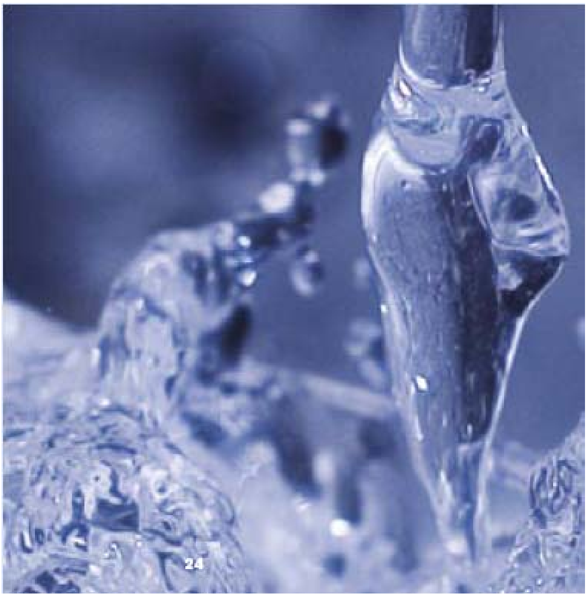
ZAKAJ JE LED SPOLZEK?

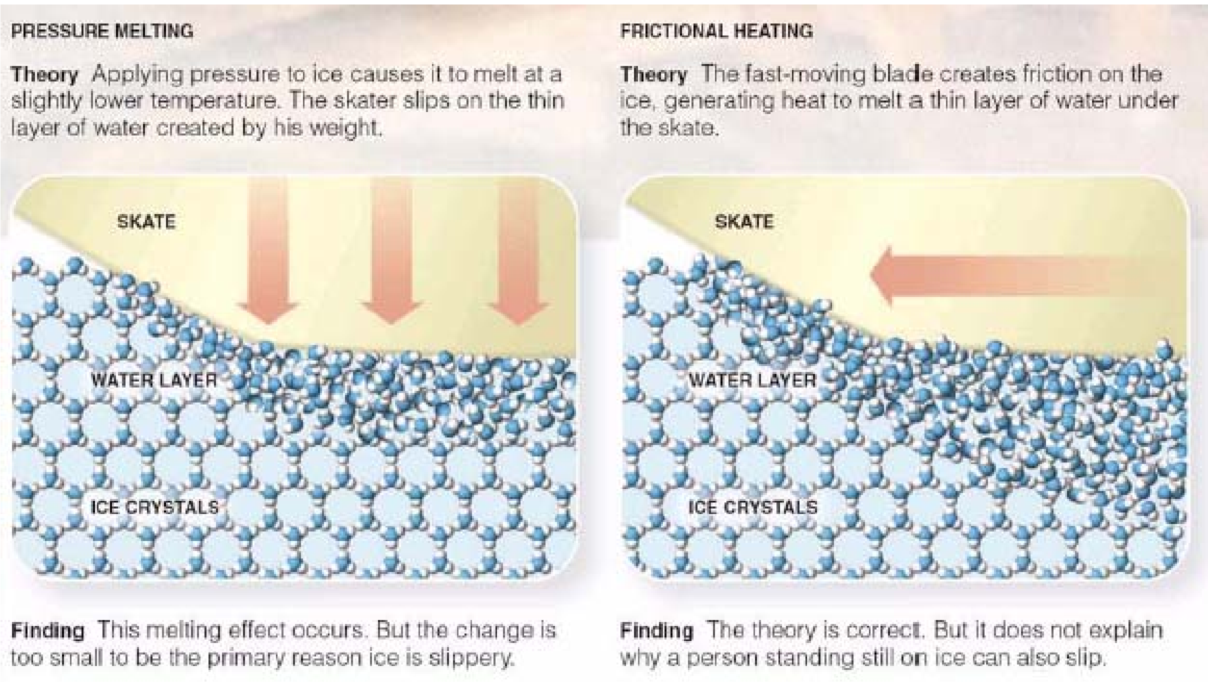


Na vseh konceh sveta, kjer poznajo sneg in led je dobro poznano dejstvo, da na ledu močno drsi. Led je spolzek – pravijo, da gre osel le enkrat samkrat na led, najbrž zaradi slabih izkušenj, ki jih na takem izletu pridobi. No, dričanje po ledu je lahko tudi koristno, zabavno, za profesionalne športnike pa tudi precej donosno opravilo. Znanost se je z lastnostmi ledu pričela ukvarjati že pred stoletji. Ne nazadnje gre za preučevanje snovi, ki predstavlja lep del površja Zemlje in kot taka močno vpliva na človekovo življenje in delo. Poleg takšnega ali drugačnega dričanja po snegu in ledu je treba omeniti v zvezi z ledom še pojave, ki so pomembni v sodobnem načinu življenja – naj gre za tvorbo ledu na drevju, ledenih oblog na žicah ali krilih zračnih plovil, za tvorbo padavin v oblakih, za gibanje ledenikov, za pojave erozije, za stabilnost pri vožnji po cestišču, in še bi lahko naštevali.

Led je trdna, kristalizirana oblika vode. Za kristale je velika spolzkost površja precej nenavadna. Iz izkušenj vemo, da je pri običajnih kristalih (npr. pri kovinah) koeficient lepenja precej velik. Zakaj ima kristal iz vodnih molekul na površju tako drugačne lastnosti od ostalih?

Praksa kaže, da je spolzek stik med dvema telesoma mogoče doseči s pomočjo maziva. Ker stika med ledom in po njem drsečimi telesi umetno ne mažemo, mora obstajati naravno mazivo. Najverjetnejše mazivo je kar tanka plast staljenega ledu – vode - , ki se tvori na drsnem stiku. Različne teorije sicer pripisujejo vzrok za nizek koeficient lepenja ledu različnim pojavom, toda vse teorije se ukvarjajo le z iskanjem mehanizma tvorbe mikroskopsko tanke plasti tekoče vode (staljenega ledu) na drsnem stiku. Najbolj razširjeni, običajni pojasnili za tvorbo tanke plasti staljenega ledu sta:

1. Nižanje tališča v odvisnosti od tlaka ali »regelacija« (tanka plast ledu se stali pri temperaturah, ki so nižje od $0\ ^{\circ}\mathrm{C}$, ker nanj močno pritiskamo).
2. Toplota, ki se razvije kot delo trenja pri drsenju se porabi za stalitev mikroskopsko tanke plasti ledu ali snega.



Slika: K pojasnilu posameznim teorijam tvorbe staljene plasti ledu med ledom in po njem drsečo ploskvijo.

Pojasnili sta sicer fizikalno pravilni, toda ne dovolj prepričljivi. Spolzkost ledu je prevelika. Za morebiten zdrs drsalca, ki stoji na ledu na nabrušenih drsalkah (torej se na račun trenja led pod njim ne more topiti), bi morala veljati teorija o znižanju tališča zaradi povišanega tlaka. Če ocenimo površino drsalk z dolžino in širino stične ploskve $xy \simeq 10^{-4}\ \mathrm{m}^2$, lahko vidimo, da drsalec s svojo težo povzroči tlak reda velikosti: $\Delta p = \dfrac{mg}{xy} \approx \dfrac{1000\ \mathrm{N}}{10^{-4}\ \mathrm{m}^2} = 10^2\ \mathrm{bar}$.

Pri tem tlaku se tališče ledu zniža niti do temperature $-1\ ^\circ\mathrm{C}$. Led z nižjo temperaturo bi moral biti potemtakem povsem varen za hojo, saj ne bi bilo razloga, da bi nam stopalo zdrsnilo po ledu. Pa poskusite hoditi z drsalkami na nogah po ledu s temperaturami pod $-1\ ^\circ\mathrm{C}$! Če niste vešč v lovljenju ravnotežja, vam ta poskus odsvetujem. Tudi profesionalni športniki uporabljajo led z nižjimi temperaturami – umetnostni drsalci drsajo na ledenih ploščah s temperaturo $-5,5\ ^\circ\mathrm{C}$, hokejisti pa imajo raje nekoliko »trši« led s temperaturo $-9\ ^\circ\mathrm{C}$. Nekatere novejše raziskave kažejo, da je koeficient trenja med jekleno drsalko in ledom najmanjši pri temperaturi $-7\ ^\circ\mathrm{C}$.

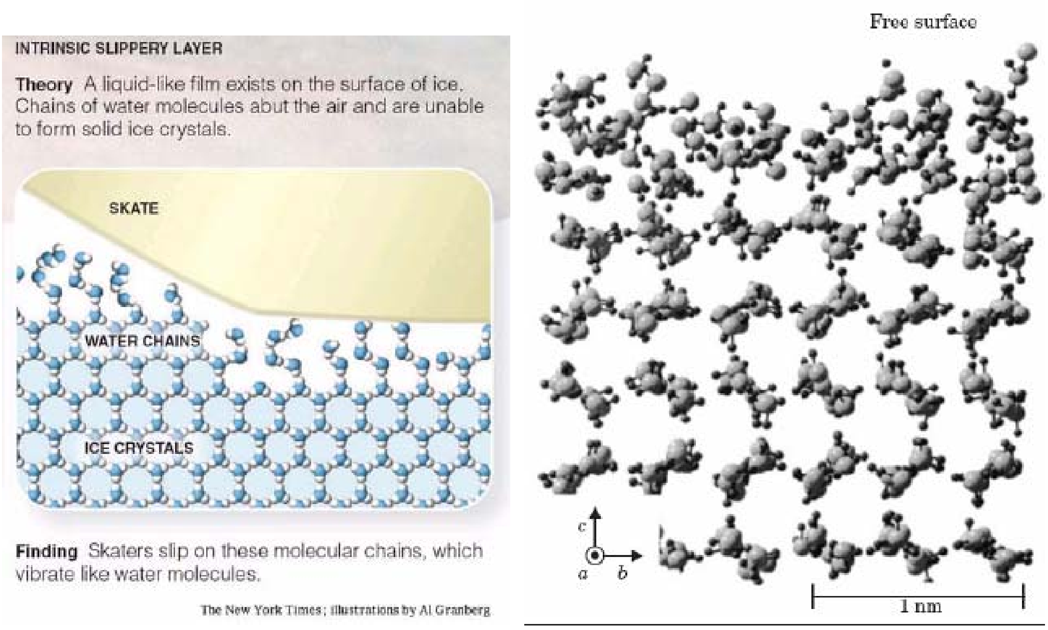
Da gre pri odgovoru na vprašanje, zakaj je trenju na ledu zelo majhno, manj ali več za pojav »sprotnega mazanja« stika med drsečim telesom in ledom so slutili že pred časom. Prvi, ki je o tem poročal, je bil M. Faraday. Leta 1850 je preučeval regelacijo ledu. Če staknemo dve kocki ledu s temperaturo pod $0\ ^\circ\mathrm{C}$ se v kratkem času sprimeta – pojav je mogoče razložiti tako, da si mislimo tanko tekočo plast na površju ledu. Ko staknemo dve taki plasti, se povežeta v trdnejšo strukturo – tanki tekoči plasti površja ledenih kock zmrzneta in ju pravzaprav trdno zlepita. Med fiziki tedanjega časa se je o tem problemu vnela živahna debata. V njej so sodelovali tudi nekateri sloviti fiziki kot npr. J. Thompson, W. Gibbs in ostali. J. Thompson je regelacijo ledenih kock pripisal povišanem tlaku, ki se pojavi, ko kocki tiščimo skupaj. Faraday je leta 1860 odgovoril s serijo eksperimentov, v katerih je opazoval regelacijo ledenih kock brez omembe vrednega povišanega tlaka. Njegove zamisli je podprl J.W. Gibbs, vendar je tedanja fizikalna srenja sprejela Thompsonovo razlago, čeprav ni (!) bila eksperimentalno podprta. Thompsonova zamisel je prevladovala vse tja do srede 20. stoletja. Pravzaprav je mogoče zaslediti trditve o tem, da nizek koeficient trenja na ledu povzroči regelacija ledu, tudi v nekaterih aktualnih učbenikih (Glej vir ii).

Pred nekako 50 leti je Bowden[i] s sodelavci opravil serijo meritev koeficienta trenja med različnimi snovmi ter snegom (ledom). Pri svojih meritvah je ocenil, da je površina dejanskega stika med dotikajočima se snovema mnogo manjša od geometrijskega preseka prekrivajočih se ploskev. Če bi se drsna ploskev drsalke in led dejansko dotikala le na 10^{-4} površine drsalke, bi tlak v teh točkah lahko stopil led tudi pri temperaturah okrog $-10\ ^\circ\mathrm{C}$. Vendar bi, v primeru da se led stopi zaradi regelacije, pričakovali, da bi koeficient trenja s hitrostjo telesa kvečjemu rasel, saj bi tlak pod telesom, ki miruje, imel več časa, za stalitev plasti ledu kot ga ima med hitrim drsenjem po ploskvi (koeficient lepenja bi moral biti manjši od koeficienta trenja). Meritve so to tezo ovrgle – koeficient trenja s hitrostjo močno pada, kar nakazuje, da se plast »maziva« med ledom in drsno ploskvijo debeli na račun toplote, ki se razvije pri trenju. (Vsekakor teorija o taljenju zaradi regelacije ne bi prepričala, če bi z njo skušali pojasniti, zakaj tudi lahka telesa – npr. hokejski plošček - dobro drsijo tudi pri temperaturah do okrog $-30\ ^\circ\mathrm{C}$.)

Colbeck[ii] (s sodelavci) je opravil relativno preprost poskus, s katerim je skušal testirati hipotezo o taljenju ledu pri drsanju zaradi povišanega tlaka. Meril je temperaturo tik ob drsni ploskvi jeklene drsalke. V rezilo drsalke je vgradil občutljiv termoelement, s katerim je meril temperaturo drsne ploskve. Če se led pod povišanim tlakom stali, mora prejeti toploto iz okolice. Ker je drsna ploskev drsalke neposredna okolica staljenega ledu, bi se potemtakem morala temperatura drsalke znižati na račun toplote, ki jo je prevzel led za stalitev. Termočlen bi moral kazati padec temperature, če bi se drsalec postavil na led (ob privzetku, da so temperature ledu in drsalk na začetku poskusa enake temperaturi prostora, v katerem se opravlja poskus). Če bi se tlak na led povečal (drsalec vzame v roke utež z veliko maso), bi se morala temperatura drsalk znižati še bolj, saj bi se zaradi povišanega tlaka stalilo še več ledu. Merjenje je pokazalo, da se je temperatura drsalke pri spremembi tlaka v resnici spremenila – razlika je bila približno $0{,}1\ ^\circ\mathrm{C}$. Efekt je sicer viden, vendar je na ta račun staljena plast ledu najbrž zelo tanka.
V nadaljevanju poskusa so merili temperaturo drsalke med drsanjem. Pri drsenju s stalno hitrostjo se zaradi trenja razvije precej toplote. Toploto si razdelita led in drsalka. V tem primeru se mora temperatura drsalke povečati, sprememba temperature pa mora biti odvisna od hitrosti drsalke. Merjenja so pokazala, da je temu v resnici tako, pa tudi, da mora biti efekt taljenja ledu zaradi trenja precej pomembnejši od regelacije – temperatura drsalke se je med drsenjem povečala za okrog $1{,}5\ ^\circ\mathrm{C}$, kar je petnajstkrat več, kot jo lahko pripišemo regelaciji.

Na prvi pogled se zdi, da trenje samo poskrbi za plast maziva med ledom in drsečim telesom. Nekateri izračuni[iii] kažejo, da je pri drsenju aluminija po ledeni plošči za tvorbo $2\ \mathrm{nm}$ debele plasti potrebna hitrost zgolj $\sim 1{,}5\ \mathrm{m\,s^{-1}}$. Pri snoveh, ki slabše prevajajo toploto (plastične mase, ebonit…) je za tako plast potrebna celo veliko manjša hitrost $\sim 0{,}10\ \mathrm{m\,s^{-1}}$. Zdi se, da lahko s hipotezo, po kateri je za nizek koeficient trenja odgovorna toplota, ki se razvije pri drsenju, pojasnimo precej pojavov v zvezi z drsenjem po ledu. Toda ta teorija ne pojasnjuje spolzkosti ledu takrat, ko na njem zgolj stojimo. Na račun dela trenja se potemtakem ne more pojaviti staljena plast med ledom in drsalko. Zakaj je potemtakem led spolzek?

Z razvojem znanja o lastnosti površin trdnih teles so se pojavile ugotovitve, da mora vrhnja plast kristalizirane snovi izkazovati vsaj nekatere lastnosti tekočin. To plast imenujejo »Liquid Like Layer« ali kratko »LLL«. Ker njene lastnosti niso povsem enake lastnostim proste tekočine (v smeri proti notranjosti kristala urejenost molekul relativno hitro narašča), jo imenujejo tudi »kvazi-tekočina« (v rabi je tudi izraz »Quasi-Liquid-Layer« ali QLL).
Kvalitativno lahko pojav razumemo tako, da si mislimo molekulo vode v notranjosti kristala ledu. Z vseh strani jo obdajajo sosednje molekule in jo tako zadržujejo v dobro določenem ravnovesnem stanju. Za molekulo iz površja so razmere drugačne. V smeri proti notranjosti kristala je povezava s sosednjimi molekulami podobna, kot za molekulo iz sredine kristala, v smeri proti površju pa trdnih vezi ne more biti in v tej smeri molekula izkazuje nekatere prostostne stopnje v gibanju. Vsaj vibracije v smeri proti površju so bolj izrazite kot vibracije v smereh proti notranjosti kristala.
Študij o lastnostih površin kristalov je seveda ogromno. Nekatere so posebej orientirane na študij lastnosti vrhnjih plasti molekul ledu. Lep povzetek aktualnih raziskav podaja članek v reviji Physics Today[iv].



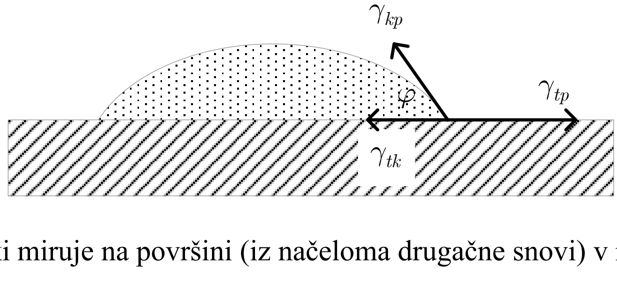
Slika: Na meji med kristalizirano vodo in okoliškim zrakom obstaja tanek film vodnih molekul, ki so na notranjo stran »pripete« k ostalim, trdno povezanim molekulam, na zunanji strani pa prosto »visijo«. Ta plast molekul ima nekatere lastnosti tekoče vode.

Teorija o tvorbi take plasti na površju ledu napoveduje[v], da je debelina kvazi-tekoče plasti površine ledu odvisna od njegove temperature in znaša

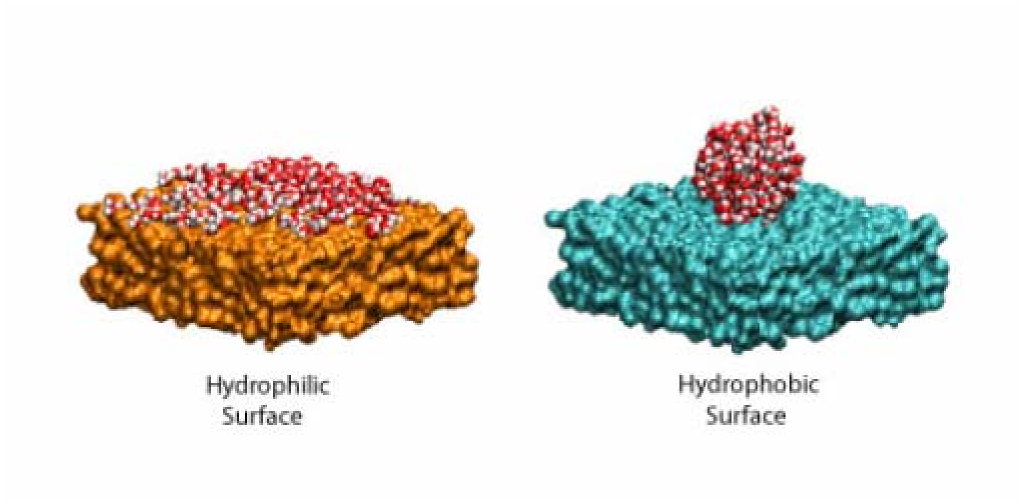
$$\bar{l} = \bar{l}_0 \left(\frac{T_0}{T_0 - T} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Kjer sta konstanti $\bar{l}_0 \approx 0{,}6 \text{ nm}$ in $T_0 = 273 \text{ K}$.

Teorijo tvorjenja LLL lahko pojasnimo s pomočjo površinske napetosti.
V srednji šoli (v programih, kjer je časa za fiziko dovolj, da je mogoče vsaj kvalitativno obdelati tudi ta pojav) vpeljemo koeficient površinske napetosti kot silo na enoto dolžine roba kapljevine: $F_\gamma = \gamma \cdot d$, kjer d označuje dolžino mejnega roba kapljevine.



Za kapljico neke snovi, ki miruje na površini (iz načeloma drugačne snovi) v ravnovesju tako velja: $\gamma_{tp} = \gamma_{tk} + \gamma_{kp} \cos\varphi$.

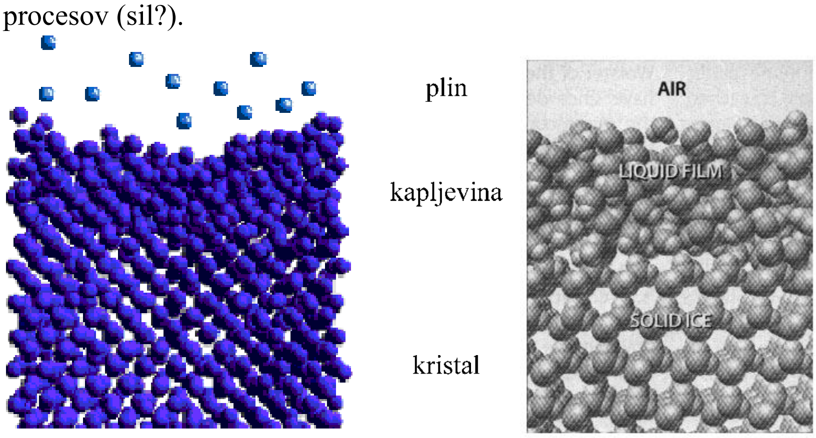


Slika: K lastnostim površinske napetosti.

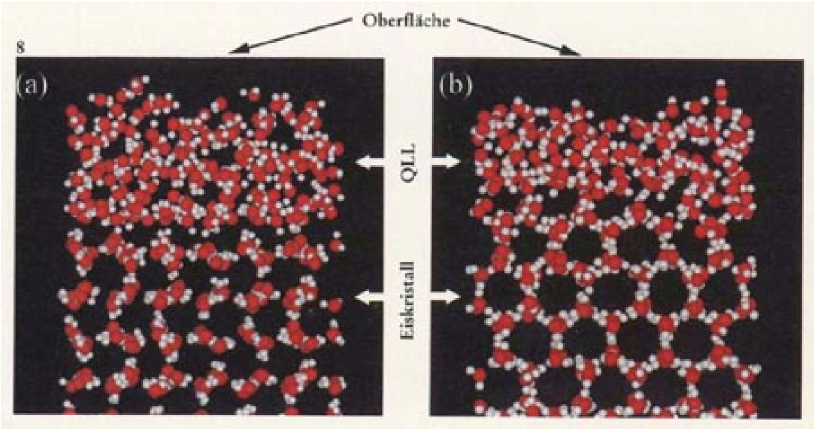
Z energijskega vidika lahko površinsko napetost razumemo kot delo, ki ga je potrebno opraviti, da se površina proste gladine poveča za dA. Molekule s površja snovi so zaradi manjšega števila sosednjih molekul na odprti strani snovi bolj trdno pozicionirane oz. locirane na določeno mesto – imajo torej večjo potencialno energijo. To energijo dovedemo z zunanjo silo med »raztezanjem« gladine:
$dW = \gamma \cdot dA$
Prosta kapljevina se takrat, ko ni ostalih sil, oblikuje tako, da je njena površina najmanjša glede na dane robne pogoje.

Zamislimo si, da se iz kakršnegakoli vzroka na površini kristala ledu pojavi drobna kapljica vode. Če je površinska napetost med ledom in kapljevinsko vodo večja od površinske napetosti kapljevine ali ledu, se kapljica razlije po površini. Tako dobimo tanko plast tekoče vode na površini ledu.

Taljenje površinske plasti kristala je smiselno le, če se pri tem zmanjša površinska energija. Veljati mora[1]: $\Delta\gamma \equiv \gamma_{led-zrak} - \left(\gamma_{voda-led} + \gamma_{voda-zrak}\right) > 0$. ***(Je ta pogoj pri ledu sploh izpolnjen? V literaturi ne najdem podatka za*** $\gamma_{led-zrak}$ ***!! Teorija morda veljavna, ker iščem prvi odvod proste energije, v katerem se površinske napetosti okrajšajo.).*** V obratnem primeru je površina kristala »suha« do temperature tališča.
Razlika površinskih napetosti $\Delta\gamma$ ni odvisna samo od vrste snovi, ampak tudi od orientacije molekul na površju. V splošnem velja za večino kristalov (011 za fcc simetrijo in 111 za bcc simetrijo), da bo prišlo do taljenja zunanje plasti pod temperaturo tališča. Za tovrstne kristale velja enolična relacija med temperaturo (T) in debelino staljene kvazitekoče plasti $\bar{l}(T)$.
Ravnovesno debelino staljene kvazitekoče plasti lahko razumemo kot ravnovesje dveh termodinamskih procesov (sil?).



[1] Več o tem v Dodatku 1: Teorija DLP.



Slika: Iz literature pridobljene slike, ki ilustrirajo teorijo LLL. Na slikah je opazen prehod od urejenega stanja (kristal) k neurejenosti v krovnih plasteh. Debelina plasti je odvisna od temperature, izmerjene debeline se precej razlikujejo. Obdržati seveda najboljšo izmed ponujenih slik.

Prvi proces predstavlja dejstvo, da povečanje debeline tekoče plasti povzroči povečanje proste energije snovi. Energijsko ugodno stalitev dela kristala lahko razumemo kot odbojno silo med mejnima površinama tekočina-kristal in tekočina-para. Efektivno interakcijsko energijo med omenjenima površinama lahko opišemo z izrazom $\Delta\gamma \cdot e^{-\frac{2l}{\zeta_b}} + W_H l^{-2}$. V tem izrazu je l debelina kvazitekoče plasti, ζ_b je karakteristična dolžina, na kateri »razpade« parameter urejenosti molekul iz smeri kristala v kvazitekočo plast, W_H pa je Hamakerjeva konstanta.
Drugi proces je izguba proste energije na račun taljenja kristala. Za plast debeline l je pri stalitvi potrebna energija $L_m l\left(1-\frac{T}{T_m}\right)$ na površinsko enoto. Pri tem je L_m specifična talilna toplota na enoto prostornine $\left(\frac{Q_t}{V}\right)$. Z energijskega vidika tega procesa je ugodno, da je plast staljene plasti čim tanjša – ta proces lahko vidimo kot »odbojno« silo med plastema.

Energiji gornjih procesov skupaj predstavljata polno prosto energijo površine kristala, pokrite s staljeno, kvazitekočo plastjo. Tako lahko prosto energijo površine (na površinsko enoto) zapišemo kot:

$$F(l) = \gamma_{led-zrak} + \gamma_{voda-zrak} + \Delta\gamma \cdot e^{-\frac{2l}{\zeta_b}} + W_H l^{-2} + L_m l\left(1-\frac{T}{T_m}\right)$$

Ravnovesno debelino plasti $\bar{l}(T)$ določimo tako, da poiščemo ekstrem proste energije $\frac{dF(l)}{dl} = 0$.
Dobimo izraz:

$$\frac{dF(l)}{dl} = -\frac{2}{\zeta_b}\Delta\gamma \cdot e^{-\frac{2l}{\zeta_b}} - 2W_H l^{-3} + L_m\left(1-\frac{T}{T_m}\right) = 0$$, ali

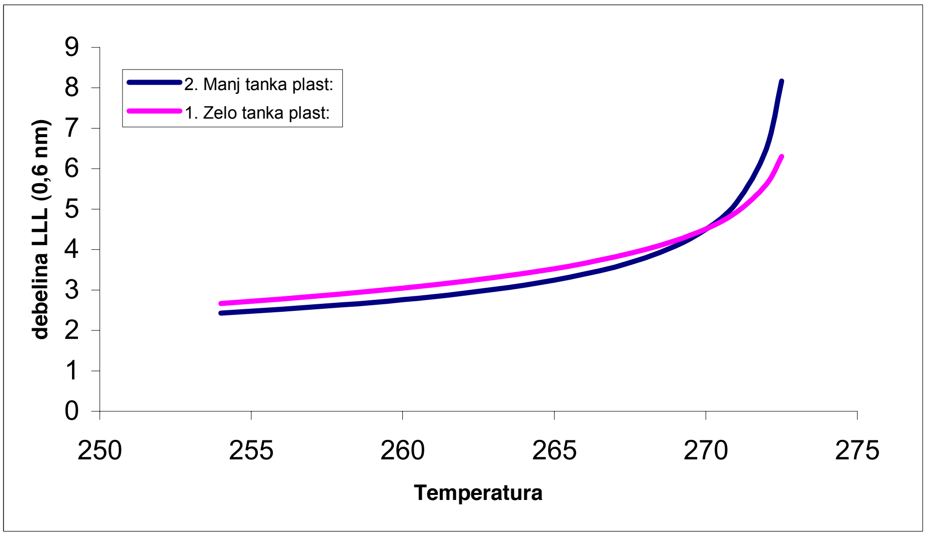
$$L_m\left(1-\frac{T}{T_m}\right) = \frac{2}{\zeta_b}\Delta\gamma \cdot e^{-\frac{2l}{\zeta_b}} + 2W_H l^{-3}$$

Poglejmo dve skrajnosti:

1. Če je staljena plast zelo tanka in prevladuje energija urejenosti molekul, je člen $2W_H l^{-3}$ zanemarljiv v primerjavi z $\frac{2}{\zeta_b}\Delta\gamma \cdot e^{-\frac{2l}{\zeta_b}}$. Takrat dobimo za debelino staljene plasti izraz:

$\bar{l} = -\frac{\zeta_b}{2}\ln\left\{\frac{\zeta_b}{2\Delta\gamma}L_m\left(1-\frac{T}{T_m}\right)\right\}$ ali kratko: $\bar{l} \propto -\ln\left(1-\frac{T}{T_m}\right)$. Takšna plast je značilna za kovine in polprevodnike.

2. Kadar je plast debela vsaj nekaj molekulskih plasti in je energija urejenosti molekul na površju relativno majhna, lahko člen $\frac{2}{\zeta_b}\Delta\gamma \cdot e^{-\frac{2l}{\zeta_b}}$ zanemarimo. Preostanek enačbe da rešitev: $\bar{l} = \left\{\frac{L_m}{2W_H}\left(1-\frac{T}{T_m}\right)\right\}^{-\frac{1}{3}}$. Tu predpostavljamo, da $W_H > 0$ in da je kapljevinsko stanje redkejše od kristalnega. Ta enačba je bila eksperimentalno dobro potrjena v primerih nekaterih kristalov.



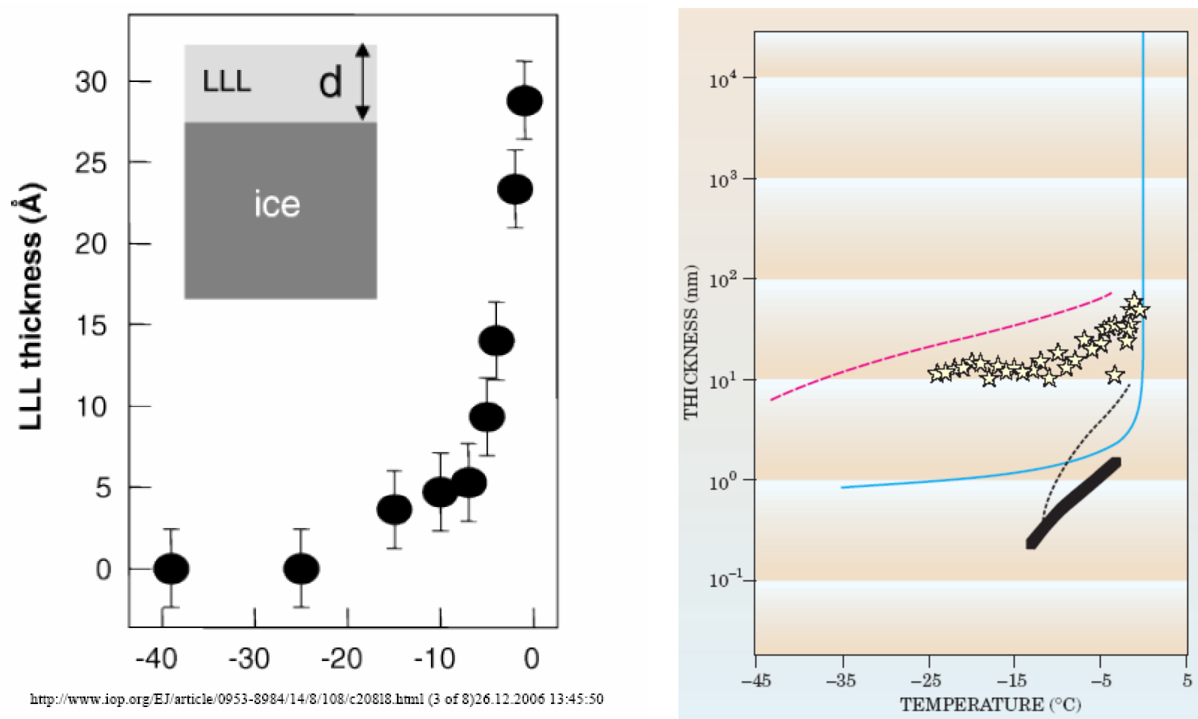
Slika: Grafa za obe zgoraj izpeljani odvisnosti debeline LLL od temperature. Odvisnosti sta v območju od pribl. -30 °C do 0 °C precej podobni, razlika je le v tem, da je v primeru veljavnosti teorije debelejših plasti debelina LLL v bližini tališča precej večja in hitreje pojema s padajočo temperaturo.

Tabela 1[vi,vii]: Pregled nekaterih snovnih konstant za led/voda/para pri temperaturi $T = -1$ °C

Fiz. količina:	Konstanta	Vrednost	Enota
Gostota	ρ_L	917	$\mathrm{kg\,m^{-3}}$
Spec. talilna toplota	q_t	$3,34 \cdot 10^5$	$\mathrm{J\,kg^{-1}}$
Površinska napetost	$\gamma_{led-voda}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$\mathrm{J\,m^{-2}}$
Površinska napetost	$\gamma_{voda-zrak}$	$7,57 \cdot 10^{-2}$	$\mathrm{J\,m^{-2}}$
Površinska napetost?	$\gamma_{led-zrak}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$\mathrm{J\,m^{-2}}$
Hamakerjeva konstanta	W_H	$3,7 \cdot 10^{-20}$	J
Efektivna Hamakerjeva konstanta	A	$1,50 \cdot 10^{-20}$	J
	ε	$5,16 \cdot 10^{-10}$	m
	δ	$2,9 \cdot 10^{-11}$	s

	d_0	$8,93 \cdot 10^{-10}$	m
	D_0	$1,73$	
Viskoznost	μ	$1,787 \cdot 10^{-3}$	$\mathrm{kg\,m^{-1}s^{-1}}$
Transportni koeficient	B	$1,40 \cdot 10^{-26}$	$\mathrm{m^4 s^{-1}}$

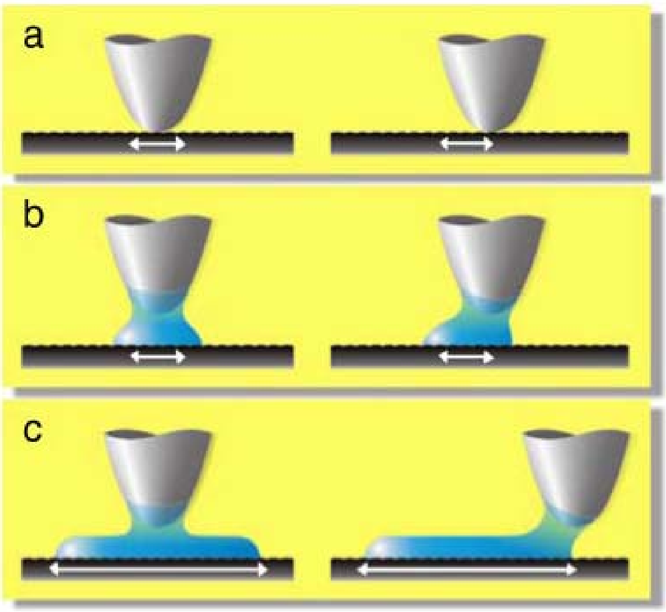
Poročil o merjenjih debeline kvazitekoče površinske plasti ledu je več. Ocene debeline plasti se razlikujejo v relativno velikem razponu.
Meritev NEXAFS[viii] kaže, da se tvori kvazitekoča plast pri temperaturah nad $-20\ ^\circ\mathrm{C}$ in je pri temperaturi okrog $-2\ ^\circ\mathrm{C}$ debela okrog $20\ \mathrm{nm}$, kar predstavlja nekaj deset plasti vodnih molekul. Ista raziskava je pokazala, da na debelino kvazitekoče plasti ledu močno vplivajo primesi, ki se pomešajo med kvazitekoče vodne molekule vode in prihajajo iz okoliške atmosfere. Od primesi je, kot kaže, najpomembnejši ogljik. Ta pojav bo potrebno še preučiti – ne nazadnje tudi iz okoljevarstvenega vidika, ki se ukvarja s problemom naraščanja množine toplogrednih plinov (predvsem CO_2)v ozračju.



Slika: Leva slika prikazuje eno zadnjih meritev debeline LLL plasti (leto 2006). Merili so s pomočjo NEXAFS - Near Edge X-ray Absorption Fine Structure. Na desni sliki (vzeto iz »Why is Ice Slippery?«, Rosenberg, R., Physics Today, 2005) so povzeti rezultati različnih meritev debeline LLL. Z zvezdicami so označene meritve na podlagi AFM, rdeča prekinjena črta izhaja iz meritev proton backscattering (Golecki, Jacard), črni črti sta dobljeni z rentgensko spektrografijo (x-ray scattering data, Dosch et. al.), modra črta pa je dobljena s poskusi v zvezi z regelacijo ledu (R.R. Gilpin)

Zanimivo je poročilo o merjenju prek Differential Scanning Calorimetry[ix] (gre za občutljivo merjenje moči, ki jo porablja določen vzorec ledu med ogrevanjem. Najprej vodo zamrznejo do zelo nizkih temperatur cca $-80\ ^\circ\mathrm{C}$. Vzorec nato počasi ogrevajo in natančno merijo moč, s katero ogrevajo vzorec ledu ter sproti merijo njegovo temperaturo. Če se del ledu stopi, se za to porabi relativno velika moč – talilna toplota!) Rezultati kažejo, da se taljenje ledu na površju začne pri nekako $-15\ ^\circ\mathrm{C}$, kar je nekoliko »visoka« temperatura glede na teoretične predpostavke. Omeniti velja, da so raziskovalci opravljali poskus s kemično čisto vodo. V naravi je voda vedno nekoliko kontaminirana s primesmi, ki lahko povzročijo taljenje pri nižjih temperaturah. Isti članek navaja meritev (Ramlow, Hvidt, 1992), ki je pokazala, da se led lahko prične taliti tudi pri tako nizkih temperaturah kot npr. $-30\ ^{\circ}\mathrm{C}$, le da so pri eksperimentu uporabili vodo iz bioloških organizmov (z raztopinami v njej vred).

Pojavljajo se tudi dvomi o tem, da bi bila za nizek koeficient trenja odgovorna LLL. Argument gre nekako takole:
Če je plast staljene vode na površju tekoča, bi moral biti koeficient lepenja zelo majhen – praktično enak nič. Temu ni tako. Zakaj?
Koeficient lepenja ni enak nič, ker ima LLL le nekatere lastnosti tekoče vode. V zgornji razpravi nismo omenili zelo povečane viskoznosti te plasti. Izkazalo se je, da je viskoznost LLL ogromna v primerjavi z viskoznostjo tekoče vode in je primerljiva viskoznosti masla pri sobni temperaturi. Upoštevati velja tudi, da se zaradi neravnih površin na nekaterih mestih nabere nekaj več vode, kot na drugih. Takšne »luže« lahko povzročijo, da se telo na površje ledu rahlo »prilepi«.

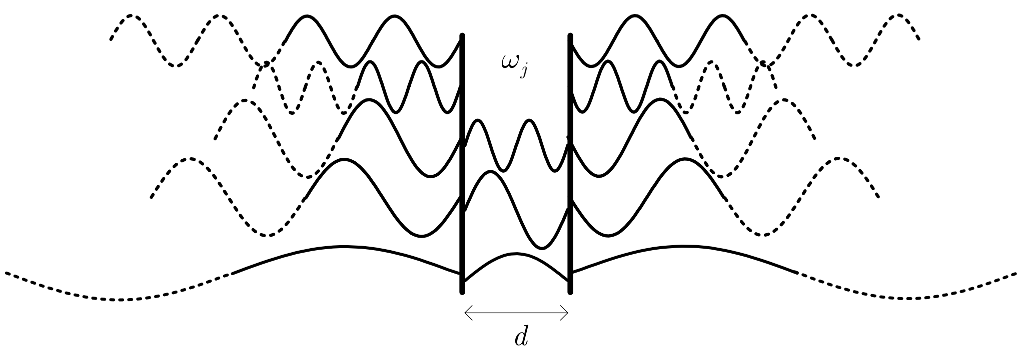


Slika[x]: Različne možnosti pri drsenju sonde AFM po substratu. Če je substrat suh, je opaziti klasično drsenje (slip-stick motion). V primeru drobnih kapljic sile površinskih napetosti zadržujejo sondo – pojavi se lepenje oz. trenje pri gibanju sonde skozi kapljo. Velikost trenja je odvisna od velikosti kaplje.

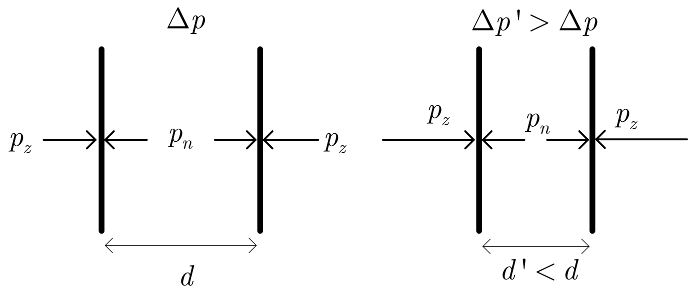
Upoštevati velja, da so zaenkrat teoretično dobro razdelani so le primeri tvorjenja tekoče plasti na meji led – zrak. V praksi imamo velikokrat opravka s primeri stika led – trdna snov. Kako je s stalitvijo ledu v plast tekočine tedaj?

DODATEK I:
K teoriji medmolekulskih sil med plastmi dielektrikov

Casimirjeva sila
Kot uvod v teorijo privlačnosti med plastmi dielektrikov si oglejmo znani Casimirjev pojav, ki obravnava silo med dvema neskončnima in vzporednima, idealno prevodnima ravninama na neki razdalji d.



V vakuumu se lahko po načelu nedoločenosti $\Delta W \Delta t \geq \hbar$ v vsakem trenutku rojevajo virtualni fotoni. V levi in desni polravnini obravnavanega sistema dveh plošč lahko nastanejo elektromagnetni valovi vseh vrst, brez kakršnihkoli omejitev. V prostoru med ploščama pa mora veljati omejitev za nastale EMV – ob plošči mora biti vozel tangencialne komponente električnega polja. S tem je število virtualnih fotonov strožje omejeno in manjše od števila virtualnih fotonov iz leve ali desne polravnine. Intuitivno si lahko predstavljamo, da je tlak virtualnih fotonov, ki stiska plošči, večji od tlaka fotonov, ki lahko nastanejo med ploščama in potiskajo plošči narazen. Razlika med svetlobnima tlakoma mora biti tem večja, čim manjša je razdalja med ploščama, saj z manjšanjem medsebojne razdalje med ploščama povečujemo razliko med možnimi notranjimi in zunanjimi valovi na območju nizkih frekvenc.



[xi]Skušajmo na čimbolj kratek način izpeljati izraz za Casimirjevo silo.
Za EMV v prostoru med ploščama mora veljati naslednja omejitev:

$$k_j = \frac{n_j \pi}{x_j}; j = 1,2,3$$

Tu privzamemo, da sta prečni dimenziji plošče neskončni in je gostota možnih stanj valovnega vektorja v teh dveh dimenzijah neskončna, za na plošči normalno smer (z-os) pa velja:

$$k_3 = \frac{n\pi}{d}$$

V ravnini $k_x k_y$ je gostota stanj enaka $\frac{S}{\pi^3}$ in zapišemo lahko:

$$W_P' = \frac{1}{S} \sum_{k_x k_y} \frac{1}{2} \hbar\omega \to \frac{1}{2} \hbar c \int_{k_x} \int_{k_y} \frac{1}{(2\pi)^2} \sqrt{k_x^2 + k_y^2}\, dk_x dk_y$$

Celotno energijo EMV prostora med ploščama (na površinske enote plošče) lahko tako zapišemo v obliki:

$$W_P = 2\cdot\hbar c\left[\frac{1}{2}\sum_{n=1}^{\infty}\int_{k_x}\int_{k_y}\frac{1}{(2\pi)^2}\sqrt{k_x^2+k_y^2+\left(\frac{n\pi}{d}\right)^2}dk_x dk_y\right]$$, kjer faktor 2 predstavlja dve možni polarizaciji nastalih EMV.

V naslednjem koraku izrazimo valovni vektor na površini plošče v polarnih koordinatah (namesto $k^2 = k_x^2 + k_y^2$ vpeljemo $k^2 = k_\phi^2 . \cos^2\phi$. Sedaj lahko zapišemo:

$$W_P = 2\cdot\hbar c\left\{\frac{1}{2}\sum_{n=1}^{\infty}\left[\int_{k_\phi}\int_{\phi}\frac{k_\phi}{(2\pi)^2}\sqrt{k_\phi^2+\left(\frac{n\pi}{d}\right)^2}dk_\phi d\phi\right]\right\} = 2\cdot\hbar c\left\{\frac{1}{2}\sum_{n=1}^{\infty}\left[\int_0^\infty\frac{k_\phi}{2\pi}\sqrt{k_\phi^2+\left(\frac{n\pi}{d}\right)^2}dk_\phi\right]\right\}$$

Z uvedbo nove spremenljivke $u = k_\phi^2 + \left(\frac{n\pi}{d}\right)^2 ; du = 2k_\phi dk_\phi$ lahko gornji integral zapišemo kot:

$$W_P = \frac{1}{2\pi}\hbar c\left\{\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{2}\int_{\left(\frac{n\pi}{d}\right)^2}^{\infty}\sqrt{u}\,du\right\} = \frac{1}{6\pi}\hbar c\left\{\lim_{U\to\infty}\sum_{n=1}^{\infty}\left[U^{\frac{3}{2}}-\left(\frac{n\pi}{d}\right)^3\right]\right\} = \frac{1}{6\pi}\hbar c\left\{\lim_{U,N\to\infty}\left[U^{\frac{3}{2}}N-\sum_{n=1}^{N}\left(\frac{n\pi}{d}\right)^3\right]\right\}$$

Vpeljimo še $\left(\frac{d}{\pi}\right)^3 U^{\frac{3}{2}}N = \frac{1}{4}X^4 = \int_0^X y^3 dy$ in upoštevajmo, da gresta tako U kot $N\to\infty$:

$$W_P = \left(\frac{\pi^2\hbar c}{6d^3}\right)\left(\int_0^\infty y^3 dy - \sum_{n=1}^{\infty} n^3\right)$$

Ta izraz je rešljiv s pomočjo Euler-Maclurianove formule:

$$\sum_{n=1}^{\infty} f(n) - \int_0^\infty f(n)\,dn = \frac{-1}{2}f(0) + \frac{-1}{6\times 2!}f'(0) + \frac{-1}{30\times 4!}f'''(0) + \ldots (A-1)$$

In da rezultat:

$$W_P = -\left(\frac{\pi^2\hbar c}{720 d^3}\right)$$

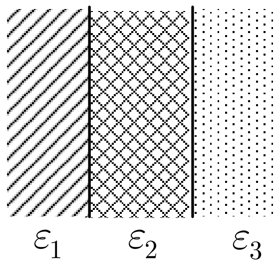
Iz tega lahko dobimo silo med ploščama kot :

$$F_P = -\frac{dW_P}{dz} = -\frac{\pi^2\hbar c}{240 d^4}$$

Ta zanimivi rezultat lahko komentiramo kot težnjo narave k zmanjševanju omejenih površin. Fluktuacije EMV v praznem prostoru »ne marajo« robnih pogojev – ali, z drugimi besedami, prostor bi »želel« biti neomejen!

DODATEK II:
Casimirjev pojav v dielektrikih

Podobno kot v praznem prostoru morajo eksistirati oscilirajoča polja tudi v snoveh. Enačbe za ta primer so precej težje, pot do rešitev seveda tudi.
Leta 1961 je skupina ruskih znanstvenikov (Lifshitz[xii] et. al.,) ta problem rešila. Obravnavali so troplastni sistem z različnimi dielektriki.



Pomembna razlika je v tem, da fluktuacije polja, ki se po načelu nedoločenosti pojavljajo v prostoru, izpolnjenem s snovjo, interagirajo s snovjo. Na molekule imajo določena izmenična polja velik, resonanten vpliv, polja določenih frekvenc pa snovi v prostoru praktično ne vidijo (običajno gre tu za visoke frekvence). Pojav je v principu podoben, kot pri Casimirjevi sili, le da so robni pogoji pri reševanju Maxwellovih enačb za ta primer bistveno drugačni in do rešitev se je ustrezno teže dokopati. No, trojici Lifšic, Djaložinski in Pitajevski (v nadaljevanju »DLP«) je to pred slabe pol stoletja uspelo.
V njihovi matematični rešitvi problema je mogoče opaziti tudi razliko med »polnim omočenjem površine« (ko se začetno taljenje tanke plasti celotnega površja nadaljuje tudi proti sredici kristala) in »delnim omočenjem površine« (včasih lahko nekateri vplivi, kot je efekt retardiranega potenciala, zavrejo postopek stalitve površine na določeni površini oz. debelini).

Osnovna izhodišča DLP teorije so:
1. Snov obravnavamo v okviru fizike kontinuumov. Interakcijo med plastmi snovi opišemo z različnimi dielektričnostmi (razlika v ε ; tipična razporeditev je naslednja: snov 1 – spodnji (trdni) substrat, snov 3 – kapljevinska faza in snov 2 – zgornji (para) substrat.)

$\varepsilon_s\ (\omega)$	»Zgornji« substrat - običajno para ali zrak
$\varepsilon_w\ (\omega)$	Vmesna tanka plast – staljeni led
$\varepsilon_i\ (\omega)$	»Spodnji« substrat - običajno led

2. Elektro-magnetne fluktuacije v polarizabilnih snoveh povzročajo van der Waalsove medmolekulske sile »dolgega« dosega.

Po teoriji DLP določimo interakcijo med površinami kot funkcijo frekvenčno odvisne dielektričnosti posameznih plasti. Z integriranjem prispevkov k van der Waalsovim interakcijam pri različnih frekvencah dobimo izraz za prosto energijo:

$$F_{vdW}\left(d\right)=\frac{kT}{8\pi d^2}\sum_{n=0}^{\infty}\int_{r_n}^{\infty}dx\,x\left(\ln\left[1-\frac{x-x_\mathrm{i}}{x+x_\mathrm{i}}\,\frac{x-x_\mathrm{s}}{x+x_\mathrm{s}}\,e^{-x}\right]+\ln\left[1-\frac{\varepsilon_\mathrm{s}x-\varepsilon_\mathrm{w}x_\mathrm{s}}{\varepsilon_\mathrm{s}x+\varepsilon_\mathrm{w}x_\mathrm{s}}\,\frac{\varepsilon_\mathrm{i}x-\varepsilon_\mathrm{w}x_\mathrm{s}}{\varepsilon_\mathrm{i}x+\varepsilon_\mathrm{w}x_\mathrm{s}}\,e^{-x}\right]\right),$$

Kjer velja:

$$x_s=\sqrt{\left[x^2-r_n^2\left(1-\frac{\varepsilon_\mathrm{s}}{\varepsilon_\mathrm{w}}\right)^2\right]};$$

Dielektričnosti (ε_w in ε_s) ocenimo pri vrsti imaginarnih frekvenc $i\xi_n=i\left(2\pi kT/\hbar\right)n$. Spodnja integracijska meja je $r_n=2d\sqrt{\varepsilon_\mathrm{w}}\xi_n/c$.

Zgornja enačba je videti zelo kompleksna. Malo bolj pregleden je približek:

$$F_{vdW}(d) \approx \frac{kT}{8\pi d^2}\sum_{n=0}^{\infty}\left(\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_w}{\varepsilon_i + \varepsilon_w}\right)\left(\frac{\varepsilon_w - \varepsilon_s}{\varepsilon_w + \varepsilon_s}\right)(1 + r_n)e^{-r_n}$$

Ali še preprosteje, če privzamemo da je dielektričnost plinskega substrata nad filmom staljenega ledu enaka $\varepsilon_s = 1$:

$$F_{vdW}(d) \approx \frac{kT}{8\pi d^2}\sum_{n=0}^{\infty}\left(\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_w}{\varepsilon_i + \varepsilon_w}\right)\left(\frac{\varepsilon_w - 1}{\varepsilon_w + 1}\right)(1 + r_n)e^{-r_n}$$

V tem približku je videti naslednje:

1. Člen e^{-r_n} deluje kot visokofrekvenčni filter, v vsoti so členi z ekstremno visokimi frekvencami nepomembni.
2. Dielektričnost vode je večja od ena, zato je prispevek $\varepsilon_w - 1$ vedno pozitiven člen.
3. Vrednost funkcije $F_{vdW}(d)$ je odvisna od člena $\varepsilon_i - \varepsilon_w$. Če je ta prispevek pozitiven (pri vseh imaginarnih frekvencah), funkcija vseskozi monotono narašča. Film staljenega ledu v teh primerih ne nastane. Če pa je člen $\varepsilon_i - \varepsilon_w$ pri vseh frekvencah negativen, se led v celoti stali.
4. Zanimive stvari se lahko dogajajo, če ima člen $\varepsilon_i - \varepsilon_w$ med seštevanjem različne predznake.

Meritve in numerični izračuni dielektričnosti vode in ledu pri različnih frekvencah kažejo (glej sliko!), da obstaja območje, ko sta velikosti dielektričnosti vode in ledu zdaj večji, zdaj manjši. V tem primeru se lahko zgodi, da ima funkcija $F_{vdW}(d)$ minimum pri določeni debelini filma.

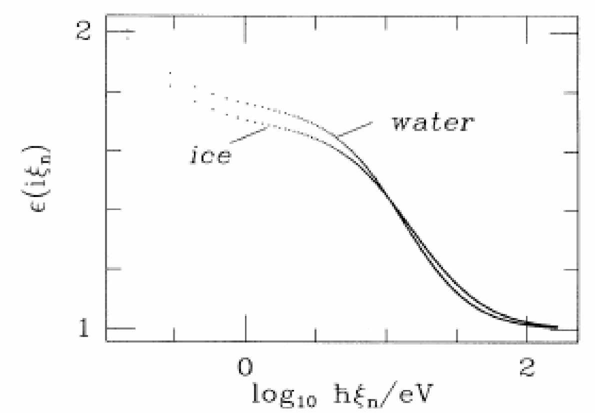


FIG. 1. Fits of the dielectric functions of water and of ice, evaluated at the discrete imaginary frequencies $i\xi_n$ used in Eq. (1). For the case of ice, the fits using data of Refs. 12 and 13 are indistinguishable on this scale.

Računalniški modeli kažejo, da je za sistem voda-led ta minimum proste energije pri nekako debelini $d_0 \approx 2,0 - 3,5$ nm (glej sliko 2). Napovedi so različne zaradi različnih podatkov o dielektričnosti vode in ledu ter nekoliko različnih numeričnih modelov za izračun dielektričnosti v območjih, kjer ni izmerjena.

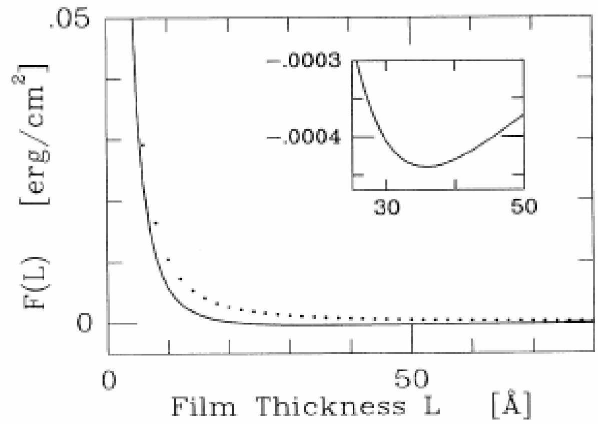


FIG. 2. The contribution $F(L)$ to the surface Helmholtz free energy per unit area as a function of film thickness L. The dotted line shows the result without retardation, and the solid line with retardation. Axes on the inset have the same units as those on the main graph.

Zaključek:

Voda je izjemno pomembna snov. Je »tvorilka« življenja, kot ga poznamo na Zemlji. Zdi se, da je znanost povedala o vodi vse, kar je mogoče povedati. No, to v grobem najbrž drži. Iskanje pojasnil za nekatere na videz drobne detajle (kot je na prvi pogled problem spolzkosti ledu) v zvezi z vodo pa nas hitro odpelje v dokaj vznemirljive in neklasične niše fizikalnega prostora. Kar ozrite se na pot, ki smo jo med člankom prepotovali – od ugotovitev tipa »osel gre le enkrat na led«, preko fluktuacij elektromagnetnega polja v praznem prostoru, do zapletene matematike in meritev z najnovejšo tehnologijo.

Feynman je nekoč zbrani publiki fizikalno pojasnjeval, da je »vesolje v čaši vina«. No, danes vem, da ga je (vsaj zame) čisto dovolj tudi v kapljici vode.

Literatura:

[i] »Friction on Snow and Ice «, Bowden, F.P., Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences Volume 217, Issue 1131, pp. 462-478
[ii] »Sliding Temperatures of Ice Skates «, Colbeck et al., Am. J.Phys. **65** No 6, (Jun 1997), L 488-492
[iii] »Sliding Friction - Physical Principles and Applications«, Perrson, B.N.J., (Nano-science and Technology), Springer,1998
[iv] »Why is Ice Slippery?«, Rosenberg, R., Physics Today **58** No 12, (Dec. 2005), 50-55
[v] »Surface Melting«, Dash, J.G., Contemp. Phys. **30** No 89, (1989)
[vi] »Surface Transport in Premelted Films with Application to Grain-Boundary Grooving«, Style, R.W. and Worster, M.G. PRL **95** No 17, (Oct. 2005), 176102 (4)
[vii] »Nanomedicine, Volume 1: Basic Capabilities«, Freitas, R.A; http://www.nanomedicine.com/NMI/3.5.1.htm
[viii] »The premelting of ice with photoelectron spectroscopy«, Bluhm et al., J.Phys.:Condensed Matter **14** No 8, (26 Feb 2002), L 227-233
[ix] »Ice Premelting during Differential Scanning Calorimetry«, Wilson, P.W., Arthur, J.W., Haymet, A.D.J,: Biophysical Journal Vol.**77**, (Nov. 1999), 2850-2855
[x] »Capilary Condensation in Atomic Scale Friction: How Water Acts Like Glue«, Jinesh, K.B.; Frenken, J.W.M, : Phys.Rev.Lett. Vol.**96**, (Apr. 2006), 166103
[xi] »A Simply Regularized Derivation of the Casimir Force«, Razimi, H.;: EJTP **3**, No.:13(2006) 121-126
[xii]Dzyaloshinskii, I.E.; Lifshitz, E.M.; Pitaevskii, L.P.; : »Theoretical Physics and Astrophysics (in russian) (Nauka, Moskow 1981)« p. 350;