Письма в ЖЭТФ, том 102, вып. 1, с. 45 – 49

Подобие процессов диэлектрической релаксации и транспортных характеристик воды и льда

В. Г. Артемов[+], *И. А. Рыжкин*[*], *В. В. Синицын*[+*1)]

[+]*Институт общей физики им. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия*

[*]*Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

Поступила в редакцию 7 апреля 2015 г.

После переработки 29 мая 2015 г.

Проведен сравнительный анализ электрических характеристик льда и воды в широких частотном и температурном диапазонах. Установлено, что экспериментальные данные согласуются с предположением о подобии механизмов электрической релаксации во льду и в воде. В частности, показано, что теория электрической релаксации, разработанная для льда, количественно описывает аналогичные результаты для воды при условии уменьшения энергий активации дефектов (нарушений правил льда). Обсуждаются причины подобия механизмов электрической релаксации и его применения.

DOI: 10.7868/S0370274X15130093

В настоящее время накоплен огромный экспериментальный материал по транспортным характеристикам воды и льда (поисковая система Google при запросах в общем виде выдает миллионы ссылок). Однако, как это ни удивительно, систематизации и сравнительного анализа всей совокупности этих данных до сих пор проделано не было. Данное обстоятельство, в первую очередь, обусловлено различиями в теоретических моделях и подходах, используемых для описания транспортных и релаксационных характеристик воды и льда, что усложняет подобный анализ. Так, в случае воды для описания ее диэлектрических свойств широкое распространение получила феноменологическая модель Дебая, основанная на представлении о вращающихся диполях (молекулах воды) в вязкой среде. С другой стороны, для льда Жаккаром была построена теория электрической релаксации [1, 2], опирающаяся на особенности его атомной структуры и правила льда, и, что самое важное, количественно согласующаяся со многими экспериментальными данными для льда [3].

Вместе с тем в работе [4] впервые была высказана идея о подобии электрических свойств льда и воды, которая основывалась на сравнении дисперсионных кривых обобщенной диэлектрической проницаемости и проводимости при температуре термодинамического равновесия этих фаз ($T = 273$) К. В связи с этим возникли вопросы: в какой степени указанное подобие имеет место для других транспортных характеристик, каков микроскопический механизм данного явления и имеет ли место такое подобие в более широком температурном интервале? Для выяснения данных вопросов нами в настоящей работе был проведен сравнительный анализ всех доступных экспериментальных данных с целью проверки гипотезы о возможности описания электрических и диффузионных характеристик воды с помощью теории Жаккара, первоначально предложенной и до сих пор используемой исключительно для описания льда.

Так как теория электрической релаксации Жаккара играет центральную роль в содержании данной работы, мы начнем с описания ее смысла и основных результатов. Как уже отмечалось выше, во льду между диполями существует сильное взаимодействие, описываемое правилами льда [5, 6], согласно которым вблизи каждого иона кислорода находятся два протона и на каждой водородной связи находится один протон (рис. 1). Такое распределение является замороженным, т.е. любое перемещение отдельного протона запрещено правилами льда. Это означает отсутствие всякой электрической релаксации. Электрическая релаксация становится возможной при конечных температурах, когда во льду присутствуют два типа дефектов (нарушения правил льда): ионные дефекты H_3O^+, OH^- (рис. 1a) и дефекты водородных связей с двумя и нулем протонов, называемые D, L-дефектами (рис. 1b). В области собственной проводимости льда парциальная проводимость D, L-дефектов выше, чем ионных. Поэтому при приложении электрического поля прежде всего возникает ток этого типа дефектов, который поляризует протонную решетку. При этом ионные дефекты,

1)e-mail: sinitsyn@issp.ac.ru

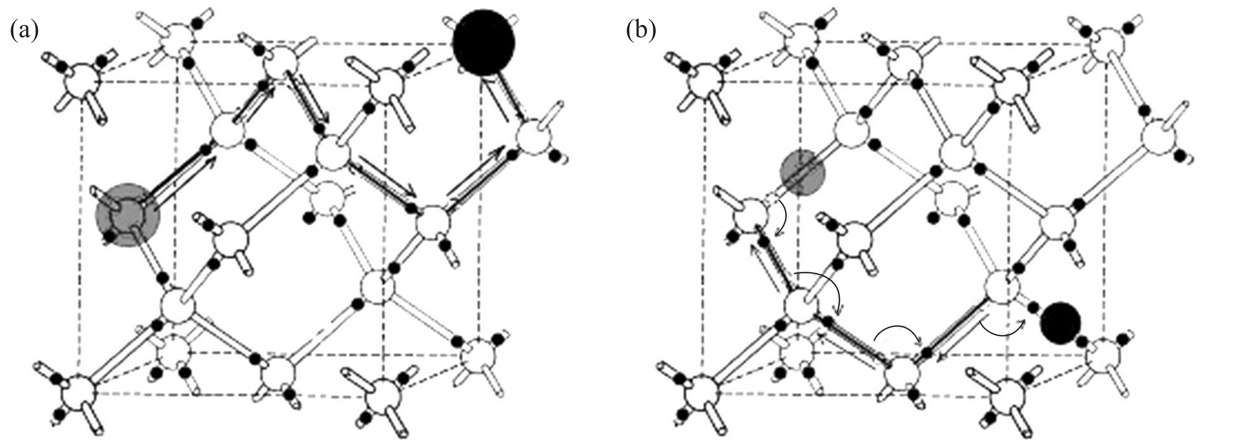

Рис. 1. Распределение протонов по водородным связям согласно правилам льда и образование дефектов (нарушений правил льда). (a) – Пара ионных дефектов (H_3O^+ и OH^-) образуется в результате прыжка протона вдоль водородной связи. Дальнейшие прыжки протонов вдоль связей, показанные стрелками, приводят к разделению дефектов и поляризации связей. (b) – Пара дефектов связей (D и L) образуется в результате прыжка протона со связи на связь. Дальнейшие прыжки протонов со связи на связь, показанные стрелками, приводят к разделению дефектов и поляризации связей

парциальная проводимость которых на 5 порядков ниже, также могут передвигаться по решетке, деполяризуя ее. Следовательно, ионные дефекты являются ответственными за низкочастотную (статическую) проводимость $\sigma(0)$, а дефекты связей – за высокочастотную проводимость $\sigma(\infty)$ льда. В рамках модели Жаккара парциальные проводимости основных (дефектов связей) и неосновных (ионных дефектов) носителей имеют вид

$$\begin{gathered}\sigma(\infty) = \sigma_D + \sigma_L = |e_D|\mu_D n_D + |e_L|\mu_L n_L, \\ e_D = -e_L = 0.38e, \\ n_D = n_L = n_{DL} \propto \exp(-E_{DL}/2kT),\end{gathered} \tag{1}$$

$$\begin{gathered}\sigma(0) = \sigma_1 + \sigma_2 = |e_1|\mu_1 n_1 + |e_2|\mu_2 n_2, \\ e_1 = -e_2 = 0.62e, \\ n_1 = n_2 = n_{12} \propto \exp(-E_{12}/2kT),\end{gathered} \tag{2}$$

где e_D, e_L – эффективные заряды дефектов связей, n_D, n_L – их концентрации, μ_D, μ_L – подвижности основных носителей (причем подвижность L-дефектов намного выше, чем D-дефектов [3]), а индексы “1” и “2” относятся к аналогичным выражениям парциальной проводимости, зарядам, подвижностям и концентрациям ионных дефектов H_3O^+, OH^-. Энергии образования пары ионных дефектов и пары дефектов связей во льду согласно [3] равны $E_{12} = 1.40$ эВ и $E_{DL} = 0.68$ эВ соответственно.

Дебаевская частота ν_D, разделяющая низкочастотную и высокочастотную области, определяется выражением

$$\nu_D = 1/\tau_D = \Phi\sigma(\infty)/e_{DL}^2, \quad \Phi = 8r_{oo}kT/\sqrt{3}, \tag{3}$$

где Φ – параметр, характеризующий поляризацию решетки потоками дефектов (он вычислен в работе [7]), r_{oo} – расстояние между ближайшими ионами кислорода. В области высоких частот ($\nu > \tau_D^{-1} \propto \propto \sigma(\infty)$) поляризация не успевает возникать. Это приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости с ростом частоты. Частотные зависимости обобщенной (комплексной) диэлектрической проницаемости ε, а также ее реальной (ε') и мнимой (ε'') частей формально имеют характерный дебаевский вид

$$\varepsilon = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau_D}, \tag{4}$$

$$\varepsilon' = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + \omega^2\tau_D^2}, \quad \varepsilon'' = \omega\tau_D\frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + \omega^2\tau_D^2}, \tag{5}$$

где $\varepsilon(0) = 4\pi e_{DL}^2/\Phi$, $\varepsilon(\infty) = 3.2$ – низкочастотная и высокочастотная диэлектрические проницаемости льда соответственно.

В работе [8] был предложен механизм самодиффузии молекул H_2O во льду, который лимитируется концентрацией дефектов связей и, соответственно, высокочастотной проводимостью $\sigma(\infty)$. В соответствии с выражениями (1) и (3) это означает, что коэффициент самодиффузии молекул воды D_{self}, высокочастотная проводимость $\sigma(\infty)$ и дебаевская частота $\nu_D = 1/\tau_D$ должны иметь близкие значения энергий активации. При экспериментальной проверке такое совпадение энергий активации является характерным признаком теории Жаккара. Подчеркнем, что формально выражения (4) и (5) выглядят как классические формулы Дебая. Однако на самом деле физика здесь значительно сложнее и интереснее. Особенно яркое отличие приведенной дисперсии в рамках теории Жаккара от классической дисперсии Дебая проявляется в случае близости парциальных проводимостей дефектов связей и ионных дефектов [3]. В этом случае несмотря на малое значение параметра τ_D в образце будет отсутствовать наведенная поляризация, так как движение одного типа дефектов (например, ионных связей) – будет приводить к поляризации протонной решетки, а движение другого типа дефектов (дефектов связей) – к ее деполяризации. Качественно такой механизм показан на рис. 1a и b соответственно.

Перейдем теперь к анализу экспериментальных результатов. Вначале отметим, что экспериментально диэлектрические свойства и транспортные характеристики льда и воды при различных частотах и температурах исследовались в сотнях работ. При анализе этих результатов мы будем опираться на экспериментальные данные наиболее полных исследований, а также на статьи обзорного характера. Для льда мы использовали работы [3, 4, 9–12], а для воды – [4, 13–16]. Анализ данных по коэффициенту самодиффузии молекул воды проводился на основе статей [17, 18]. В некоторых случаях мы провели самостоятельные измерения [19], которые позволили нам отбросить ряд сомнительных результатов. Вероятно, следует также пояснить, почему для анализа необходимо привлечение столь большого числа работ. Дело в том, что цель работы (проверка применимости теории Жаккара к воде) предполагает анализ экспериментальных результатов в широком температурном (от 240 до 360 K) и в широком частотном (от нескольких Гц до сотни ГГц) диапазонах. Техника эксперимента существенно различается в отдельных областях указанных диапазонов, что приводит к отсутствию экспериментальных работ, одновременно покрывающих все рассматриваемые нами области частот и температур. Объединив экспериментальные данные отдельных групп исследователей, работающих в различных диапазонах, мы получаем возможность связать эти результаты единым механизмом и единой интерполяционной формулой.

Как указывалось выше, впервые подобие электрических свойств льда и воды было отмечено в работе [4], в которой проводилось сравнение дисперсионных кривых диэлектрической проницаемости и проводимости льда и воды вблизи $T = 273$ K. В настоящей работе мы провели сравнение дисперсионных кривых не только при температуре плавления ($T = 273$ K), но и в широком диапазоне температур. На рис. 2 для примера приведены данные для

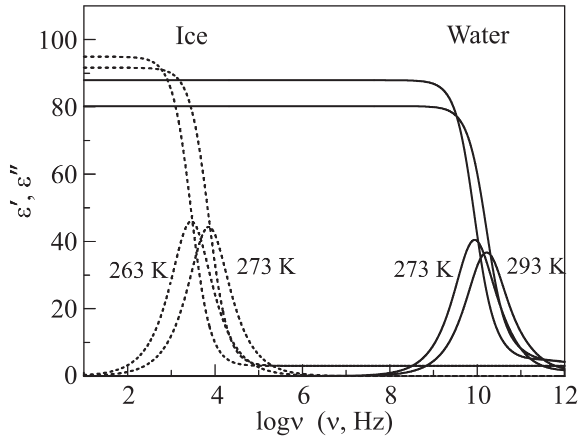

Рис. 2. Диэлектрические спектры воды (сплошные линии) и льда (пунктирные линии) при различных температурах, построенные по результатам наших измерений и данным работ [3, 4, 9, 14–16]

мнимой (ε') и реальной (ε'') частей диэлектрической проницаемости, взятые из наших измерений и цитированных выше работ, при температурах $T = 263$ K (лед) и $T = 293$ K (вода). Отметим, что из-за наличия огромного массива экспериментальных данных на рис. 2 приведены построенные по ним интерполяционные кривые. Видно, что указанное подобие дисперсионных кривых имеет место не только при температуре плавления льда, но и в более широком температурном интервале.

Частотные зависимости (интерполяционные кривые) полной проводимости $\sigma(\omega)$ воды и льда при различных температурах приведены на рис. 3. Из сравнения представленных кривых можно сделать вывод о том, что и в этом случае для обеих фаз имеется качественное подобие в поведении $\sigma(\omega)$. Для всех зависимостей при низких частотах наблюдается первое плато, где проводимость равна статической, $\sigma(\omega) \approx \sigma(0)$. Затем проводимость резко возрастает и при частотах выше дебаевской ($\nu > \nu_D = 1/\tau_D$) переходит во второе плато, $\sigma(\infty)$.

На рис. 4 представлены температурные зависимости низкочастотного ($\sigma(0)$) и высокочастотного ($\sigma(\infty)$) пределов проводимости [3, 9–16], коэффициента самодиффузии D_{self} [3, 17, 18] и дебаевской частоты $\nu_D = 1/\tau_D$ [3, 9] в областях термодинамической стабильности воды и льда. В случае льда наклоны

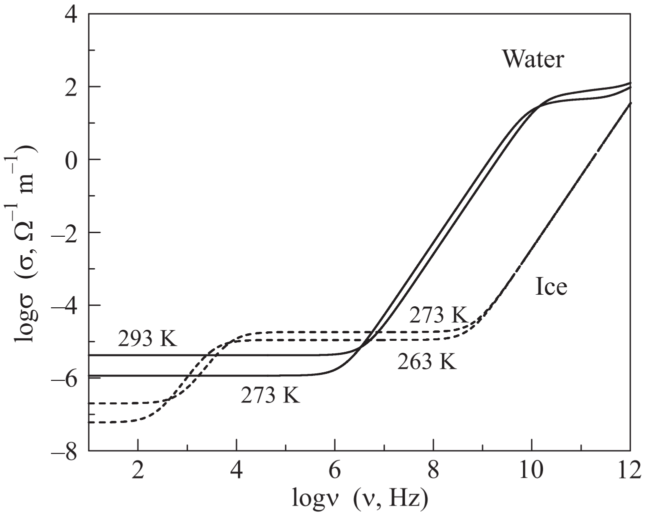

Рис. 3. Частотные зависимости полной проводимости $\sigma(\omega)$ воды (сплошные линии) и льда (пунктирные линии) при тех же температурах, что и на рис. 2, построенные по результатам наших измерений и данным [3, 4, 9, 14, 15]

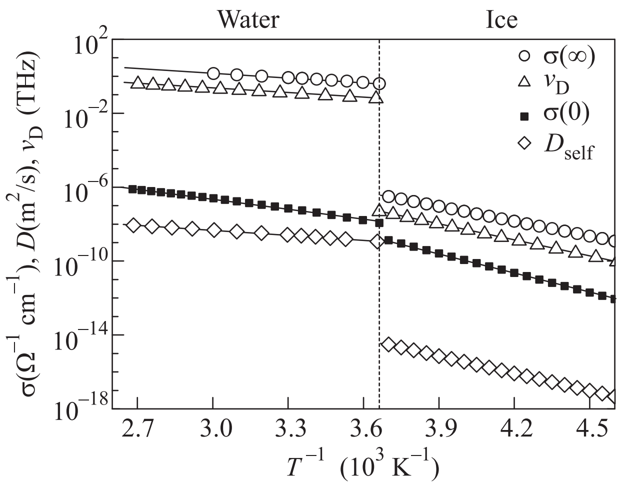

Рис. 4. Температурные зависимости низкочастотного (статического, $\sigma(0)$) и высокочастотного ($\sigma(\infty)$) пределов проводимости [3, 9–16], коэффициента самодиффузии D_{self} [3, 17, 18] и дебаевской частоты $\nu_{\mathrm{D}} = 1/\tau_{\mathrm{D}}$ [3, 9]

прямых линий для высокочастотной проводимости, дебаевской частоты и коэффициента самодиффузии примерно равны (с учетом точности эксперимента), что является характерным признаком модели Жаккара. Из рис. 4 видно, что аналогичным свойством обладают и экспериментальные данные для воды. В то же время наклон прямых линий для низкочастотной проводимости отличен от наклонов для других величин и в случае льда, и в случае воды. На основе этого подобия температурных зависимостей можно предположить и подобие микроскопических механизмов релаксации льда и воды.

Указанное подобие дополнительно демонстрирует таблица, в которой приведены значения энергий активации и предэкспоненциальных множителей анализируемых характеристик. Видно, что энергии активации высокочастотной проводимости, дебаевской частоты и коэффициента самодиффузии действительно близки между собой отдельно для льда и для воды. Наблюдается также отличие энергии активации низкочастотной проводимости. Из таблицы следует, что эти три величины (высокочастотная проводимость, дебаевская частота и коэффициент самодиффузии) при плавлении возрастают примерно на 6 порядков, тогда как низкочастотная проводимость воды выше проводимости льда в точке перехода всего примерно в 20 раз. В соответствии с теорией Жаккара такое поведение $\sigma(\infty)$, ν_{D} и D_{self} может быть интерпретировано как естественное резкое повышение на 6 порядков концентрации дефектов связей (т.е. разрушенных водородных связей) при плавлении. Это возрастание концентраций дефектов связей стимулирует рост концентраций ионных дефектов, но не так кардинально в силу существенно большей энергии активации последних [3].

Применение теории Жаккара к воде дает для низкочастотной диэлектрической проницаемости воды выражение, формально совпадающее с соответствующим выражением для льда:

$$\varepsilon(0) = \sqrt{3}\pi e_{DL}^2/2r_{\mathrm{oo}}kT. \qquad (6)$$

Этот теоретический результат предполагает, что температурные зависимости низкочастотной диэлектрической проницаемости льда и воды одинаковы, а изменение абсолютного значения диэлектрической проницаемости в результате плавления может происходить лишь за счет изменения эффективного заряда e_{DL} и расстояния между ближайшими ионами кислорода r_{oo}. При плавлении льда указанные величины изменяются незначительно. Это приводит к почти одинаковым (с точностью примерно 10 %) диэлектрическим проницаемостям воды и льда при температуре плавления, что полностью подтверждается экспериментально [3].

Таким образом, на основании проведенного сравнительного анализа диэлектрических свойств и транспортных характеристик воды и льда можно сделать следующий обобщающий вывод: диэлектрическая релаксация и зарядовый транспорт в воде и во льду имеют общий физический механизм и могут быть описаны на основании теории Жаккара, бази-

Значения энергий активаций Δ и предэкспоненциальных множителей A для температурных зависимостей $\sigma(\infty)$, ν_D, D_{self} и $\sigma(0)$ воды и льда, приведенных на рис. 4

	A	$\sigma(\infty)$, $Ом^{-1}\cdot м^{-1}$	ν_D, $пс^{-1}$	D_{self}, $м^2/с$	$\sigma(0)$, $Ом^{-1}\cdot м^{-1}$
Вода	A_0	$1.6\cdot10^4$	67	$2.3\cdot10^{-6}$	7.90
	Δ, эВ	0.14	0.16	0.17	0.37
Лед	A_0	$2.5\cdot10^5$	$1.7\cdot10^3$	$1.1\cdot10^{-3}$	$1.6\cdot10^6$
	Δ, эВ	0.56	0.57	0.62	0.70

рующейся на концепции дефектов связей и ионных дефектов. Фактически для получения интерполяционной формулы, количественно описывающей электрические характеристики воды, достаточно в теории Жаккара использовать новые значения энергий активации ионных дефектов и дефектов связей: $E_{12}^w = 0.73$ эВ и $E_{DL}^w = 0.32$ эВ. В этом случае выражения (1)–(5) будут количественно описывать зависимость электрических характеристик воды от частоты и температуры. Такой анализ является предметом наших дальнейших исследований.

В чем может состоять физическая причина того, что теория Жаккара, разработанная для льда с его гексагональной структурой, так удачно описывает электрические свойства воды, где структура и дальний порядок полностью разрушены? Качественное объяснение может быть следующим. При выводе теории Жаккара используются гексагональная структура льда и дальний порядок в кислородной решетке. Однако эта теория носит макроскопический, усредненный характер и справедлива не только для монокристалла льда, но и для поликристаллических образцов, что неоднократно подтверждалось экспериментально [3]. Если предположить, что электрические свойства льда формируются на малых расстояниях, то теория Жаккара будет применима и для нанокристаллических образцов с размером зерна порядка нескольких межатомных расстояний. В таком случае применимость теории Жаккара к воде означает, что в воде в области плавления в основном сохраняется ближний порядок, характерный для гексагонального льда. Естественно, с ростом температуры этот порядок в воде будет разрушаться и при высоких температурах должно наблюдаться отклонение от теории Жаккара.

В заключение отметим, что рассмотренная гипотеза фактически предполагает механизм плавления льда, сводящийся к резкому росту дефектов связей. При этом кислородная решетка также становится менее устойчивой, резко возрастает концентрация кислородных вакансий, что и эквивалентно плавлению. Такой вакансионный механизм плавления твердых тел был предложен много лет назад Френкелем [20].

Авторы благодарят А.А. Волкова за поддержку и плодотворные дискуссии. Работа выполнена в рамках программы президиума РАН “Материя при высоких давлениях”.

---

1. C. Jaccard, Phys. Kondens. Mater. **3**, 99 (1964).
2. M. Hubmann, Z. Physik B **32**, 129 (1979).
3. V.F. Petrenko and R.W. Whitworth, *Physics of Ice*, Oxford University Press, N.Y. (1999).
4. V.G. Artemov and A.A. Volkov, Ferroelectrics **466**, 158 (2014).
5. J.D. Bernal and R.H. Fowler, J. Chem. Phys. **1**, 515 (1933).
6. L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. **57**, 2680 (1935).
7. I.A. Ryzhkin and R.W. Whitworth, J. Phys.: Cond. Mat. **9**, 395 (1997).
8. L. Onsager and L.K. Runnels, J. Chem. Phys. **50**, 1089 (1969).
9. A. von Hippel, D.B. Knoll, and W.B. Westphal, J. Chem. Phys. **54**, 131 (1971).
10. V.F. Petrenko, R.W. Whitworth, and J.W. Glen, Philos. Mag. B **47**, 259 (1983).
11. I. Takei and N. Maeno, J. Phys. Chem. B **101**, 6234 (1997).
12. T. Matsuoka, Sh. Fujita, and Sh. Mae, J. Appl. Phys. **80**, 5884 (1996).
13. J.B. Hasted, *Water: A Comprehensive Treatise 1*, ed. by J. Franks, Plenum, N.Y. (1972).
14. U. Kaatze and V. Uhlendorf, Z. Phys. Chem., Neue Folge **126**, 151 (1981).
15. W.J. Ellison, K. Lamkaouchi, and J.M. Moreau, J. Mol. Liq. **68**, 171 (1996).
16. W.J. Ellison, J. Phys. Chem. Ref. Data **36**(1) (2007).
17. M. Holz, S.R. Heil, and A. Sacco, Phys. Chem. Chem. Phys. **2**, 4740 (2000).
18. S.H. Lee, Bull. Korean Chem. Soc. **34**(12) (2013).
19. V.G. Artemov, V.V. Sinitsyn, A.I. Ryzhkin, and A.A. Volkov (to be published).
20. Я.И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Наука, М. (1975).