miranda, Ch. Zhang, and Y.R. Shen, Phys. Rev. B **66**, 085401 (2002).
40. Y. Beygelzimer, A. Reshetov, S. Synkov, O. Prokof'eva, and R. Kulagin, J. Mater. Process. Technol. **209**, 3650 (2009).

Одержано 10.05.12

Н.Е. Корниенко, Н.Л. Шейко,
А.Н. Корниенко, Т.Ю. Николаенко

ДИСКРЕТНЫЕ СВОЙСТВА КВАЗИЖИДКОЙ ПЛЕНКИ ВОДЫ В ОБЛАСТИ ПРЕДПЛАВЛЕНИЯ ЛЬДА. 1. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТОЛЩИНЫ НАНОПЛЕНОК ВОДЫ И ВЯЗКО-УПРУГИХ СВОЙСТВ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЛЬДА

Р е з ю м е

Экспериментально изучены особенности температурных зависимостей свойств квазижидких пленок воды на поверхности кристаллитов льда при его предплавлении. Исследованы вязко-упругие свойства кристаллического льда в интервале температур −60–20 °C. Выявлены особенности в температурных зависимостях толщины нанопрослоек воды $L(T)$ и мнимой части модуля сдвига $G_2(T)$ (модуля вязких потерь). Впервые установлено существование квазиэквидистантных температурных изменений модуля вязких потерь. Сравнение полученных результатов с литературными данными о температурных зависимостях $L(T)$, а также о плотности воды в нанопрослойках, и шероховатости поверхности льда позволяют связать наблюдаемые особенности с дискретной кластерной структурой квазижидких нанопленок воды. Установлено существование температурных интервалов повышенной устойчивости кластерной структуры нанопленок воды, проявляющейся в виде экстремумов вязко-упругих характеристик льда в области предплавления. Впервые рассмотрена взаимосвязь явлений предплавления и температурной дискретизации процесса плавления в нанопрослойках льда.

M.E. Kornienko, N.L. Sheiko,
O.M. Kornienko, T.Yu. Nikolaienko

DISCRETE PROPERTIES OF QUASI-LIQUID WATER FILM IN THE ICE PREMELTING RANGE. 1. TEMPERATURE DEPENDENCES OF WATER NANOFILM THICKNESS AND VISCOELASTIC PROPERTIES OF POLYCRYSTALLINE ICE

S u m m a r y

Peculiarities in the temperature dependences of the properties of quasiliquid water films on the surface of ice crystallites have been studied experimentally under ice premelting conditions. Viscoelastic properties of polycrystalline ice in the temperature interval from −60 to 20 °C have been analyzed. Peculiarities in the temperature dependences of the water nanolayer thickness, $L(T)$, and the imaginary part of the shear modulus (modulus of viscous losses), $G_2(T)$, are found. Quasiequidistant temperature variations of the viscous loss modulus are revealed for the first time. A comparison of the results obtained with literature data on the temperature dependences $L(T)$, the density of water in nanolayers, and the ice surface roughness allowed us to associate the observed features with a discrete cluster structure of quasiliquid water nanofilms. Temperature intervals of the enhanced stability for a cluster structure of water nanofilms are revealed, which manifest themselves in the form of extrema in viscoelastic ice parameters in the premelting interval. The interrelation between the phenomena of ice premelting and temperature discretization at the melting in ice nanolayers is considered for the first time.