

УДК :536.421.1;539.211;538.913

КОГДА ПРОИСХОДИТ ПОГЛОЩЕНИЕ СКРЫТОЙ ТЕПЛОТЫ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ ЛЬДА С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ПОЗИТРОННОЙ АННИГИЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ?

© 2026 г. И. С. Степанов^а, *, Л. И. Будаева^а, С. В. Степанов^а

^аНИИ “Курчатовский институт” – ККТЭФ, Москва, 123182 Россия

*E-mail: stepanov@itep.ru

Поступила в редакцию 11.04.2025 г.

После доработки 11.04.2025 г.

Принята к публикации 30.04.2025 г.

Проведены измерения временных аннигиляционных спектров во льду и в воде. Показано, что накопление структурных дефектов в твердой фазе, во льду, связанное с поглощением скрытой теплоты плавления, начинается только при небольшом перегреве ($+0.1...+0.4^{\circ}\text{C}$) поверхности льда над точкой фазового перехода. Это хорошо видно по характеру изменения параметров временных аннигиляционных спектров: при отрицательных температурах вариация параметров практически отсутствует, а при превышении 0°C изменения сразу заметны.

Ключевые слова: плавление, лед, аннигиляция позитронов, скрытая теплота плавления

DOI: 10.56304/S2079562926010446

1. ВВЕДЕНИЕ

Вода — важнейшее вещество на Земле, которое обеспечивает наше существование на этой планете. Она обладает уникальными физико-химическими свойствами, которые привели к возникновению и воспроизводству жизни на Земле. Она вовлечена практически во все биологические, геологические и химические процессы, протекающие в окружающей среде. Вода покрывает более 70% поверхности земного шара, обеспечивает образование облаков и, тем самым, определяет альбедо нашей планеты и ее энергетический баланс. Являясь природным накопителем тепла, вода стабилизирует температуру на Земле. Как универсальный растворитель она влияет на вязкость земной коры, участвует в разрушении горных пород (эрозии), а также присутствует во многих технологических процессах, включая биомедицинские приложения [1].

Некоторые наблюдаемые физические свойства воды зачастую противоречат нашей интуиции. Наиболее впечатляющим из них является то, что замороженная вода (лед) плавает на поверхности жидкой воды, т.е. твердая фаза оказывается легче жидкой. Несмотря на кажущуюся простоту процесса замораживания/плавления, механизмы возникновения/разрушения молекулярного порядка в ходе этих фазовых превращений продолжают интенсивно изучаться, в частности, с использованием методов компьютерного модели-

рования [2, 3]. Однако, к результатам этих работ приходится относиться с осторожностью. Дело в том, что объем расчетной ячейки, используемой при моделировании, содержит в лучшем случае около десяти тысяч молекул. Этого явно недостаточно для адекватного воспроизведения картины зернограничного плавления, учета возникновения микротрещин, дислокаций, полей деформаций и других макроскопических структурных дефектов. С другой стороны, на начальном этапе плавления, называемом предплавлением, разрушение кристаллической решетки происходит, прежде всего, по границам зерен, в областях с большей концентрацией дефектов, там, где упругие напряжения достигают максимальных значений и т.д. [4].

Общепризнанно, что аномальные свойства воды связаны с наличием в ней сильного межмолекулярного взаимодействия, которое обеспечивается динамикой водородных связей. Сетка этих связей приводит к возникновению ближнего порядка в расположении молекул, к их кластеризации [1]. Еще в 1892 г. Вильгельм Рентген предположил, что вода на самом деле является “двухфазной” жидкостью, т.е. смесью, состоящей из двух молекулярных структур, имеющих значительную разницу в плотности (несколько десятых г/см^3). Комплексное исследование [5] структуры жидкой воды подтверждает, что большинство молекул находятся в форме колец или цепей и образуют структуру взаимопроникающих водородных связей с повышенной молекулярной плотностью

(HDL = High Density Liquid), а небольшая доля молекул (15–20% в зависимости от температуры) находится в тетраэдрическом окружении и образуют структуру с более низкой плотностью (LDL = Low Density Liquid). Этот подход позволяет объяснить как аномальное поведение плотности, так и необычно высокую теплоемкость воды. Конечно эта гипотеза подтверждается экспериментальным обнаружением фазового перехода первого рода между двумя типами аморфного льда: льдом низкой плотности, $0,94 \text{ г/см}^3$, и льдом высокой плотности, $1,31 \text{ г/см}^3$, при давлении около 10 кбар и при температуре жидкого азота [6].

Поиск фазового перехода $\text{HDL} \leftrightarrow \text{LDL}$ в жидкой воде (его также называют Liquid–Liquid Transition, LLT) является в настоящее время предметом активных исследований. Ожидается, что этот переход может иметь место при сильном переохлаждении, поэтому его экспериментальному обнаружению мешает быстрый процесс кристаллизации воды. Тем не менее, оказывается, что кристаллизацию можно затормозить, если исследовать так называемые “некристаллизующиеся” жидкости, например, смеси вода–глицерин (интерес к ним связан также с их криопротекторными свойствами в отношении живых клеток) [7]. Помимо этого, LLT переход удалось обнаружить и в других молекулярных средах, например, в водных растворах трифторацетата гидразина [8].

Еще одним способом изучения фазовых превращений в переохлажденной воде является использование наноконфайнмента. Известно, что вода, заключенная в поры нанометрового размера, не замерзает при 0°C . Взаимодействие молекул воды со “стенкой” позволяет сохранить структуру жидкой воды при гораздо более низких температурах. Оказывается, что позитронная аннигиляционная спектроскопия (ПАС), в частности, наблюдение за атомом позитрония (Ps) оказывается в данном случае (в нанопористых средах и при низких температурах, 100–300 K) весьма информативным [9]. Отметим, что помимо общефизического интереса, изучение подобных пористых систем, позволяющих “законсервировать” жидкую фазу при пониженных температурах, открывает путь к созданию новых материалов (антиобледенителей), предотвращающих обмерзание различных рабочих поверхностей.

В дальнейшем мы планируем провести исследования накопления дефектов в области фазового перехода типа плавление–кристаллизация в отмеченных выше системах (вода–глицерин), характеризующихся размытой областью фазового перехода, претерпевающих замедленное превращение из жидкого состояния в стеклообразное (витрификация). В настоящей работе в качестве первого шага мы исследуем методом позитронной аннигиляционной временной спектроско-

пии (PALS – positron annihilation lifetime spectroscopy) накопление структурных дефектов в чистом льду в области температур как ниже точки плавления, так и при его небольших перегревах, т.е. непосредственно в процессе таяния льда. Забегая вперед, отметим, что интенсивный процесс образования дефектов в твердой фазе начинается только при наличии небольшого перегрева поверхности льда. В этих неравновесных условиях в лед непрерывно поступает поток тепла, который поглощается кристаллической решеткой в виде скрытой теплоты плавления, и эта энергия расходуется на образование структурных дефектов и разрушение решетки [4].

2. ПАС И ИССЛЕДОВАНИЯ ЛЬДА

Суть позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС) состоит в имплантации в изучаемый образец позитронов, полученных, как правило, в результате радиоактивного β^+ -распада какого-либо изотопа. Позитрон влетает в изучаемую среду, замедляется, термализуется и перед тем как проаннигилировать с одним из электронов среды, может успеть локализоваться в каком-либо структурном дефекте (вакансионного типа), присутствующем в веществе. Отсутствие в моновакансии положительного заряда в виде ядра атома делает ее подходящей для локализации в ней позитрона. Дефекты такого типа являются для позитронов центрами захвата (потенциальными ямами). Более того, вследствие пониженной величины электронной плотности, в таких дефектах позитроны живут дольше, нежели в “бездефектном” объеме, что легко зарегистрировать с помощью PALS [10].

О моменте рождения позитрона нам сообщает “стартовый” фотон, испускаемый возбужденным ядром сразу после β^+ -распада исходного изотопа, а приход второго фотона (одного из двух аннигиляционных) говорит о том, что данный позитрон уже проаннигилировал и больше не существует. Пара гамма-детекторов позитронного спектрометра регистрирует моменты времени прихода этих фотонов, откуда затем и определяется время жизни позитрона.

Поскольку в проводящих средах (металлах, сплавах) атом Ps вообще не образуется, то в таких веществах рассматривается только поведение “свободного” позитрона, его захват структурными дефектами и последующая аннигиляция. В молекулярных средах появляется новый зонд структуры – атом позитрония [11, 12]. Он представляет собой связанное состояние электрона и позитрона (“легкий” изотоп атома водорода). В веществе атом Ps может присутствовать в двух спиновых состояниях: парасостоянии, p-Ps, ко-

гда суммарный спин e^+ и e^- равен 0, и ортосостоянии, o -Ps, спин которого равен $1 \cdot \hbar$. Правила отбора по спину и четности запрещают двухквантовую аннигиляцию ортопозитрония, поэтому вероятность аннигиляции позитрона со “своим” электроном оказывается крайне мала. Позитрон вынужден искать в качестве партнера для аннигиляции электрон, принадлежащий какой-либо ближайшей молекуле, с направлением спина противоположным позитрону. Такой процесс называется pick-off аннигиляцией. В результате время жизни o -Ps в среде заметно сокращается и оказывается чувствительным к наличию в ней элементов свободного объема.

В твердых аморфных средах (в полимерах) и жидкостях образование Ps и его последующие химические реакции, включая аннигиляцию, могут быть описаны с использованием модели e^+ блоба [13] или шпоровой модели [14]. В их основе лежат уравнения неомогенной химической кинетики, а также простейшая форма “пузырьковой” модели. Последняя позволяет пересчитывать времена жизни o -Ps на размер пор (свободного объема), в которых локализован o -Ps [15].

В отличие от аморфных сред, в бездефектных периодических кристаллических структурах (в том числе в кристаллах льда или в ионных кристаллах) поведение Ps приобретает свою специфику. Дело в том, что атом Ps, находящийся в периодическом потенциале в делокализованном состоянии, описывается с помощью функций Блоха [11]. При этом угловой аннигиляционный спектр содержит несколько пиков: узкая ($\text{FWHM} \approx 0.7$ мрад) центральная компонента, обусловленная двухфотонной аннигиляцией парепозитрония, и так называемые блоховские сателлиты, отвечающие вкладом в волновую функцию Ps от волновых векторов обратной решетки [16, 17]. Помимо этого при повышении температуры льда в угловом спектре появляется “промежуточная” компонента ($\text{FWHM} = 3.9$ мрад), которая соответствует аннигиляции атомов парепозитрония, локализованных в вакансиях льда, концентрация которых экспоненциально нарастает с температурой. Еще одна (широкая, ≈ 10 мрад) компонента спектра соответствует аннигиляции “свободных” e^+ , а также pick-off аннигиляции o -Ps [16]. Отметим, что лед является единственным молекулярным кристаллом, в котором удалось наблюдать атом Ps в состоянии, описываемом блоховской волной.

Времена жизни позитронов во льду и в переохлажденной воде при нормальном давлении измерялись в [18, 19]. При повышении температуры льда от 20–170 К время жизни ортопозитрониевой (долгоживущей) компоненты плавно возрастает от 0.65 до 0.7 нс, а при приближении темпе-

ратуры к точке плавления оно увеличивалось до 1 нс. Эта компонента связывалась с локализацией Ps в моновакансиях льда.

Интересные результаты были получены при исследовании льда после его гамма-облучения [20, 21]. Особенности спектров облученного льда связаны с появлением ОН-радикалов. Они перехватывают трековые электроны, образовавшиеся вследствие ионизационного торможения быстрого позитрона. Затем ОН-радикалы могут переходить в межузельные положения решетки льда, а на их месте образуются моновакансии льда (в некотором смысле радиационного происхождения). Они служат центрами захвата атомов Ps. Время жизни o -Ps в них оказалось равным 1.2 нс (2.3 нс — в дивакансиях льда). При этом даже при низких температурах ОН-радикалы оказываются весьма подвижными, что приводит к их рекомбинации и исчезновению с течением времени. Моноакансии также оказываются подвижными и поэтому либо уходят на стоки, либо образуют вакансионные кластеры, которые при повышении температуры также “испаряются”.

3. ИЗМЕРЕНИЕ ВРЕМЕННЫХ ПОЗИТРОННЫХ АННИГИЛЯЦИОННЫХ СПЕКТРОВ ВО ЛЬДУ И ВОДЕ

Для измерений временных аннигиляционных спектров использовался позитронный спектрометр, собранный на двух “быстрых” ФЭУ (ХР2020q и НЗ378-50) со сцинтилляторами BaF_2 . γ -детекторы регистрируют прилет фотонов, сопровождающих рождение и аннигиляцию позитронов (или “старт-стоп” совпадения), их анодные сигналы поступают на дифференциальные дискриминаторы постоянной доли ORTEC-583b, затем на время-амплитудный преобразователь и далее в многоканальный анализатор, которой осуществляет накопление аннигиляционных спектров. Ширина функции временного разрешения составляла $\text{FWHM} = 290$ пс, а скорость накопления спектров ≈ 40 cps. Малая скорость счета связана с тем, что ледяные цилиндры размещались внутри медного змеевика термостата, а снаружи змеевик был теплоизолирован от прямого контакта с воздухом слоем пенополиуритана. Все это увеличивало расстояние от источника e^+ до детекторов, что и снижало скорость набора статистики, рис. 1.

Ледяные цилиндры диаметром 24–25 мм и высотой 35 мм изготавливались путем замораживания бидистиллированной воды (проводимость 2–4 мкСм/см) в цилиндрических пластиковых и алюминиевых формах в морозильном отделении холодильника при $T = -11 \dots -10^\circ\text{C}$. Ледяные цилиндры загружались вертикально в змеевик термостата. Змеевик был изготовлен из 8 мм медной трубки. Его внутренний диаметр составлял 28 мм,

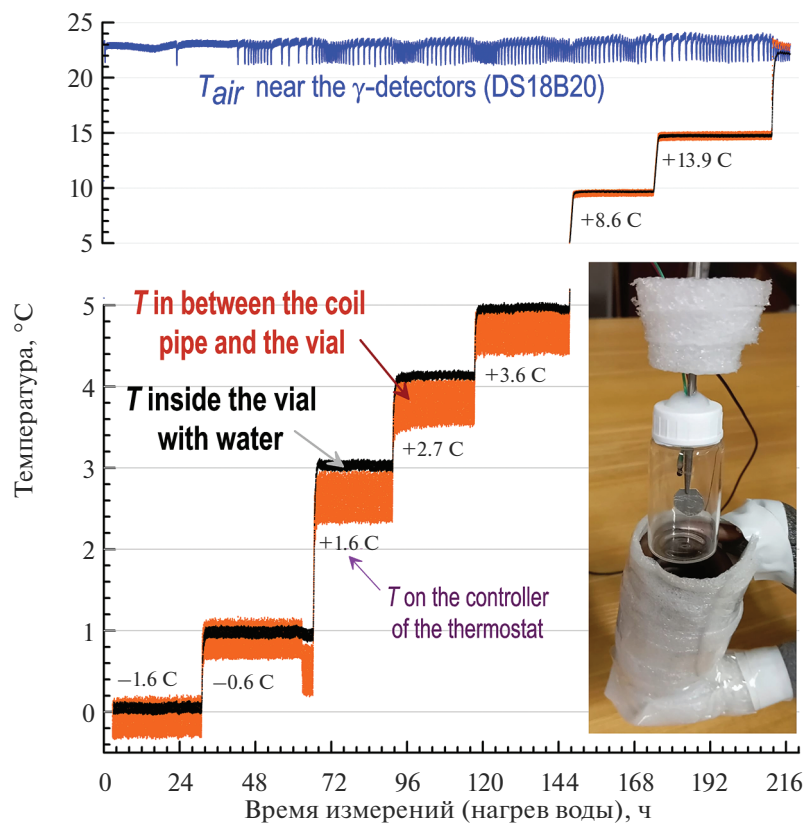
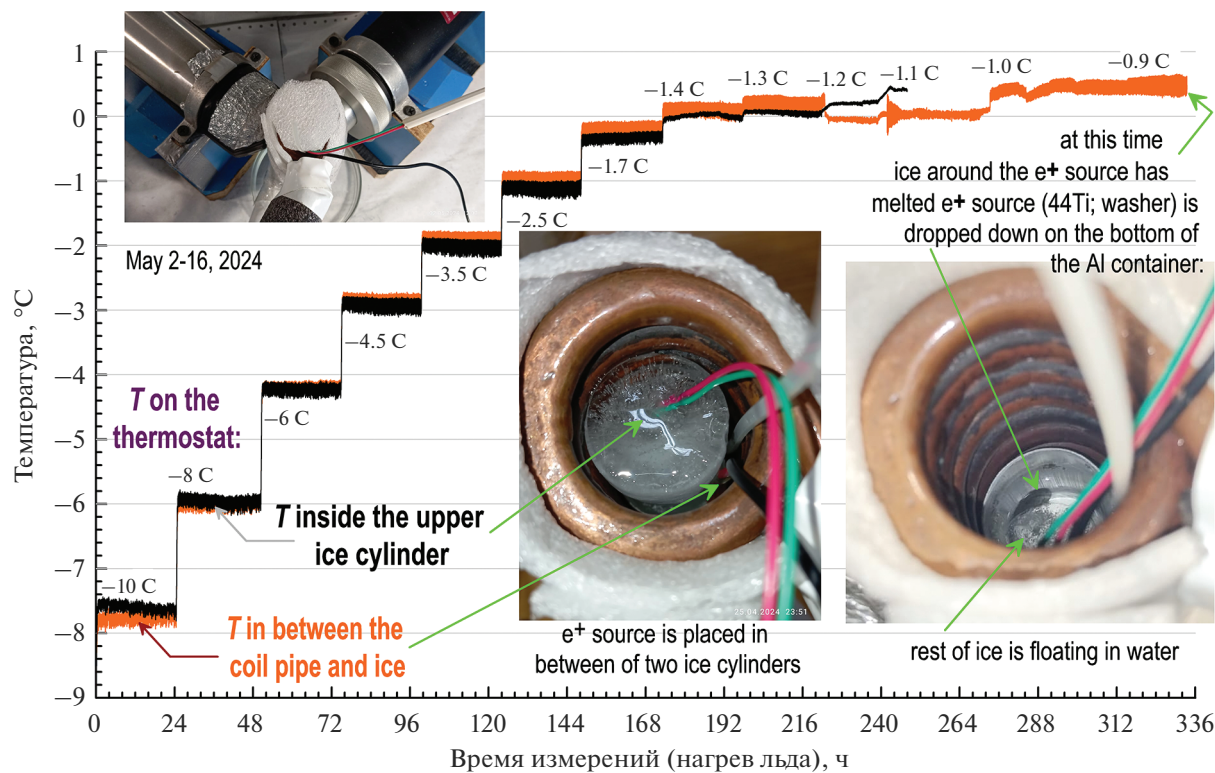


Рис. 1. Сверху – температура внутри ледяного цилиндра (черная линия) и температура между цилиндром и змеевиком (оранжевая линия), оба цилиндра размещены вертикально друг над другом внутри змеевика термостата. Снизу – температура воды внутри флакона, где находился источник позитронов (черная линия), и температура между флаконом и змеевиком (оранжевая линия) в течение измерения временных аннигиляционных спектров. В конце эксперимента лед, окружающий источник позитронов, растаял, и e⁺ источник упал на дно алюминиевого контейнера.

а внешний — 44 мм. В змеевике можно варьировать температуру в интервале от -10 до $+25^{\circ}\text{C}$. Внутрь нижнего цилиндра вмораживался термистор, 10 кОм, а второй термистор, запечатанный в тонкую каптоновую пленку, размещался в зазоре между змеевиком и верхним ледяным цилиндром. Все термодатчики были заранее откалиброваны с использованием термостата Lauda Eco Gold в интервале температур $-7...+20^{\circ}\text{C}$. Показания термодатчиков непрерывно передавались на Arduino Uno и далее через USB-порт в память компьютера.

Для измерения временных аннигиляционных спектров между ледяными цилиндрами помещался источник позитронов (изотоп ^{44}Ti активностью 7 МБк, представляющий собой титановый диск/шайбу толщиной 0.2 мм). Изотоп ^{44}Ti присутствовал в форме диоксида и гидроксида титана. Боковые “окна” источника, через которые быстрые позитроны вылетают наружу, выполнены из титановой фольги толщиной 10 мкм. Оценка вклада аннигиляции позитронов в материале источника (12%) производилась в независимых измерениях реперных образцов (монокристаллического кремния и отожженного алюминия). Было получено, что вклад источника разумно аппроксимируется двумя временными компонентами: 89%, 0.24 нс и 11%, 1.25 нс.

Измерения временных аннигиляционных спектров начинались после достижения очередной необходимой температуры льда (согласно показаниям двух термисторов, черная и оранжевая линии на рис. 1) и продолжалось более суток. При этом суммарное число “старт-стоп” совпадений в каждом спектре составляло не менее 3–4 млн. Всего в термодинамически равновесных условиях в интервале температур $-7.6...-0.4^{\circ}\text{C}$ во льду было измерено 7 спектров. Затем при $T = 0^{\circ}\text{C}$ спектры записывались каждые 2 ч в течение трех суток, рис. 2. Далее температура поверхности льда была увеличена до $+0.1$, а через сутки — до $+0.4^{\circ}\text{C}$. После 40 ч измерений весь лед растаял, и источник e^{+} погрузился на дно алюминиевого контейнера.

На следующий день были начаты измерения временных спектров в воде в интервале температур от 0°C до комнатной, рис. 2 (слева). Пузырек с водой помещался в тот же змеевик термостата, где находились ледяные цилиндры. Температура контролировалась термистором, помещенным внутри пузырька, а также термистором, расположенным между змеевиком и пузырьком. Измерения спектров при каждой температуре продолжались чуть более суток.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Временные аннигиляционные спектры во льду хорошо фитируются посредством их разложения на две убывающие во времени экспоненты. На рис. 2 слева показаны соответствующие интенсивности и времена жизни этих двух экспонент в зависимости от температуры льда. Правее приведены результаты продолжения измерений, но здесь данные показаны уже в зависимости от времени измерений. При этом температура поверхности ледяных цилиндров указана непосредственно на графике. Долгоживущая компонента (I_2 , τ_2) ассоциируется с pick-off аннигиляцией ортопозитрония, локализованного в вакансиях или на границах зерен/дендритов. Короткоживущая компонента описывает аннигиляцию “свободных” позитронов, а также внутреннюю аннигиляцию атомов парапозитрония.

Спектры в жидкой воде раскладывались на три экспоненты (p-Ps, free- e^{+} и o-Ps). При деконволюции спектров время жизни короткоживущей (парапозитрониевой) компоненты фиксировалось на значении 160 пс в соответствии с результатами измерения R-параметра во внешнем магнитном поле [22].

Глядя на температурную вариацию параметров спектров льда при отрицательных температурах (от -7.6 до -0.35°C), можно заметить слабое увеличение времени жизни, τ_2 , долгоживущей компоненты. Вероятно, это связано с разрыхлением аморфных областей льда, т.е. областей между ветвями его дендритного скелета. Именно в этих областях (с большей долей свободного объема) локализуется атом позитрония. Наше представление о замораживании воды в настоящих экспериментах сводится к тому, что в ходе замораживания сначала образуется дендритный скелет, а потом затвердевает “аморфная” вода между ветвями дендрита. В процессе плавления все происходит в обратном порядке: сначала плавится “междендритная” вода, а затем обламываются ветви дендритного скелета. Эти маленькие кусочки льда некоторое время находятся в свежеразмороженной воде. Соответствующее поведение временных позитронных аннигиляционных спектров было отмечено в экспериментах с талой водой [23].

По прошествии 170 ч от начала измерений была достигнута температура 0°C . При этой температуре спектры измерялись непрерывно в течение трех суток. Вариации параметров спектров замечено не было. Это выглядит естественно, так как вся система находится в равновесии при постоянной температуре, тепловые потоки отсутствуют, в объем льда энергия не закачивается, поэтому и плавление не начинается. Очевидно, что в таком состоянии система может находиться бесконечно долго.

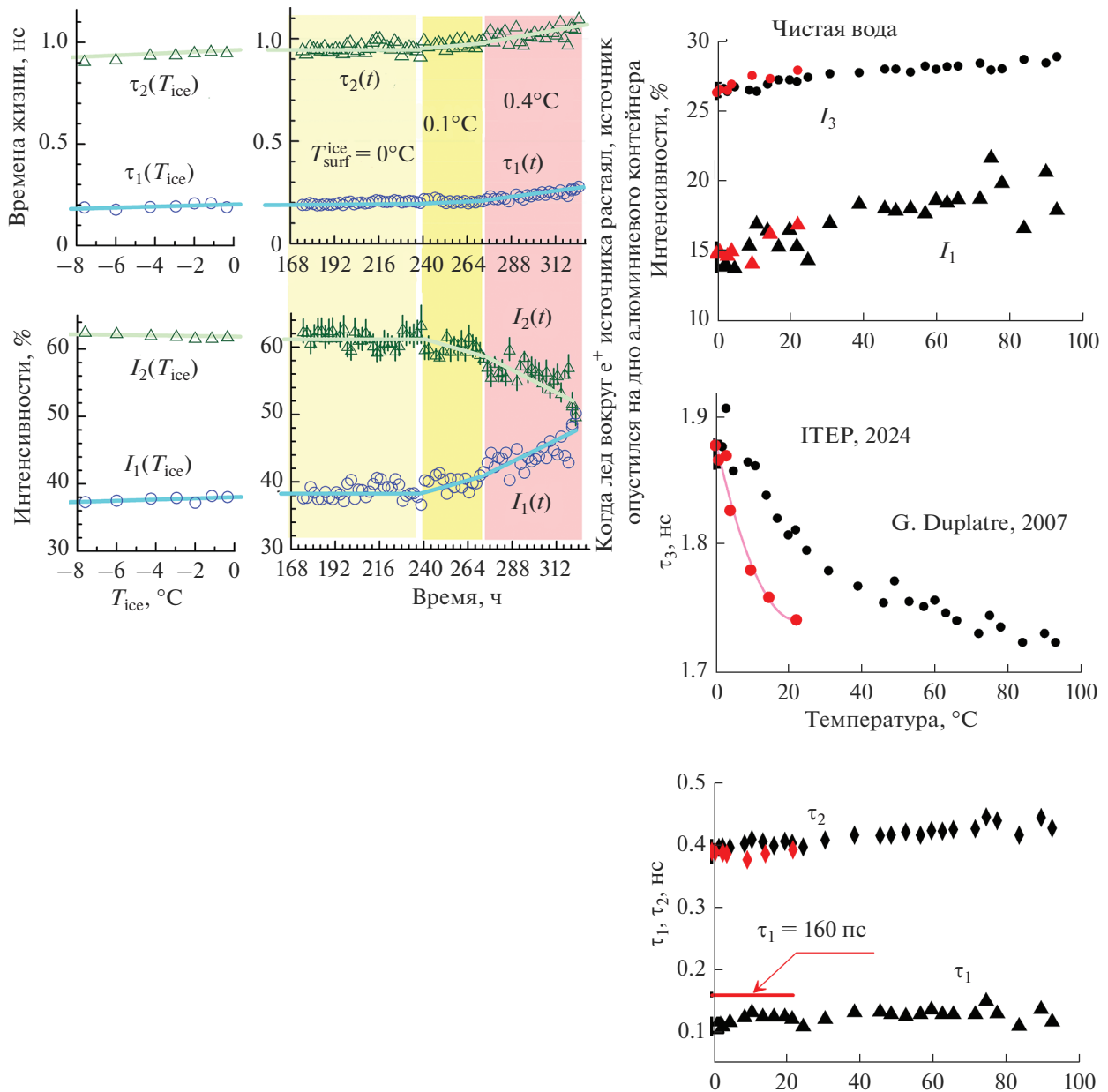


Рис. 2. Параметры разложения временных аннигиляционных спектров: во льду — слева, справа — трехэкспоненциальное разложение спектров в воде; красные точки — интенсивности и времена жизни, полученные в данной работе, черные точки заимствованы из [22].

Далее температура была увеличена на 0.1 градуса, плавление началось, но оно происходило медленно. Тем не менее во льду начался процесс дефектообразования. Можно предполагать, что концентрация дефектов увеличивалась более или менее равномерно по объему ледяных цилиндров. Накопление дефектов снижает подвижность как термализованного позитрона, так и трековых электронов. Поэтому вероятность I_2 образования о-Ps уменьшается, а доля аннигиляций позитронов в “свободном” состоянии растет. Чтобы несколько ускорить процесс дефектообразования/плавления,

после 40 ч измерений величина перегрева поверхности льда была увеличена до 0.4°C . Процесс пошел быстрее, что четко видно по параметрам аннигиляционных спектров.

Отсюда (рис. 2) мы делаем следующий вывод: интенсивный процесс дефектообразования (и, соответственно, плавления), связанный с поглощением скрытой теплоты фазового перехода, начинается только при превышении температуры поверхности льда над точкой фазового перехода. Это хорошо видно по характеру изменения параметров аннигиляционных спектров: ниже 0°C ва-

риация параметров отсутствует, а выше 0°C — изменения сразу видны.

Этот вывод расходится с утверждениями ряда работ о том, что поглощение теплоты плавления кристаллической решеткой происходит ниже точки плавления и что образование перегрева в случае фазовых переходов первого рода невозможно. Результаты ПАС экспериментов говорят, что это не так. Основная доля скрытой теплоты плавления закачивается в решетку при наличии некоторого перегрева ее поверхности, при этом возникает градиент температуры, возникает поток энергии внутрь, в твердой фазе образуются структурные дефекты, происходит разрушение кристаллической решетки и, наконец, происходит плавление. Плавление — всегда термодинамически неравновесный процесс.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках финансирования государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”. Экспериментальная часть работы осуществлена при поддержке и с использованием оборудования Центра коллективного пользования КАМИКС (<http://kamiks.itep.ru/>; НИЦ “Курчатовский институт”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Kontogeorgis G.M., Holster A., Kottaki N. et al. Water structure, properties and some applications — A review // *Chem. Thermodyn. Therm. Anal.* 2022. V. 6. P. 100053. <https://doi.org/10.1016/j.ctta.2022.100053>
2. Fitzner M., Sosso G.C., Cox S.J., Michaelides A. Ice is born in low-mobility regions of supercooled liquid water // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2019. V. 116 (6). P. 2009–2014. www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1817135116.
3. Mukherjee S., Bagchi B. Entropic Origin of the Attenuated Width of the Ice-Water Interface // *J. Phys. Chem. C.* 2020. V. 124. P. 7334–7340. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.0c02030>
4. Степанов И.С., Будаева Л.И., Разницын О.А., Карпов М.В., Степанов С.В. Какова толщина плавления льда? // *Ядерная физика и инжиниринг.* 2025. Т. 16 (4). С. 548–558 [*Stepanov I.S., Budaeva L.I., Raznitsyn O.A., Karpov M.V., Stepanov S.V.* What is the Thickness of the Ice Melting Front? // *Phys. At. Nucl.* 2024. V. 87 (10). P. 1483–1492. <https://doi.org/10.1134/S1063778824090400> <https://doi.org/10.56304/S2079562924060411>
5. Pettersson L.G.M., Henchman R.H., Nilsson A. Water — The Most Anomalous Liquid // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 7459–7462. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00363>
6. Mishima O., Calvert L.D., Whalley E. An apparent first-order transition between two amorphous phases of ice induced by pressure // *Nature.* 1985. V. 314. P. 76–78. <https://doi.org/10.1038/314076a0>
7. Murata K., Tanaka H. Liquid-liquid transition without macroscopic phase separation in a water-glycerol mixture // *Nat. Mater.* 2012. V. 11. P. 436–443. <https://doi.org/10.1038/NMAT3271>
8. Yoshida K., Nishimoto S., Yamaguchi T. Structural analysis of hydrazinium trifluoroacetate aqueous solution by X-ray diffraction and empirical potential structure refinement modeling in the temperature range of 25 to -125°C // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 353. 118802. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118802>
9. Zaleski R., Gorgol M., Kierys A., Maheshwari P., Pietrow M., Pujari P.K., Zgardzińska B. Unraveling the Phase Behavior of Water Confined in Nanochannels through Positron Annihilation // *J. Phys. Chem. C.* 2022. V. 126. P. 5916–5926. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c10877>
10. Krause-Rehberg R., Leipner H.S. Positron Annihilation in Semiconductors: Defect Studies. Springer Series in Solid-State Sciences. V. 127. 1999. Berlin: Springer.
11. Mogensen O.E. Positron Annihilation in Chemistry”. Springer Series in Chemical Physics. V. 58. 1995. Berlin: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-85123-0>
12. Бяков В.М., Степанов С.В. Образование атома позитрония в молекулярных средах и выявление канцерогенных и антиканцерогенных свойств химических соединений // *Журн. физ. химии.* 2022. Т. 96 (1). С. 18–38. <https://doi.org/10.31857/S0044453722010058>
13. Stepanov S.V., Byakov V.M. Electric field effect on Ps formation in liquids // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 116 (4). P. 6178–6195. <https://doi.org/10.1063/1.1451244>
14. Mogensen O.E. Spur reaction model of positronium formation // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 60. P. 998–1004. <https://doi.org/10.1063/1.1681180>
15. Eldrup M., Lightbody D., Sherwood J.N. The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid // *Chem. Phys.* 1981. V. 63. P. 51–58. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(81\)80307-2](https://doi.org/10.1016/0301-0104(81)80307-2)
16. Mogensen O., Kvajić G., Eldrup M., Milošević-Kvajić M. Angular Correlation of Annihilation Photons in Ice Single Crystals // *Phys. Rev. B.* 1971. V. 4. P. 71–73. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.4.71>
17. Nagai Y., Kakimoto M., Hyodo T., Fujiwara K., Ikari H., Eldrup M., Stewart A.T. Temperature dependence of the momentum distribution of positronium in MgF_2 , SiO_2 , and H_2O // *Phys. Rev.* 2000. V. 62 (9). P. 5531–5535. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.5531>
18. Šauša O., Iskrová M., Sláviková B., Majerník V., Křištiak J. Positron Annihilation in Undercooled Water and Ice // *Mater. Sci. Forum.* 2011. V. 666. P. 115–118. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.666.115>
19. Zgardzińska B., Goworek T. Search for Premelting at the End of Positron Track in Ice // *Phys. Lett. A.* 2014. 378. P. 915–917.
20. Eldrup M. Vacancy migration and void formation in γ -irradiated ice // *J. Chem. Phys.* 1976. V. 64. P. 5283–5290. <https://doi.org/10.1063/1.432157>

21. Eldrup M., Mogensen O.E., Bilgram J.H. Vacancies in HF-doped and in Irradiated Ice by Positron Annihilation Techniques // J. Glaciol. 1978. V. 21 (85). P. 101–113. <https://doi.org/10.3189/S0022143000033347>
22. Stepanov S.V., Zvezhinski D.S., Duplâtre G., Byakov V.M., Batskikh Yu.Yu., Stepanov P.S. Incorporation of the Magnetic Quenching Effect into the Blob Model of Ps Formation. Finite Sized Ps in a Potential Well // Mater. Sci. Forum. 2010. V. 666. P. 109–114. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.666.109>
23. Zemskaya L.I., Ilyukhina O.V., Karpov M.V., Stepanov S.V. Positronium annihilation in freshly defrosted thawed water // Phys. Wave Phenom. 2023. V. 31. P. 105–109. <https://doi.org/10.3103/s1541308x23020115>

When Is the Latent Heat Absorbed During Ice Melting According to Positron Annihilation Spectroscopy?

I. S. Stepanov¹, *, L. I. Budaeva¹, and S. V. Stepanov¹

¹National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia

*e-mail: stepanov@itep.ru

Received April 11, 2025; revised April 11, 2025; accepted April 30, 2025

Abstract—The positron annihilation lifetime spectra in ice and water have been measured. It has been shown that the accumulation of structural defects in ice due to the absorption of the latent melting heat begins only when the ice surface is slightly overheated by 0.1–0.4°C above the phase transition point. This is clearly indicated by variation of parameters of annihilation lifetime spectra: the parameters hardly change at negative temperatures, while changes are clearly observed immediately above 0°C.

Keywords: melting, ice, positron annihilation, latent melting heat