

**ЗСУВНА ПРУЖНІСТЬ ЛЬОДУ В ОКОЛІ ТЕМПЕРАТУРИ ПЛАВЛЕННЯ**

**Н.Л. ШЕЙКО, О.Ю. АКТАН, Ю.Ф. ЗАБАШТА, Т.Ю. НИКОЛАЄНКО**

**Київський національний університет ім. Тараса Шевченка**  
(Просп. Академіка Глушкова, 6, Київ 03680; e-mail: portis@univ.kiev.ua)

УДК 538.91  
© 2010

Експериментально отримано значення динамічного модуля зсуву льоду в температурному інтервалі 208–273 К при частотах 0,3–2 Гц. Виявлено значне падіння модуля зсуву зі зростанням температури, починаючи з 258 К. Спостережену аномалію пов'язують з процесом передплавлення. Показано, що з існуючих гіпотез щодо цього процесу, з експериментом узгоджується гіпотеза про зв'язок передплавлення з утворенням проміжної структури. За експериментальними даними розраховано залежність концентрації проміжної структури від температури.

**1. Вступ**

Під час вивчення фізичних властивостей льоду основну увагу дослідників привертає окіл температури плавлення. В даній роботі досліджено температурну залежність динамічного модуля зсуву поблизу цієї точки.

Вибір модуля зсуву як досліджуваної макроскопічної характеристики ґрунтувався на такому. Значення цієї величини для кристала та його розплаву відрізняється на декілька порядків (за різними оцінками ця відмінність становить 8-9 порядків), тому прийнято вважати модуль зсуву рідини рівним нулю. Тоді як інші макроскопічні характеристики (густина, об'ємний модуль пружності та ін.) кристала та його розплаву, як правило, мають однаковий порядок величини.

Згідно з термодинамічною теорією фазових перетворень (див., наприклад [1]), в околі температури плавлення  $T_m$  залежність модуля зсуву  $G'$  від температури плавлення складається з трьох ділянок: плавної лінії  $ab$ , що відповідає зменшенню модуля зсуву кристалічної фази з ростом температури, стрибка  $bc$

до нуля в точці плавлення  $T_m$ , і нульової ділянки  $cd$ , що відповідає рідині (рис. 1).

На цьому ж рисунку наведено отримані експериментальні значення модуля зсуву для льоду (зображено чорними точками). Як видно, починаючи з деякої температури  $T_0$  спостерігається суттєве відхилення експериментальної залежності  $G'(T)$  від теоретичної.

Спостережена нами експериментальна аномальна поведінка модуля зсуву не є чимось неочікуваним. В околі температури плавлення спостерігаються аномалії і інших термодинамічних характеристик (теплоємності, коефіцієнта теплового розширення та ін.). Ці аномалії пов'язують із процесом передплавлення [7]. Тому, логічно припустити, що виявлена нами аномалія модуля зсуву також викликана процесом передплавлення.

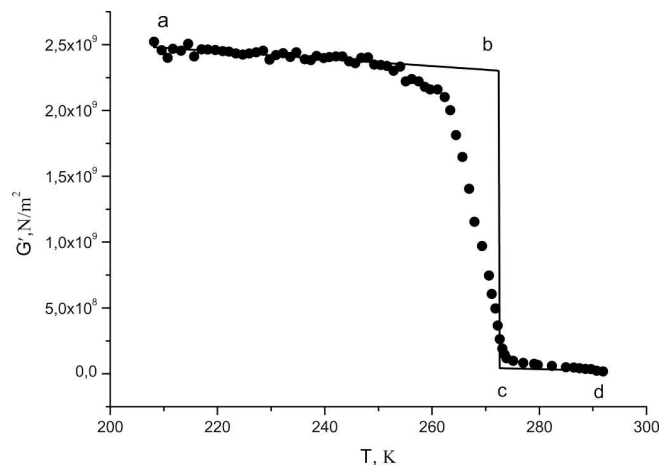


Рис. 1. Теоретична та експериментальна температурні залежності дійсної частини модуля зсуву  $G'(t)$

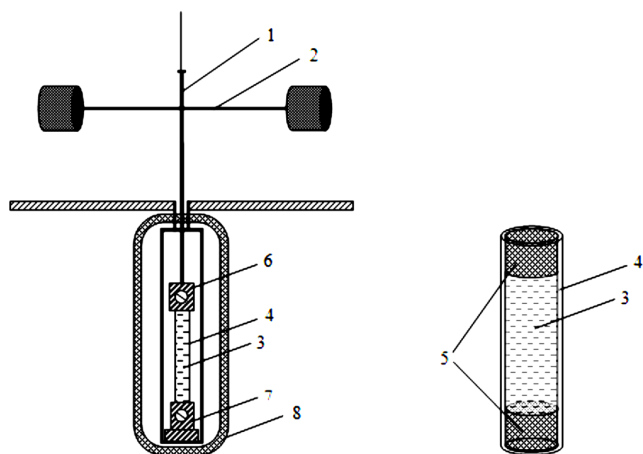


Рис. 2. Схема експериментальної установки та кювети з досліджуваною рідиною

В літературі запропоновано різні гіпотези щодо природи передплавлення [7]. В даній статті, використовуючи отримані експериментальні дані, проведемо перевірку запропонованих в літературі гіпотез, вибравши із них ту, яка в найбільшій мірі узгоджується з нашим експериментом.

## 2. Методика визначення модуля зсуву

Вимірювання здійснювали за допомогою методу, запропонованого в роботах [2, 3]. Особливість методу полягає у можливості вимірювання модуля зсуву одного й того ж зразка в режимі неперервного нагрівання, починаючи з температур  $T < T_m$ , і закінчуючи  $T \geq T_m$ , незалежно від того, в якому агрегатному стані знаходиться досліджуваний зразок.

Реалізується метод за допомогою крутильного маятника, схему якого наведено на рис. 2. Основною частиною маятника є підвішений на пружній нитці стрижень 1 з коромислом 2, на якому розміщено тягарці. Еластична поліетиленова кювета 4 циліндричної форми заповнюється досліджуваною речовиною. Кювета закривається пробками 5 і закріплюється в затискачах крутильного маятника 6, 7: нижньою частиною – до нерухомої опори маятника, а верхньою – до стрижня з коромислом. Кювета розміщується в термокамері 8.

Рівняння руху крутильного маятника має вигляд [4]:

$$\frac{d^2\varphi}{dt^2} + \omega^2\varphi = 0, \quad (1)$$

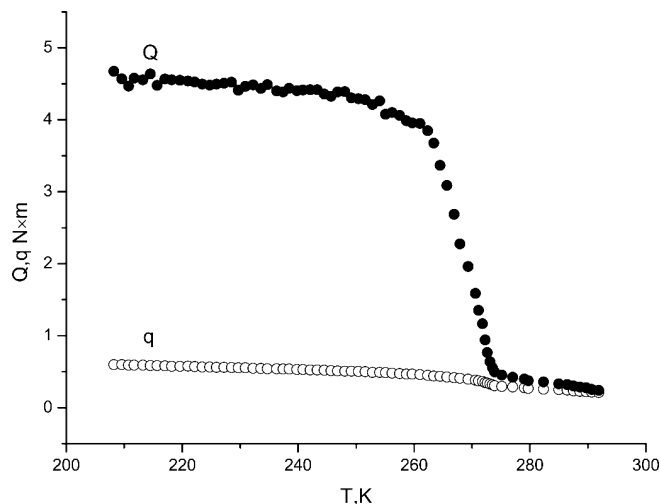


Рис. 3. Температурні залежності крутильних жорсткостей пустої кювети  $q'$  та кювети із досліджуваною рідиною  $Q'$

де  $\varphi$  – кут повороту;  $\omega = \sqrt{\frac{Q}{I}}$  – циклічна частота (комплексна);  $I$  – момент інерції рухомої частини маятника;  $Q$  – крутильна жорсткість.

Розв'язком цього рівняння є затухаючі коливання:

$$\varphi = \varphi_0 e^{i\omega t}, \quad (2)$$

де

$$\omega = \omega' + i\omega''. \quad (3)$$

Після підстановки виразів (2),(3) у (1) отримуємо для дійсної частини крутильної жорсткості зразка  $Q'$  вираз

$$Q' = I((\omega')^2 - (\omega'')^2). \quad (4)$$

У формулі (4) циклічна частота  $\omega'$  та коефіцієнт затухання  $\omega''$  визначаються з експерименту. Аналогічно визначається та розраховується дійсна частина крутильної жорсткості  $q'$  порожньої кювети.

Дійсну частину крутильної жорсткості речовини, що досліджується, визначають як різницю крутильної жорсткості зразка  $Q'$  із досліджуваною речовиною та порожньої кювети  $q'$ :

$$S' = Q' - q'. \quad (5)$$

Температурні залежності крутильних жорсткостей  $Q'$  та  $q'$  наведено на рис. 3.

Для розрахунку динамічного модуля зсуву  $G'$  речовини, що досліджується, використовується відомий

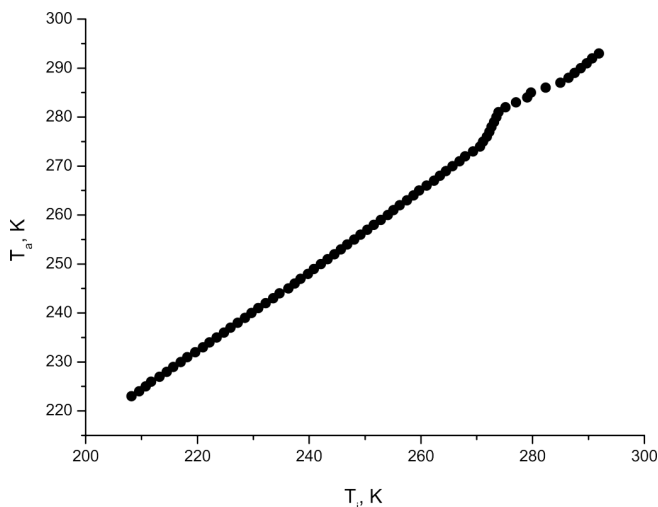


Рис. 4. Експериментальна залежність  $T_a = f(T_i)$

розв’язок задачі про кручення круглого пружного стержня [5], яке приводить до формули

$$G' = \frac{S'l}{I_p}, \tag{6}$$

де у нашому випадку  $l$  – робоча довжина кювети;  $I_p = \frac{\pi R^4}{2}$  – полярний момент інерції;  $R$  – внутрішній радіус циліндричної кювети. За робочу довжину береться відстань між торцями пробок.

При вимірюваннях використовували поліетиленові кювети з внутрішнім радіусом  $R = 2,5$  мм і робочою довжиною  $l = 35$  мм. Кювета заповнювалась водним бідистилятом і охолоджувалась до температури  $-60$  °С шляхом занурення термокамери 8 у дюар із рідким азотом. Безпосередній контакт зразка із азотом при цьому відсутній. Після утворення льоду починався процес повільного нагрівання. При кожному новому значенні температури (із кроком 1 °С) вимірювали величини  $\omega'$  і  $\omega''$ , що дозволяло розрахувати за формулами (4)–(6) модуль  $G'$ .

Температуру вимірювали за допомогою однокристалного термодатчика типу DS18B20 фірми Dallas Semiconductor, точність якого становить  $\pm 0,5$  °С.

Процес вимірювання температури проходив у два етапи. На першому етапі термодатчик розташовувався в термокамері безпосередньо біля зразка. В результаті такого експерименту було отримано величини  $\omega'$  і  $\omega''$  і розрахована залежність:

$$G' = G'(T_a), \tag{7}$$

де  $T_a$  – температура повітря в термокамері.

На другому етапі вимірювань всередині зразка розміщували додатковий платиновий термометр опору.

Процес нагрівання відбувався в тому ж режимі, але величини  $\omega'$  і  $\omega''$  при цьому не вимірювали, знімали тільки покази додаткового термодатчика  $T_i$  водночас із вимірами температури повітря в термокамері  $T_a$ , тобто визначали залежність

$$T_a = f(T_i), \tag{8}$$

де  $T_i$  – істинна температура льоду.

Вигляд цієї залежності зображено на рис. 4.

Така методика вимірювання температури дозволила уникнути можливого спотворення результатів вимірювання  $\omega'$  і  $\omega''$  внаслідок наявності в кюветі стороннього тіла (термодатчика). Залежність  $T_a = f(T_i)$  при  $T_i < T_m$  є лінійною: різниця між значеннями  $T_a$  і  $T_i$  є сталою.

Підставляючи залежність (8) у вираз (7), отримуємо шукану експериментальну залежність  $G'(T_i)$ , або просто  $G'(T)$ , показану на рис. 1.

### 3. Обговорення результатів експерименту

Перш за все впевнимось, що спостережене падіння модуля зсуву в околі точки плавлення дійсно пов’язане із передплавленням, а не викликане іншими причинами.

Річ у тім, що під час замерзання у вимірювальній кюветі вода збільшується в об’ємі, оскільки при  $T = T_m$  густина льоду ( $0,92 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>) менша за густину води. При цьому в кюветі виникають напруження, які стискають утворений лід. Відомо, що підвищення тиску приводить до зниження температури плавлення [6, 8].

Оцінимо, наскільки знижується температура плавлення у нашому випадку. Для цього використаємо розв’язок задачі Ляме [5]. В цій задачі розглядається напружений стан трубки, на внутрішню поверхню якої діє тиск  $p$ . Для зміщення трубки  $u$  на внутрішньому радіусі отримано вираз

$$u = -\frac{pa^3}{a^2 - b^2} \left( a^2 \frac{1 - \nu}{E} + b^2 \frac{1 + \nu}{E} \right), \tag{9}$$

де  $E, \nu$  – модуль Юнга та коефіцієнт Пуассона трубки;  $a$  і  $b$  – зовнішній та внутрішній радіуси трубки.

Позначимо через  $\theta$  відносну зміну об’єму при переході вода–лід. Ця величина пов’язана зі зміщенням  $u$  формулою

$$\theta = 2u/a. \tag{10}$$

Підставивши формулу (10) у вираз (9), отримаємо

$$p = \frac{\theta/2}{\frac{a^2}{b^2 - a^2} \left( a^2 \frac{1 - \nu}{E} + b^2 \frac{1 + \nu}{E} \right)}. \tag{11}$$

Використавши значення густини льоду при  $T = T_m$ , для  $\theta$  отримаємо значення  $-0,08$ . З нашого експерименту із незаповненою трубкою, знаходимо модуль зсуву  $G_b \approx 20$  МПа. Для  $\nu$  приймаємо значення  $0,5$ , що приводить до модуля Юнга, рівного  $E = 3G \approx 60$  МПа.

Підставляючи зведені числові значення величин в формулу (11), отримуємо оцінку  $p_a \leq 1$  МПа. Згідно із фазовою діаграмою льоду [6, 8] такий тиск приводить до зниження температури плавлення на величину  $\Delta T_m \leq 0,1$  К. Тобто падіння модуля у нашому випадку не спричинене зниженням температури плавлення завдяки підвищенню тиску в трубці.

Іншою причиною зниження температури плавлення може бути наявність домішок у воді [7]. При утворенні кристалічної ґратки льоду домішки виштовхуються у міжзеренні границі. Таким чином, вони розташовуються нерівномірно в об'ємі, утворюючи ділянки твердого розчину. Згідно із законом Рауля [1] температура плавлення таких областей нижча від температури плавлення льоду. Саме ця обставина і може спричинити процес передплавлення.

У нашій роботі використовується водний бідистилят. Об'ємна частка домішок у такій воді менша, ніж  $10^{-4}\%$ . Очевидно, що така кількість домішок не може привести до падіння модуля при  $T = 258$  К, яке спостерігається в експерименті. Отже, гіпотеза про зв'язок процесу передплавлення із наявністю домішок не узгоджується з результатами, отриманими в даній статті.

Іншу гіпотезу було запропоновано в роботі [9]. Згідно з нею передплавлення пов'язується з гетерофазними флуктуаціями. Кристал у стані теплової рівноваги при  $T < T_m$  містить певну кількість рідкої фази, об'ємна концентрація  $v$  якої визначається за формулою

$$v = \sum_{g=g_0}^{\infty} g \exp(-ag - bg^{2/3}), \quad (12)$$

де  $g$  – кількість молекул у “краплі”;  $g_0$  – найменше припустиме значення  $g$ .

Сталі  $a$  і  $b$  задаються виразами

$$a = \frac{\lambda(T_m - T)}{k_B T T_m}, \quad (13)$$

$$b = \frac{\alpha}{k_B T} = \frac{4\pi r^2 \sigma}{k_B T}, \quad (14)$$

де  $\lambda$  – теплота плавлення, що припадає на одну молекулу;  $\sigma$  – коефіцієнт поверхневого натягу на поверхні

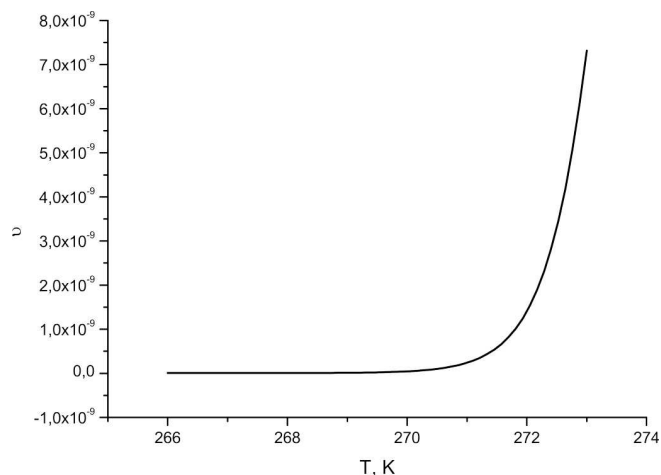


Рис. 5. Температурна залежність об'ємної концентрації води  $v$  в льоді, розрахована згідно з теорією гетерофазних флуктуацій

розділу “кристал–розплав”;  $r$  – радіус молекули;  $k_B$  – стала Больцмана.

Температурну залежність об'ємної концентрації води в льоді, розраховану за формулою (12), наведено на рис. 5. Числові значення  $\lambda = 10^{-20}$  Дж і  $\sigma = 14,56 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup> при розрахунках прийнято згідно з довідниковими даними. Оцінку  $g_0 = 150$  взято із роботи [9].

На основі отриманих значень для  $v$ , можна розрахувати модуль зсуву. Для цього використаємо теорію пружності мікронеоднорідних середовищ [10], в якій розглядається система з двох компонент, що мають різні модулі зсуву. У випадку нашої системи, де мають місце гетерофазні флуктуації, цими компонентами є лід і вода. Позначимо модуль зсуву рідкої фази через  $G'_l$ , а модуль зсуву твердої фази через  $G'_c$ . Для модуля зсуву  $G'$  суміші теорія дає формулу

$$\frac{v}{1 + \beta(G'_l/G' - 1)} + \frac{1 - v}{1 + \beta(G'_c/G' - 1)} = 1. \quad (15)$$

Стала  $\beta$  визначається за формулою

$$\beta = \frac{2(4 - 5\nu)}{15(1 - \nu)}. \quad (16)$$

Коефіцієнт Пуассона  $\nu$  для суміші розраховується таким чином:

$$\nu = \nu_c(1 - v) + \nu_l v, \quad (17)$$

де  $\nu_c$  та  $\nu_l$  – коефіцієнти твердої та рідкої компонент і дорівнюють, відповідно,  $\nu_c = 0,34$  та  $\nu_l = 0,5$ .

В наших розрахунках модуль зсуву води  $G'_l$  приймався рівним нулю. Для  $G'_c$  було взято експериментальне значення дійсної частини модуля зсуву  $G'$  за

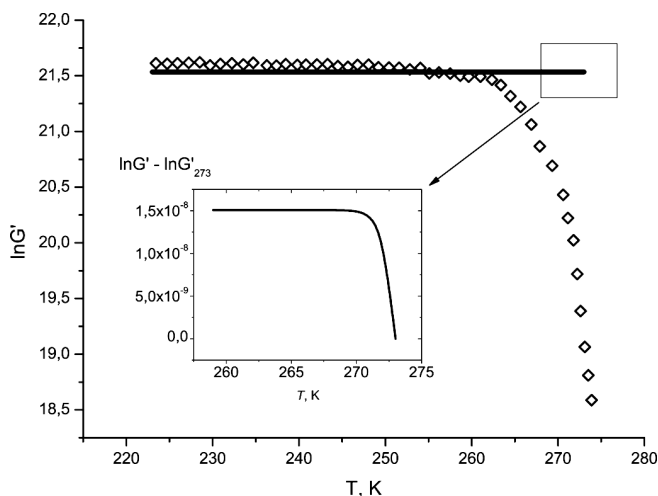


Рис. 6. Порівняння теоретичної (розрахованої за теорією гетерофазних флуктуацій) та експериментальної дійсної частини модуля зсуву  $G'$

температури  $T_c = 258$ , що відповідає початку його відхилення від лінії  $ab$  (рис. 1).

Залежність  $G'(T)$ , розрахована на основі даних рис. 5 за допомогою формули (15), наведена в логарифмічному масштабі на рис. 6 у вигляді суцільної лінії. На цьому ж рисунку зображено експериментальні дані.

Як видно з цього рисунка, експериментальні дані не узгоджуються з результатами, отриманими на основі теорії гетерофазних флуктуацій. Таким чином, ця теорія виявляється не в змозі пояснити виявлену аномалію модуля зсуву.

Ще одну гіпотезу висловлено в роботах [11–15]. Згідно з цією гіпотезою процес передплавлення льоду зумовлений утворенням деякої проміжної структури, впорядкованість якої вища порівняно з водою, але нижча порівняно з льодом. Ця гіпотеза видається нам найбільш імовірною за такими міркуваннями. Ту обставину, що модуль зсуву в околі точки плавлення суттєво зменшується, можна пояснити єдино тим, що поряд із твердою компонентою – льодом – з'являється якась м'яка компонента, модуль зсуву якої суттєво менший за модуль зсуву льоду. Оскільки розглядаються температури, нижчі від температури плавлення, то класична термодинаміка взагалі забороняє появу рідини в цьому інтервалі температур. Єдина можливість з'явитись рідині в цьому інтервалі є поява її внаслідок теплових флуктуацій. Такі флуктуації (гетерофазні) розглядалися вище, але нами було показано, що утворення цих флуктуацій не може пояснити спостереженого падіння модуля зсуву. Тому,

в рамках існуючих гіпотез про природу передплавлення, зупинимось на гіпотезі про існування проміжної структури.

Питання про конкретну модель такої структури залишається гостро дискусійним. Досі не встановлено, чи є така структура окремою термодинамічною фазою, тобто, чи є утворення проміжної структури фазовим переходом.

У такій непевній ситуації необхідно набирати додатковий експериментальний матеріал, щоб мати змогу з більшою ступінню надійності говорити про ту чи іншу макроскопічну модель проміжної структури.

Проведений нами експеримент дозволяє визначити залежність концентрації проміжної структури від температури. Для знаходження цієї залежності знову використаємо формулу (15), але тепер замість значення модуля зсуву для рідкої фази  $G'_l$  підставимо значення модуля зсуву для проміжної структури  $G'_q$ :

$$\frac{v}{1 + \beta(G'_q/G' - 1)} + \frac{1 - v}{1 + \beta(G'_c/G' - 1)} = 1. \quad (18)$$

Величину  $G'_q$  можна визначити із таких міркувань. За визначенням, при температурі 273 К система являє собою розплав. Температуру вимірювали з точністю  $\pm 0,5$  К, тому остання температура в нашому експерименті, за якої система знаходиться в твердому агрегатному стані – це температура 272 К. Згідно із моделлю, що розглядається, при цій температурі система являє собою суміш кристалічної та проміжної структури. Із підвищенням температури концентрація проміжної структури збільшується, досягаючи одиниці, коли весь модуль зсуву системи стає рівним модулю зсуву проміжної структури  $G'_q$ . Тому повинна виконуватись нерівність  $G'_q < G'_{272 \text{ К}}$ . З іншого боку, оскільки проміжна фаза відрізняється від рідини, то повинна виконуватись нерівність  $G'_q > 0$ . Таким чином, справедливим виявляється вираз

$$0 < G'_q < G'_{272 \text{ К}}. \quad (19)$$

Точне значення  $G'_q$  залишається невідомим, тому вважатимемо  $G'_q$  випадковою величиною, всі значення якої мають однакову ймовірність. При цьому модуль зсуву проміжної структури виступатиме як математичне сподівання згаданої випадкової величини, що дозволяє записати для модуля зсуву рівність

$$G_q = \frac{1}{2} G'_{272 \text{ К}}. \quad (20)$$

На рис. 7 зображено температурну залежність концентрації проміжної структури, розрахованої за експериментальною кривою, зображеною на рис. 1, за

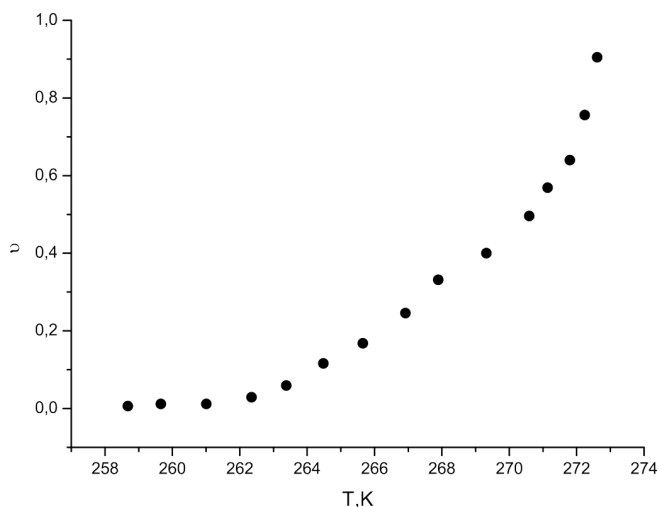


Рис. 7. Температурна залежність об'ємної концентрації проміжної структури  $v$  в льоді, розрахована на основі експериментальних даних

допомогою формули (18), в якій модуль зсуву проміжної структури  $G'_q$  визначався рівністю (20).

Таким чином, вимірювання модуля зсуву в околі температури плавлення дозволяють визначити концентрацію проміжної структури в цьому температурному інтервалі. Автори сподіваються, що отримана інформація про концентрацію проміжної структури виявиться корисною при становленні конкретної мікроскопічної моделі проміжної структури.

#### 4. Висновки

Основним результатом даної статті є експериментальне виявлення аномалії у поведінці модуля зсуву льоду в околі температури плавлення, яка полягає в тому, що значення модуля зсуву ще до початку плавлення в інтервалі температур 258–273 К зазнає суттєвого зменшення.

Що ж стосується природи виявленої аномалії, то на наш погляд, при сучасному стані теоретичних уявлень про механізм плавлення льоду, категоричної відповіді на це питання поки бути не може. Мова може йти лише про більшу чи меншу ступінь узгодженості тієї чи іншої із запропонованих в літературі фізичних моделей з експериментальними даними. Єдине, про що в даний час із значною мірою достовірності можна стверджувати, то це те, що спостережена аномалія пов'язана із передплавленням. Ми проаналізували існуючі моделі, які запропоновано для опису поведінки льоду в околі температури плавлення. Виявилось, що узгоджується з експериментальними

даними, включаючи і наші, тільки одна модель – та, що передбачає утворення проміжної структури, впорядкованість якої вища порівняно з водою і нижча порівняно з льодом. Ґрунтуючись на цьому факті, ми й прийняли в даній статті, що спостережена аномалія модуля зсуву спричинена утворенням цієї структури.

1. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика* (Наука, Москва, 1976).
2. Л.А. Булавін, Ю.Ф. Забашта, О.Ю. Актан, Т.Ю. Николаєнко, Патент України №78094 на винахід, МПК(2006) G01N11/16 (2007.01) G01N11/10; Бюл. №2. Заявка u200502350 від 15.03.2005 р.
3. O.Yu. Aktan, O.S. Svechnikova, and T.Yu. Nikolayenko, *Funct. Mater.* **14**, 146 (2007).
4. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Механика* (Наука, Москва, 1988).
5. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Теория упругости* (Мир, Москва, 1982).
6. Д. Эйзенберг, В. Кауцман, *Структура и свойства воды* (Ленинград, 1975).
7. А. Уббелодде, *Плавление и кристаллическая структура* (Мир, Москва, 1969).
8. W. Wagner and R.J. Feistel, *Phys. Chem. Ref. Data* **35**, 1021 (2006).
9. Я.И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей* (Изд. АН СССР, Москва–Ленинград, 1945).
10. Т.Д. Шермергор, *Теория упругости микroneоднородных сред* (Наука, Москва, 1977).
11. N.H. Fletcher, *Philos. Mag.* **18**, 1287 (1968).
12. A. Lied, H. Dosch, and J.H. Bilgram, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3554 (1994).
13. H. Bluhm, T. Inoue, and M. Salmeron, *Phys. Rev. B* **61**, 7760 (2000).
14. X. Wei, P.B. Miranda, and Y.R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1554 (2001).
15. S. Engemann, H. Reichert, H. Dosch, J. Bilgram, V. Honkimaki, and A. Snigirev, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 205701 (2004).

Одержано 15.02.09

СДВИГОВАЯ УПРУГОСТЬ ЛЬДА В ОКРЕСТНОСТИ  
ТОЧКИ ПЛАВЛЕНИЯ

*Н.Л. Шейко, Е.Ю. Актан, Ю.Ф. Забашта, Т.Ю. Николаенко*

Резюме

Экспериментально получены значения динамического модуля сдвига льда в температурном интервале 208–273 К на частотах 0,3–2 Гц. Выявлено существенное падение модуля сдвига с ростом температуры, начиная с 258 К. Наблюдаемая аномалия связывается с процессом предплавления. Показано, что из существующих гипотез относительно этого процесса, с экспериментом согласуется гипотеза про связь предплавления с образованием промежуточной структуры. На основе экспериментальных данных рассчитана зависимость концентрации промежуточной структуры от температуры.

SHEAR ELASTICITY OF ICE NEAR ITS MELTING POINT

*N.L. Sheiko, O.Yu. Aktan, Yu.F. Zabashta, T.Yu. Nikolayenko*

Taras Shevchenko National University of Kyiv  
(6, Academician Glushkov Ave., Kyiv 03127, Ukraine;  
e-mail: portis@univ.kiev.ua)

S u m m a r y

The values of ice shear modulus in the temperature interval 208–273 K and at frequencies of 0.3–2 Hz have been measured. A considerable decrease of the shear modulus with the temperature growth starting from 258 K has been revealed. The observed anomaly is associated with a premelting process. It has been demonstrated that, of all the hypotheses concerning this phenomenon, only a suggestion that the premelting is connected with the formation of an intermediate structure is in agreement with experiment. Using the experimental data obtained, the dependence of the intermediate structure concentration on the temperature has been calculated.