

05;12

## Сверхнизкая упругая стабильность соленых льдов при низких температурах

© Е.Г. Фатеев

Институт прикладной механики Уро РАН,  
426067 Ижевск, Россия  
e-mail: e.g.fateev@gmail.com

(Поступило в Редакцию 5 июля 2011 г.)

Развита модель упругой стабильности соленых льдов с однородным распределением компонентов в объеме, находящихся в условиях высоких давлений ( $P > 0.1$  GPa) и низких температур ( $T < 220$  K). Используются основные принципы теории упругой перколяции и теории гидратации ионов (образования сферических кластеров с ориентированными на ион диполями молекул воды) в жидком растворе. Модель позволяет найти зависимость упругой стабильности ледяных растворов от концентрации и температуры для любых солей, распадающихся на ионы с разными валентностями и эффективными радиусами. Неплохая согласованность модельных и экспериментальных зависимостей свидетельствует о существовании гидратных сфер в ледяном растворе, но с более узким, чем в жидком состоянии, распределением сфер по размерам и более крутым падением размеров сфер при росте концентрации соли в интервале  $x \sim 0.001-0.01$ . В результате конкурентных влияний, усиливающих или ослабляющих упругие вклады замерзших сфер, стабильность твердого раствора сложным образом зависит от температуры и концентрации солей, имея вблизи фазовых переходов в водной матрице особенности типа максимумов. Из модельных расчетов следует возможность существования сверхнизкой упругой стабильности твердых ледяных растворов (меньше в 5–30 раз, чем у чистого водяного льда), как и наблюдается в экспериментах даже с низкими весовыми долями солей на уровне  $x \sim 0.0001-0.01$  при  $T < 220$  K.

### Введение

Упругая стабильность и упругие модули чистого водяного льда находятся в сильной зависимости от его структурного состояния и существенно изменяются вблизи границ фазовых и полиморфных переходов (см., например, [1–3]). Исследованию упругих характеристик чистого водяного льда посвящено относительно много работ (см., например, [4,5]). Известно, однако, что в литосферах спутников больших планет и ледниках большая часть льда представляет собой твердый раствор воды с солями (см., например, [6–8]) и другими компонентами в тех или иных концентрациях. В большинстве случаев соленые льды в природе находятся в условиях высоких давлений и низких температур при  $T < 220$  K. Однако их свойства упругости и стабильности в таких условиях исследованы недостаточно. В то же время, вопрос о влиянии растворенных солей на упругую стабильность льда в экстремальных условиях представляет значительный интерес для физики конденсированного состояния, астрономии, геофизики и, конечно, прикладной физики. В частности, этот вопрос интересен для понимания возможности управления эффективностью газовыделения при генерировании микро- и нанофрагментов льда [9,10].

Заметим, что упругая стабильность твердых тел при высоких давлениях не тождественна обычной механической устойчивости и не описывается корректно обычными уравнениями физики разрушения. Это обуславливается тем, что упругие постоянные кристаллов в сильно нагружаемом теле могут быть неустойчивыми по

отношению к спонтанной сдвиговой деформации (см., например, [11,12]). Ясно, что пороговые уровни таких неустойчивостей должны коррелировать с эффективными упругими модулями материалов, находящимися в упорядоченном или неупорядоченном, а также гетерогенном состояниях (см., например, [13]).

Исследования упругой стабильности соленых льдов до сих пор проводились в основном при температурах  $T > 200$  K и давлениях  $P < 0.2$  GPa (см., например, [14–16]). В этих условиях матрица водяного льда, вмещающая примеси солей, находится в обычном гексагональном состоянии в фазе *Ih*. Упругая стабильность соленых льдов (специально приготовленных с однородно перемешанными компонентами) в таких условиях монотонно растет при снижении температуры. Этот рост неплохо описывается термоактивационными зависимостями с уровнями упругой стабильности, зависящими от концентрации и природы солей [17]. Однако упругая стабильность соленых льдов, как и льдов с другими компонентами [18], при более высоких давлениях может иметь гораздо более сложную зависимость от температуры и концентрации соли. На это указывает, обнаруженная недавно, сверхнизкая упругая стабильность NaCl–H<sub>2</sub>O льда (относительно чистого водяного льда) с аномальным поведением вблизи фазовых переходов в матрице водяного льда [17,19]. Для понимания возможности такого нетривиального поведения упругой стабильности соленых льдов требуется построение соответствующей модели, согласующейся с существующими экспериментальными данными. Построение модели, основанной на представлении о наследуемости структурных свойств

жидкого раствора и их трансформации в твердой фазе в экстремальных условиях после быстрой заморозки, и явилось целью настоящей работы.

## Модель

Здесь рассматриваются соленые льды после быстрой заморозки растворов, при которой может быть создано однородное в объеме распределение компонентов (см., например, [20]). При этом необходимо учесть, что в области фазовых превращений гомогенная растворимость соли при любом, даже высоком давлении, весьма существенная [21]. Таким образом, речь идет о модельных соленых льдах, структуру которых легко повторить в лабораторных условиях. Можно допустить, однако, что результаты этого исследования с определенными поправками могут оказаться полезными и для понимания природы упругого поведения обычных пресных льдов, содержащих те или иные соли в той или иной концентрации. Далее предполагается, что структура соленого льда должна унаследовать в начальном этапе заморозки структуру жидкого раствора. Впрочем, соли могут дополнительно диссоциироваться в самом процессе быстрой заморозки до очень низких температур [22].

Введение растворенного вещества может привести либо к дополнительному структурированию растворителя (при этом энтропия растворителя уменьшается), либо к частичному разрушению его структуры (энтропия растворителя увеличивается) [23]. Обычно малые по размеру и высокозаряженные ионы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  оказывают структурирующее действие на воду, а большие по размеру ионы малого заряда  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  противоположное действие. Гидратацию рассматривают еще, как влияние ионов на трансляционное движение ближайших молекул воды. Некоторые ионы уменьшают подвижность ближайших молекул воды, а вблизи других ионов подвижность воды становится больше (см., например, [24,25]). На структуру и устойчивость сольватных комплексов будут оказывать сильнейшее влияние внешние условия, такие как температура и давление.

Изменение структуры замороженного льда при изменении в его объеме доли соли  $x$  с образованием соответствующих неоднородностей, в итоге, и должно изменять эффективные упругие модули  $\mu(T, x)$  твердого раствора. В результате будет изменяться и упругая стабильность  $P_c(T, x)$  ледяного раствора, поскольку имеет место корреляция [13]

$$P_c(T, x) \propto \mu(T, x). \quad (1)$$

Очевидно, что для построения модели необходимо рассмотреть структуру соленого раствора еще на стадии перед замораживанием. Основой нашей модели, таким образом, должна быть теория электролитов и сольватирования ионов в растворе. Несмотря на то, что теория электролитов развивается давно (см., например, [26]), до сих пор не найдено единой формулы для сольватного

числа  $h(x)$  (количество молекулярных диполей растворителя, находящихся в сфере влияния иона), адекватно описывающей его изменение во всех диапазонах концентраций. Поэтому далее мы вынуждены комбинировать два приближения для малых и больших концентраций соли.

Будем считать, что при малых концентрациях ( $x \leq 0.001$ ) сольватное число  $h'$  можно выразить в виде, хорошо согласующемся с экспериментальными данными (с параметром  $\varphi = 1$  для жидких растворов) (см., например, [27])

$$h' = h_0 \exp [ - (\gamma_{\pm} x)^{\varphi} K ], \quad (2)$$

где обратное дебаевскому радиусу число

$$K \approx \left( = \frac{4\pi e^2}{\epsilon_0 \epsilon k T} \chi \right)^{0.5},$$

и ионная сила раствора (мера интенсивности электрического поля, создаваемого ионами в растворе)

$$\chi = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2.$$

В формуле (2) введен средний коэффициент активности ионов данной соли  $\gamma_{\pm} \approx (\gamma_+ \gamma_-)^{1/2}$ . В приближении Дебая–Хюккеля [28] в растворе с учетом эффективного диаметра  $a_i$  иона, выражаемого в ангстремах (превышает величину ионного диаметра, установленного для ионов в кристаллах, но значительно меньше диаметра сольватной сферы [26,29]), активность выражается

$$\gamma_i \approx \exp \left( - \frac{A |Z_+ Z_-| \sqrt{\chi}}{1 + B \sqrt{a_i \chi}} \right) + q \chi. \quad (3)$$

Здесь  $h_0$  — сольватное число при бесконечном растворении электролита,  $\epsilon_0$  — диэлектрическая постоянная,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость растворителя,  $k$  — постоянная Больцмана,  $e$  — элементарный заряд и  $Z_i$  — заряд ионов сорта  $i$  в атомных единицах,  $m_i$  и  $m_s$  — молярные массы электролита (число молей соли на 1 кг растворителя) и  $m_s$  — растворителя соответственно. Весовая доля соли в растворе определяется по формуле

$$x = mM / (mM + m_s M_s),$$

где  $M$ ,  $M_s$  — молярные массы (kg/mol) электролита и растворителя соответственно.  $A \approx 0.49$  и  $B \approx 0.327$  — численные константы, найденные для воды при 273.15 К [29]. Второй член в (3) является эмпирической поправкой, введенной на основе анализа экспериментальных данных для более высоких концентраций [26,29], при которых уже необходимо учитывать близкодействующие кулоновские связи между сольватными комплексами. Для соответствия этим данным [26,29] привяжемся далее к стандартной зависимости активности раствора  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$  от концентрации соли, взяв  $q = 0.045$ .

Для описания сольватных чисел при средних и больших концентрациях ( $0.001 \leq x \leq 0.1$ ), однако, больше подходит простое выражение [27]

$$h'' = x^{-1} - 1. \quad (4)$$

Это значит, что далее необходимо пользоваться некоторой составной функцией сольватного числа  $h(x) = f(h'(x), h''(x))$ . Сшивку функций (2) и (4) осуществим для условий:  $h' = h''$  и  $\partial h'/\partial x = \partial h''/\partial x$ .

Число молекул растворителя в оболочках зависит от числа ионов, которых в два раза больше, чем количество молекул электролита, т.е.

$$N_0 \sim 2mN_A h. \quad (5)$$

Здесь  $N_A$  — число Авогадро. Общее число молекул растворителя в единице массы раствора

$$N_s \sim N_A M_s^{-1}. \quad (6)$$

Далее полагаем, что сольватное окружение вокруг ионов разных сортов и знаков зарядов ведет себя по-разному. Пусть половина доли  $p_{j=1}$  водных молекул раствора из всех кластерных сфер ответственна за снижение (за счет рыхлых кластеров „квазидырок“), а вторая половина  $p_{j=2}$  отвечает за повышение эффективной упругости (за счет плотных кластеров „квазиядер“). То есть пользуясь (5) и (6), выразим доли молекул растворителя  $p_j$  в кластерных сферах

$$p_j \sim \frac{N_0}{2(N_0 + N_A M_s^{-1})} = \frac{mh}{2mh + m_s}. \quad (7)$$

Доли  $p_j$  поставлены в зависимость от многих физических факторов, и прежде всего от  $x$ . В модельных расчетах необходимо ограничиться ростом концентрации соли  $x$  не выше границы полной сольватации ионов  $h_b$ . На этой границе количество молекул в сольватных оболочках становится равным всему количеству молекул растворителя  $N_s = N_0$  (см., например, [24]). Концентрация соли на границе определяется

$$x_b < (h_{\min} M_s)^{-1}. \quad (8)$$

Здесь  $h_{\min}$  — минимальное сольватное число, задаваемое в расчетах для каждого сорта иона. Так, при  $h_{\min} \approx 5$ ,  $M_s \approx 0.018$  kg/mol у воды и  $M \approx 0.058$  kg/mol у NaCl граница  $x_b < 0.4$ .

Для описания вкладов в упругую стабильность будем пользоваться теорией перколяции для упругих фрактальных сеток [30] в модели „швейцарского сыра“ (см., например, [31]). Предположим, что упругость твердого раствора поддерживается перегородками чистого водяного льда между „квазидырками“. Стенки перегородок такого перколирующего ледяного кластера будут укрепляться более упругими нанокластерами застывших сольватных „квазиядер“ с ионом усилителем локальной

упругости. Соответствующий вклад в упругость сетки льда с „квазидырками“ выразим в виде

$$\mu_1 \sim \mu_0 g_1 (p_1 - p_c)^{\nu_1}, \quad p_1 \geq p_c, \quad (9)$$

и вклад локальных усилителей упругости („квазиядер“)

$$\mu_2 \sim \mu_0 g_2 (p_2 - p_c)^{\nu_2}, \quad p_2 \geq p_c. \quad (10)$$

Здесь  $\nu_1$  и  $\nu_2$  — критические индексы, упругость чистого льда  $\mu_0 \sim \mu_0(T)$  в зависимости от температуры,  $g_1$  и  $g_2$  — подбираемые параметры, ответственные за уровень и направление вклада в эффективную упругость смеси и  $p_c \approx p_i(T, x = 0.0001)$  — порог перколяции в зависимости от температуры при минимальной концентрации соли в растворе. Вклады в эффективную упругость могут суммироваться по принципу последовательной или параллельной схем замещения (см., например, [32]). Более того, суммирование может быть произведено с комбинированием схем замещения. Выбор схемы зависит от характера упругих фрактальных сеток в сформированном при заморозке растворе.

Кроме этого, необходимо учесть вклад в упругость ледяной смеси кристаллитов нерастворенной в растворе соли

$$\mu_3 \sim \mu_s (x - x_c)^{\nu_3}, \quad x \geq x_c. \quad (11)$$

Здесь  $x \approx 0.0001$  — некоторый минимальный порог концентрации соли в растворе. Этот вклад поставим в зависимость от  $x$ , считая, что упругие модули самой соли в рассматриваемых диапазонах температур могут изменяться в соответствии с уравнением [33]:

$$\mu_s = m_s^0 - \psi T \exp(-T_0/T). \quad (12)$$

Здесь  $\mu_s^0$  — эффективная упругость кристаллитов соли при абсолютном нуле,  $\psi$  и  $T_0$  — подбираемые параметры, характерные для данного материала при структурных состояниях во фрактальных сетках. В принципе, упругие модули солей уменьшаются при росте давления, но в рассматриваемом диапазоне до 1 GPa падение ограничено 1–4% (см., например, [33,34]), которыми можно далее пренебречь.

В случае параллельного замещения вкладов эффективной упругость ледяной смеси имеет вид [32]

$$\mu \sim \mu_0 + \mu_1 + \mu_2 + \mu_s. \quad (13)$$

Для конкретных расчетов упругости растворов льда необходимо добавить зависимость диэлектрической проницаемости растворителя  $\epsilon$  от температуры  $T$  и концентрации  $x$ , например, в виде [35]:

$$\epsilon \approx \epsilon_0 - x(\epsilon_0 - \epsilon_b). \quad (14)$$

Здесь  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_b$  — диэлектрические проницаемости чистого льда при  $x = 0$  и на границе  $x_b$  для полной сольватации соответственно. В то же время существенные изменения  $\epsilon_0$ , как и других параметров в смеси, могут происходить вблизи фазовых переходов при температуре  $T_0$ . Этот закон изменения восприимчивости выражается [36]

$$\epsilon \approx \epsilon(x)|T - T_0|^{-\lambda}, \quad (15)$$

где критический индекс  $\lambda \approx 1$ . Разумеется, фазовые переходы в реальных условиях со льдом могут быть „размытыми“ как по температуре, так и по давлению. Для изменения степени „размытости“ фазового перехода можно варьировать индекс  $\lambda$ .

Заметим еще, что упругость, как сферических квазидырок, так и „квазидер“, может существенно зависеть не только от их общего объема в смеси, но и от их характерных размеров  $R$ . Учтем этот возможный вклад в эффективную упругость в формулах (9) и (10) от  $R \sim (6h/\pi)^{1/3}$  (пропорционального объему сольватного комплекса) введением множителя [30,37]

$$\mu \sim \mu(R_0/R)^\alpha, \quad (16)$$

где  $\alpha \approx 0.2-0.4$  (подбираемый параметр, индивидуальный для данной соли) и  $R_0 \sim (6h_0/\pi)^{1/3}$ .

Таким образом, представленная принципиальная модель позволяет учесть влияние на упругую стабильность  $P_c(T, x) \propto \mu(T, x)$  соленого льда не только концентрации соли, но и эффективного размера и уровня зарядов ионов, диссоциированных в растворе, а также релаксационные характеристики растворителя при изменении термодинамических условий и других параметров.

## Результаты и их обсуждение

Далее будут использованы, полученные недавно, экспериментальные зависимости для упругой стабильности NaCl–H<sub>2</sub>O льда  $P_c(T, x)$  от температуры и концентрации  $x$  [17]. Упругая стабильность чистого водяного льда [38] ( $x = 0$ ) при сильном сжатии в области высоких давлений может быть описана составной функцией

$$P_c(T, x = 0) \approx \begin{cases} P'_0 + bT^\xi, & T \leq 145 \text{ К}, \\ P''_0 \exp\left(-\frac{U_0 + P_0 \Delta V_0}{kT_0}\right) \exp\left(\frac{U_0 + P \Delta V}{kT}\right), & T \geq 145 \text{ К}. \end{cases} \quad (17)$$

Нижний член в (17) действителен для  $T \geq 145$  К. Здесь  $P'_0 \sim 0.84$  ГПа,  $b = 1.24 \cdot 10^{-25}$ ,  $\xi = 11.2$  — константы,  $P''_0 \sim 1.69 \cdot 10^{-3}$  ГПа — теоретическое значение упругой стабильности  $P''_0 = P_c(T \rightarrow \infty, x = 0)$ ,  $k \approx 1.4 \cdot 10^{-23}$  Дж/К — постоянная Больцмана,  $U_0 \approx 0.8 \cdot 10^{-21}$  Дж ( $\sim 0.5$  эВ) — начальная энергия активации процесса дестабилизации льда при  $P_0 \approx 0.18$  ГПа, практически соответствует энергии водородной связи между молекулами воды в фазе *Ih* [39,40],  $T_0 \approx 206$  К и активационный объем  $V_0 \approx 72 \text{ \AA}^3$  (порядка объема трех молекулы воды). В принципе  $\Delta V$  может быть найдено из уравнения Мурнагана в приближении линейной зависимости объемного модуля сжатия от давления [41]. Однако, необходимые для модельных расчетов значения  $\Delta V \approx 25 \text{ \AA}^3$  (этот объем приближенно равен объему одной молекулы воды) при  $P \approx 1.04$  ГПа были найдены при аппроксимации экспериментальной зависимости  $P_c(T, x = 0)$  [38]. Таким образом, в

низкотемпературной области  $145 \leq T \leq 220$  К упругая стабильность, как следует из (17), нетождественна отношению (1) из [17], которое является следствием термоактивационной концепции [42,43] и более или менее актуально для соленого льда в интервале  $220 \leq T \leq 260$  К. Это связано с существенным влиянием давления на элементарный активационный объем льда.

В низкотемпературном диапазоне в модель введена ожидаемая для льда [44,45] вертикальная линия перехода между фазами II–IX при  $T_0 = 163$  К с изменением вблизи нее  $\varepsilon(T, x)$  в соответствии с (15). В формуле (14) использовались постоянные  $\varepsilon_0 \approx 8$  и  $\varepsilon' = 2$ . Практически не прослеживаемое на экспериментальных кривых [17] влияние горизонтальной линии фазовых переходов *Ih*–II и *Ih*–IX у льда на упругую стабильность при  $145 \leq T \leq 220$  К в модельных расчетах не учитывалось. Можно предположить, что при относительно высоких концентрациях соли  $x = 0.01-0.1$  вблизи и выше границы полной сольватации практически отсутствуют дипольно-неориентированные молекулы воды в ледяном растворе. Это может быть обусловлено тем, что энергия стабилизации на внешней границе сольватов [46] при  $x > 0.01$  (когда в поле влияния иона может находиться меньше 5–7 молекул воды) гораздо больше энергии водородной связи между свободными молекулами воды во льде. То есть имеется сильная конкуренция сольватов за молекулярные диполи воды. Очевидно, что эффективная упругость  $\mu(T, x)$  восприимчива к фазовым переходам в водяной матрице при  $x < 0.01$ , но не восприимчива к ним при  $x > 0.01$ . Таким образом, скорее всего, из-за практического отсутствия незанятых в сольватах молекул воды, гексагональная структура обычного водяного льда *Ih* в растворе для  $x > 0.01$  после заморозки в экстремальных условиях не реализуется.

На основе модельных соотношений (2)–(16) была реализована многопараметрическая подгонка модельного соотношения (13) к экспериментальным точкам упругой стабильности  $P_c(T, x)$  для NaCl–H<sub>2</sub>O ледяного раствора при значениях  $x = 0, 0.001, 0.01, 0.1$ , найденных в окрестности  $T_0 \approx 262$  К [17]. В качестве средних значений эффективных ионных диаметров использовались  $\text{Na}^+$  ( $a_1 = 4.5 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Cl}^-$  ( $a_2 = 3.0 \text{ \AA}$ ) [26].

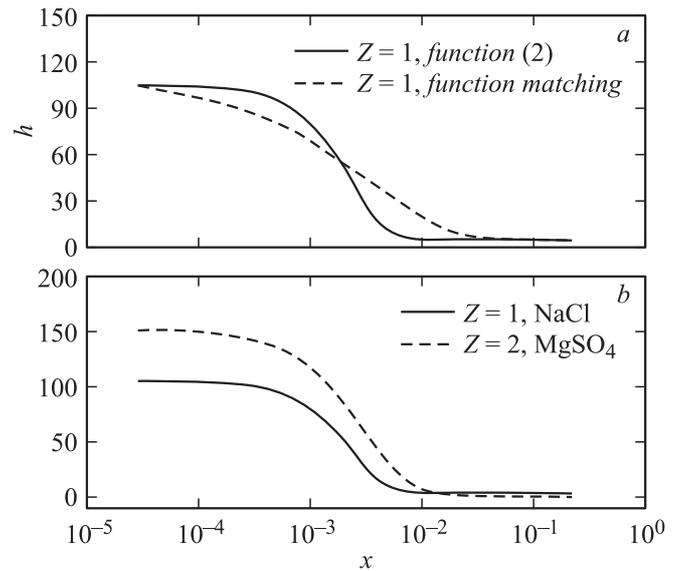
В процедурах тестовых подгонок функции (13) было обнаружено, что модельная кривая хорошо аппроксимирует экспериментальные точки  $P_c(T, x)$  при  $T = 162$  К в зависимости от  $x$ . Однако, для найденных параметров функция (13) располагается заметно выше экспериментального уровня  $P_c(T, x)$  при всех температурах для  $x = 0.001$  (рис. 1). Оказалось, что это обусловлено исключительно характером зависимости  $h(x)$ . Сшитая функция  $h(x)$  удовлетворительно подходит для описания гидратации ионов в жидких растворах. Для ледяного раствора NaCl–H<sub>2</sub>O, однако, наилучшее согласие модельной кривой  $P_c(T, x)$  с экспериментальными данными для всех температур достигается при использовании только

лишь функции (2) с учетом минимального сольватного числа в виде

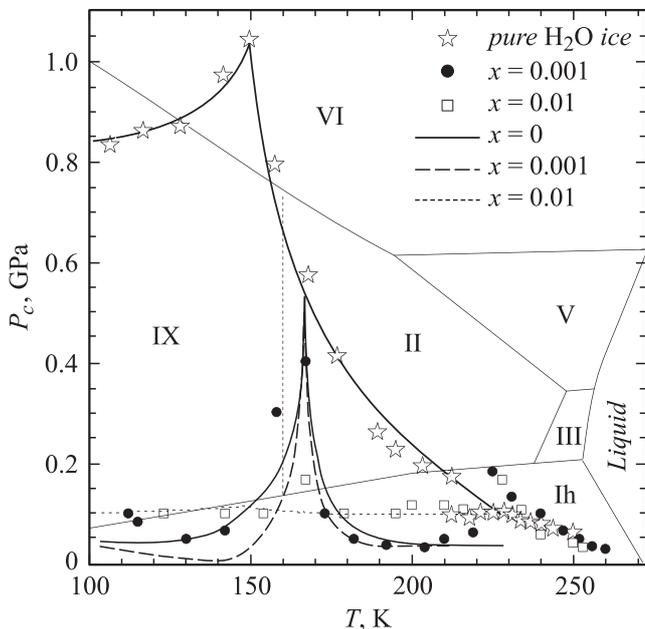
$$h = h' + h_{\min}. \quad (18)$$

Эта функция имеет более крутое падение в окрестности  $x = 0.001-0.01$ , чем считая  $h(x)$  (рис. 2, *a*). Очевидно, что обнаруженное явление связано с энергией образования сольватированных сфер в твердом ледяном растворе при данной температуре и скорости заморозки. Действительно, при уменьшении температуры раствора ионная сила  $\chi$  остается постоянной, но дебаевский радиус растёт. Из-за более сильной конкуренции за диполи воды это ведет к более узкому распределению сольватных кластеров по размерам в твердом растворе, чем в жидком, при каждом значении  $x$  и соответственно к более крутому падению  $h(x)$  в окрестности  $x = 0.001-0.01$ .

Использование функции (18) в подгоночных процедурах позволило найти критические индексы  $\nu_1 \approx 0.56$ ,  $\nu_2 \approx -2.26$ ,  $\nu_3 \approx 0.13$  и показатели  $g_1 \approx -1.82$ ,  $g_2 \approx 0.16$ ,  $\mu_s^0 \approx 0.55$ ,  $\alpha = 0.49$  и  $\psi \approx 1.85 \cdot 10^{-3}$ . Кроме того, найдено оптимальное значение начального сольватного числа  $h_0 \approx 110-120$  для NaCl-H<sub>2</sub>O твердого раствора при низких температурах. При этих параметрах зависимости  $\mu(T, x)$  удовлетворительно описываются, как по  $T$ , так и по  $x$ . Упругая стабильность NaCl-H<sub>2</sub>O твердого раствора  $P_c(T, x)$  при любой из температур



**Рис. 2.** *a* — вид сшитой функции  $h(x)$  и использованной для твердых растворов зависимости (2) сольватного числа от концентрации солей, распадающихся на ионы с валентностью  $Z = 1$ . *b* — характер функции (2) для  $Z = 1$  с эффективными размерами ионов, свойственных для комплекса NaCl и  $Z = 2$  для MgSO<sub>4</sub>.



**Рис. 1.** Зависимости упругой стабильности NaCl-H<sub>2</sub>O льда от температуры  $P_c(T)$  для трех весовых долей соли [17, 19] показаны совместно с фазовой диаграммой водяного льда [45] (фазы льда обозначены римскими цифрами, а обычный гексагональный лед индексом Ih) и кривой стабильности  $P_c(T)$  для чистого водяного льда [38] с соответствующими модельными аппроксимациями для  $x_1 = 0$ ,  $x_2 = 0.001$  и  $x = 0.01$  функцией (2) с поправкой (18). Штриховая линия является попыткой аппроксимации экспериментальных точек  $P_c(T, x)$  для  $x_2 = 0.001$  сшитой функцией  $h(x)$ .

неплохо аппроксимируется модельной кривой (рис. 1), в том числе, и вблизи линии раздела фаз II-IX.

Корректность построенной модели следует из удовлетворительного совпадения модельных и экспериментальных зависимостей  $P_c(T, x)$  для подгоночных параметров, как при  $x = 0$  (чистый водяной лед), так и для  $x = 0.001$  и  $0.01$ . Анализ критических индексов  $\nu_1$  и  $\nu_2$  может позволить сделать некоторые предположения о структуре ледяных растворов непосредственно перед потерей упругой стабильности [17]. В частности, абсолютное значение индекса  $\nu_2 \approx -2.26$  указывает [47], что упругая нагрузка фрактального агрегата с перегородками водяного льда между квазидырками перед моментом нестабильности при  $T_0 \approx 163$  К была приложена в направлении развития сетки. Поскольку после заморозки ледяной раствор подвергался дроблению и перемешиванию гранул, то оставшиеся после такой процедуры фрактальные агрегаты должны были быть разнонаправлены. Следовательно, в области вертикальной линии фазового перехода II-IX, фрактальные агрегаты могли получить при критической деформации преимущественное направление и дополнительное быстрое развитие. Это согласуется с недавним обнаружением высокой гомогенной растворимости и подвижности солей при фазовых переходах во льду в области больших давлений [21]. Кроме того, знаки и величины индексов  $\nu_1$  и  $\nu_2$  указывают на степень роста или падения упругой стабильности в зависимости от доли объема сольватных оболочек вокруг ионов и катионов. Знаки и величины коэффициентов  $g_1$  и  $g_2$  прямо

указывают на направление и относительный уровень действия квазидырок и квазиядер на упругую стабильность.

Первоначальное сольватное число  $h_0$  позволяет определить характерный радиус сфер квазидырок  $R_i$ . Число  $h_0$  можно найти через функцию радиального распределения  $G_i(r)$  и плотность растворителя  $n_s = m_s N_A \rho_s$  вблизи иона  $i$ -сорта (см., например, [48])

$$h_{0i} = n_s \int_0^{R_i} G_i(r) 4\pi r^2 dr. \quad (19)$$

Здесь  $\rho_s$  — плотность растворителя, измеряемая в единицах  $\text{kg/m}^3$ . Если грубо принять  $G_i(r) = 1$ , что обычно начинает выполняться для большинства растворителей на дистанции  $r \geq 4-5 \text{ \AA}$  от центра иона (см., например, [49,50]), то найдем

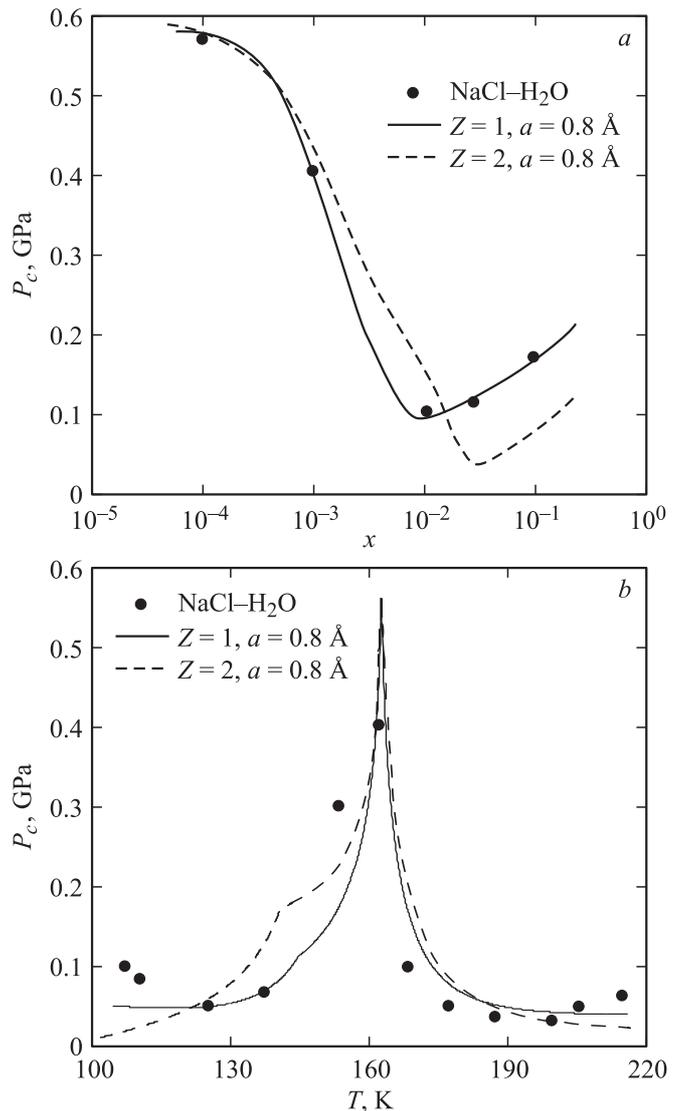
$$R_i \approx \left( \frac{3h_{0i}}{4\pi\rho_s} \right)^{1/3}. \quad (20)$$

Оценка (20) с поправкой на плотность льда в фазах IX и II (в 1.16–1.17 раз больше плотности воды при 273 К) дает  $R_1 = 8.5-9 \text{ \AA}$ . Таким образом, диаметр квазидырок и квазиядер может в  $(2R_i/a_i) = 4-5$  раз превосходить некоторый средний ионный диаметр в ледяном растворе NaCl–H<sub>2</sub>O.

Отметим, что экспериментальное исследование структуры сольватных оболочек даже в жидком состоянии является довольно трудной задачей (см., например, [51]) и реализуется пока, в молекулярно-динамических расчетах до второй координационной сферы. Структура сольватированных оболочек в твердых растворах типа NaCl–H<sub>2</sub>O на сегодняшний день не известна. Поэтому, пока не ясно, какой ион может отвечать за упорядочивающее, а какой за разупорядочивающее действие на водные молекулы в ледяном растворе при низких температурах. Тем не менее из полученного значения  $R$  следует [52], что в кластере сольватной сферы вокруг иона может находиться в среднем 4–5 слоев дипольно ориентированных молекул воды. Если принять во внимание, что электрическое поле иона может „уплотнить“ кластер вокруг себя [53], то 110–120 молекул могут оказаться и в 4 слоях. Если же поле иона будет „расталкивать“ молекулы, то они окажутся в 5 слоях.

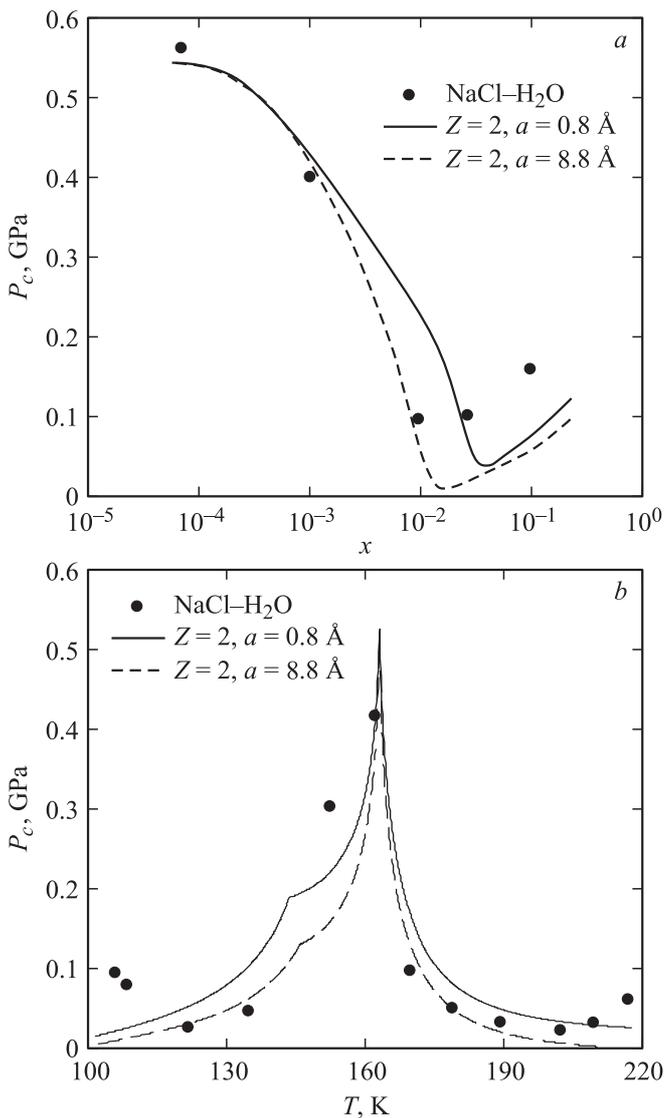
Понятно, что вода в сферических оболочках будет испытывать фазовые переходы в других диапазонах температур и давлений, чем вне оболочек. Последствия этого явления, возможно, и привели к сдвигу максимума упругой стабильности ледяной системы NaCl–H<sub>2</sub>O относительно вертикальной линии фазового перехода II–IX к большим температурам (рис. 1).

Удовлетворительная согласованность с экспериментальными данными для ледяной смеси NaCl–H<sub>2</sub>O позволяет использовать потенциальные возможности представленной модели для предсказания поведения упругой



**Рис. 3.** *a* — зависимости упругой стабильности  $P_c(x)$  от весовых концентраций  $x$  во льду при температуре  $T = 162 \text{ K}$  для NaCl–H<sub>2</sub>O; *b* — зависимости  $P_c(T)$  от температуры при концентрации  $x = 0.001$ . Сплошными линиями показаны аппроксимации экспериментальных точек [17] модельными кривыми. Штриховой линией показан ожидаемый характер поведения стабильности раствора на основе соли с валентностью ионов  $Z = 2$  с параметрами для MgSO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O.

стабильности смесей на основе других солей. В частности, солей типа MgSO<sub>4</sub>, диссоциирующих на двухвалентные ионы Mg<sup>2+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (таких ионов, например, в коре ледяных спутников Юпитера и Сатурна может оказаться на порядок больше, чем Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> [8]). Далее использовались эффективные ионные диаметры Mg<sup>2+</sup> ( $a_3 = 8.0 \text{ \AA}$ ) и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ( $a_4 = 4.25 \text{ \AA}$ ) [29]. Сравнение кривых упругой стабильности соленых льдов для одновалентных  $Z = 1$  и двухвалентных ионов  $Z = 2$  при разных концентрациях представлены на рис. 3. Характер влияния заряда иона и его эффективного размера на



**Рис. 4.** Ожидаемый характер зависимости упругой стабильности  $P_c(x)$  от весовых концентраций  $x$  во льду (а) при  $T = 162 \text{ K}$  и зависимости от температуры  $P_c(T)$  при  $x = 0.001$  (б) для двухвалентных ионов  $Z = 2$  при двух эффективных диаметрах ионов. Для сравнения черными кружками показаны точки экспериментальной зависимости для параметров упругой стабильности ледяного раствора NaCl–H<sub>2</sub>O при  $T = 162 \text{ K}$  (а) и при  $x = 0.001$  (б).

концентрационную зависимость упругой стабильности соленого льда представлен на рис. 4.

Из рисунков явно видно существование в соленых льдах нескольких эффектов. Во-первых, модельные расчеты показали, что зависимость  $P_c(T, x)$  легко сдвигается по  $x$  при изменении параметра  $\phi$  в формуле (2) с учетом (18). Однако совпадение модельных и экспериментальных зависимостей  $P_c(T, x)$  по  $x$  при вариации любых других параметров происходит именно для  $\phi \approx 1$  (рис. 3, а). Этот параметр характеризует степень роста количества ориентированных (в будущих квазицед-

рах) или дезориентированных (в будущих квазидырках) диполей воды вокруг каждого из ионов в растворе от  $x$ . Поскольку формула (2) с учетом (18) является основным положением представленной модели, то это свидетельствует о наследовании основных структурных особенностей от жидких к ледяным растворам. Разница, однако, в том, что в твердых ледяных растворах при любом из  $x$  имеется более узкое распределение сольватных кластеров по размерам, чем в жидком состоянии. Также имеется более крутое падение размеров сфер при росте концентрации соли в интервале  $x \sim 0.001-0.01$ , чем в жидком растворе.

Выполнение принципа наследования основных особенностей структур после заморозки раствора может говорить о том, какой именно ион вносит дополнительный порядок или беспорядок в локальное окружение в твердых растворах NaCl–H<sub>2</sub>O. Вероятнее всего, таким образом, как и в жидких растворах [23], меньшие по размеру ионы Na<sup>+</sup> играют роль центров упорядочения диполей воды в квазицедрах, а большие по размеру ионы Cl<sup>-</sup> роль центров разупорядочения молекул воды в квазидырках.

Во-вторых, начиная с довольно малых концентраций солей (величины концентраций соответствуют пресноводным льдам)  $x \sim 0.0001-0.01$ , уровень упругой стабильности ледяных смесей относительно стабильности чистого водного льда, может падать в разы (от 10 до 30 раз). То есть может иметь место сверхнизкая упругая стабильность слабосоленых льдов при низких температурах (рис. 1).

В-третьих, вблизи вертикальной линии фазового перехода II–IX при концентрациях  $x \sim 0.001-0.01$  упругая стабильность смесей значительно выше, чем вдали от линии. Но, при этом в диапазоне  $x \sim 0.001-0.01$  происходит переход эффективной упругой стабильности смеси через минимум с дальнейшим повышением при  $x > 0.01$ . При этом, влияние каких-либо фазовых изменений на температурной зависимости не отмечается. Такое поведение упругой стабильности вблизи фазовых переходов коррелирует с недавно обнаруженным поведением уровня стабильности слабосоленых льдов при низких температурах для  $x \sim 0.0001-0.01$  [17]. Из модели следует, что эти эффекты обусловлены разнонаправленными изменениями упругости локальных областей (квазидырок и квазицедер) вокруг положительных и отрицательных ионов после заморозки в зависимости от концентрации соли в растворе. При  $x > 0.01$  основное влияние на увеличение упругости соленого льда оказывает фрактальная сетка кристаллитов соли.

В-четвертых, рост валентности  $Z$  и эффективного радиуса ионных комплексов может приводить к разнонаправленному действию на упругую стабильность (относительно чистого водного льда) ледяных смесей. Так, при  $x \sim 0.001-0.01$  (рис. 3, б) смена  $Z = 1$  на  $Z = 2$  ведет к увеличению упругой стабильности льда при температурах вблизи  $130 \leq T_0 \leq 180 \text{ K}$  и к уменьшению стабильности за пределами этой области. Однако, при

$x \sim 0.01-0.1$  рост в окрестности  $130 \leq T_0 \leq 180$  К перекрывается тенденцией, снижающей уровень стабильности соленого льда при увеличении эффективного размера ионного комплекса  $a$ . Причем при росте  $a$  минимум стабильности сдвигается к меньшим концентрациям в области  $x \sim 0.01-0.1$  (рис. 4, а). Это, очевидно, обусловлено более значительным действием на структуру льда многовалентных ионов, находящихся в центрах квазидырок, чем одновалентных ионов. Но при низких концентрациях  $x \sim 0.001-0.01$  это деструктурирующее действие существенно сдерживается противоположным действием квазиядер как вблизи линии фазового перехода II–IX, так и в других областях.

Заметим, что модельные расчеты позволяют качественно проследить все тенденции в возможных откликах упругой стабильности ледяных смесей на любое изменение основных параметров  $x$ ,  $T$ ,  $Z$ ,  $a$ .

## Заключение

Представлена модель упругой стабильности для быстро замороженных растворов солей в области низких температур  $T < 220$  К и высоких давлений  $P \sim 0.01-1$  ГПа. Модель основана на представлении о быстро замороженных сольватных сферических объемах („квазидырок“ и „квазиядер“ в перколяционной модели „швейцарского сыра“) вокруг анионов и катионов в виде упруго перколирующих фрактальных структур. Причем одна часть замороженных микрообъемов увеличивает, а другая, наоборот, уменьшает эффективную упругость ледяной системы и соответственно упругую стабильность. Степень структурирующего или деструктурирующего влияния на окружение растворителя зависит от коэффициента активности ионов при данных термодинамических условиях. Такая структура, как следует из модельных расчетов, наследуется при быстрой заморозке или приобретает в релаксационных процессах в зонах фазовых переходов. Однако в отличие от структуры жидких растворов в твердых ледяных смесях имеется существенно более узкое распределение сольватных кластеров по размерам с более крутым падением размеров от концентрации в области  $x \sim 0.001-0.01$ .

В результате конкурентного влияния катионов и анионов на молекулы растворителя при заморозке эффективная упругость твердого раствора сложным образом зависит от температуры и концентрации солей, имея вблизи фазовых переходов в водяной матрице особенности типа максимумов. Изменения упругих модулей указанных неоднородностей приводят к соответствующим изменениям упругой стабильности.

Модельные кривые удовлетворительно согласуются с известными экспериментальными данными при процедурах подгонки как по температуре, так и по концентрации соли. Упругая стабильность раствора льда с солями при низких температурах значительно меньше (в 5–30 раз), чем стабильность чистого водяного льда.

При низких концентрациях  $x \sim 0.001-0.01$  упругая стабильность ледяного раствора будет больше для солей, распадающихся на многовалентные, чем одновалентные комплексы. Это обусловлено уменьшением степени гидратации, а значит, и размеров квазидырок при увеличении эффективных радиусов ионов. То есть чем больше радиус ионов, тем меньше напряженность электрического поля на их поверхности, а, следовательно, и сил ион-дипольных взаимодействий, определяющих степень гидратации иона. Причем независимо от валентности, увеличение эффективных размеров ионов, как следует из модели, может привести к еще большему падению и сдвигу минимума упругой стабильности льда к меньшим концентрациям соли в области  $x \sim 0.01-0.1$ .

Развитая здесь модель, таким образом, дает возможность качественной оценки влияния различных растворенных солей во льду на его упругую стабильность при высоких давлениях и низких температурах.

В заключение автор выражает искреннюю благодарность Ю.И. Прохорову за полезные дискуссии.

## Список литературы

- [1] *Born M.* // Nature. 1946. Vol. 158. P. 830.
- [2] *Noya E.G., Menduina C., Aragonés J.L.* et al. // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111. P. 15 877.
- [3] *Gagnon R., Kieft H., Clouter M.* et al. // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 89. N 8. P. 4522.
- [4] *Shaw G.H.* // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 84. P. 5862.
- [5] *Shimizu H., Nabetani T., Nishiba T.* et al. // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 53, P. 6107.
- [6] *McCord T.B., Hansen G.B., Fanale F.P.* et al. // Science. 1998. Vol. 280. P. 1242.
- [7] *Prentice A.J.R.* // Earth, Moon Planets. 1999. Vol. 73. P. 237.
- [8] *Zolotov M.Y., Shock E.L.* // J. Geophys. Res. 2001. Vol. 106. P. 32 815.
- [9] *Фатеев Е.Г.* // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. Вып. 23. С. 15.
- [10] *Фатеев Е.Г.* // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. Вып. 9. С. 1.
- [11] *Jaric M.V., Mohanty U.* // Phys. Rev. Lett. 1987. Vol. 58. P. 230.
- [12] *Фрадкин М.А.* // Письма в ЖЭТФ 1990. Т. 51. Вып. 1. С. 28.
- [13] *Sahimi M., Arbabi S.* // Phys. Rev. Lett. 1992. Vol. 68. P. 608.
- [14] *Schulson E.M., Nikolayev O.Y.* // J. Geophys. Res. (B11). 1995. Vol. 100. P. 22 383.
- [15] *Durham W.B., Stern L.A., Kubo T.* et al. // J. Geophys. Res. E. 2005. Vol. 110. P. 12 010.
- [16] *Durham W.B., Prieto-Ballesteros O., Goldsby D.L.* et al. // Space Sci. Rev. (2010). Vol. 153. P. 273.
- [17] *Фатеев Е.Г.* // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 7. С. 46.
- [18] *Фатеев Е.Г.* // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 88. Вып. 4. С. 276.
- [19] *Фатеев Е.Г.* // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 7. С. 38.
- [20] *Krzyzak M., Techmer K., Kuhs W.F.* Proc of the 11<sup>th</sup> Conf. on the Physics and Chemistry of Ice (PCI-2006). Bremerhaven, Germany. 2006. P. 170.
- [21] *Klotz S., Bove L.E., Strassle T.* et al. // Nature Materials. 2009. Vol. 8. P. 405.
- [22] *Park S., Pradeep T., Kang H.* // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 113. P. 21.

- [23] *Krestov G.A.* Thermodynamics of Solvation: Solution and Dissolution, Ions and Solvents, Structure and Energetics. N. Y.: Horwood. 1991. 284 p.
- [24] *Chowdhuri S., Chandra A.* // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. N 19. P. 9674.
- [25] Physical Chemistry of Aqueous Solutions. / Ed. by H.J. White, J.V. Sengers, D.V. Neumann, J.C. Bellows. N. Y.: Begell House, 1995. 880 p.
- [26] *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: ИЛ, 1963. 647 с.
- [27] *Afanasiev V.N., Ustinov A.N., Vashurina I.Y.* // J. Phys. Chem. B. 2009. Vol. 113. N 1. P. 212.
- [28] *Debye P., Huckel E.* // Phys. Zeitsch. 1923. Vol. 24. P. 185.
- [29] *Klotz I.M., Rosenberg R.M.* Chemical Thermodynamics: Basic Concepts and Methods. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2008. 563 p.
- [30] *Kantor Y., Webman I.* // Phys. Rev. Lett. 1984. Vol. 52. P. 1891.
- [31] *Halperin B.I., Feng S., Sen P.N.* // Phys. Rev. Lett. 1985. Vol. 54. P. 2391.
- [32] *Hattori Y., Ushiki H., Engl W.L.* et al. // Physica A. 2005. Vol. 353. P. 29.
- [33] *Kwon T.H., Kim S.C.* // Physica B. 1995. Vol. 205. P. 331.
- [34] *Bartels R.A., Schuele D.E.* // J. Phys. Chem. Solids. 1965. Vol. 26. P. 537.
- [35] *Лященко А.К., Каратаева И.М.* // Докл. РАН. 2007. Т. 414. Вып. 3. С. 357.
- [36] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. М.: Наука, 1995. 605 с.
- [37] *Gisler T., Ball R.C., Weitz D.A.* // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 82. P. 1064.
- [38] *Фатеев Е.Г.* // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 73. Вып. 8. С. 482.
- [39] *Bernal J.D., Fowler R.H.* // J. Chem. Phys. 1933. Vol. 1. P. 515.
- [40] *Hamann D.R.* // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 55. R10 157.
- [41] *Murnaghan F.D.* // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1944. Vol. 30. P. 244.
- [42] *Zhurkov S.N.* // J. Fract. Mech. 1965. Vol. 1. P. 311.
- [43] *Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.И.* // УФН. 1972. Т. 106. Вып. 2. С. 193.
- [44] *Bridgman P.W.* // J. Chem. Phys. 1935. Vol. 3. P. 597.
- [45] *Lobban C., Finney J.L., Kuhs W.F.* // Nature. 1998. Vol. 391. P. 268.
- [46] *Zhogolev D.A., Bunyatyan B.Kh.* // Chem. Phys. Lett. 1973. Vol. 18. P. 135.
- [47] *Kantor Y., Bergman D.J.* // J. Phys. A: Math. Gen. 1985. Vol. 18. P. L861.
- [48] *Friedman H.L.* A Course in Statistical Mechanics. New Jersey: Prentice-Hall, Engle-wood Cliffs. 1985. 341 p.
- [49] *Koneshana S., Rasaiah J.C.* // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 113. P. 8125.
- [50] *Hassan S.A.* // J. Phys. Chem. B. 2008. Vol. 112 34. P. 10 573.
- [51] *Khalack J.M., Lyubartsev A.P.* // Condens. Matter Phys. 2004. Vol. 7. P. 683.
- [52] *Тытик Д.Л.* // ЖСХ. 2007. Т. 48. Вып. 5. С. 921.
- [53] *Vegiri A., Schevkunov S.V.* // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 115. P. 4175.