

PROYECTO INVESTIGADOR

Concurso de Acceso a Plaza de Catedrático de Universidad

Número de Concurso: 22092-P

- Área de Conocimiento: Química Física
 - Departamento: Química Física
 - Perfil Docente: Química Física
 - Perfil Investigador: Termodinámica
-

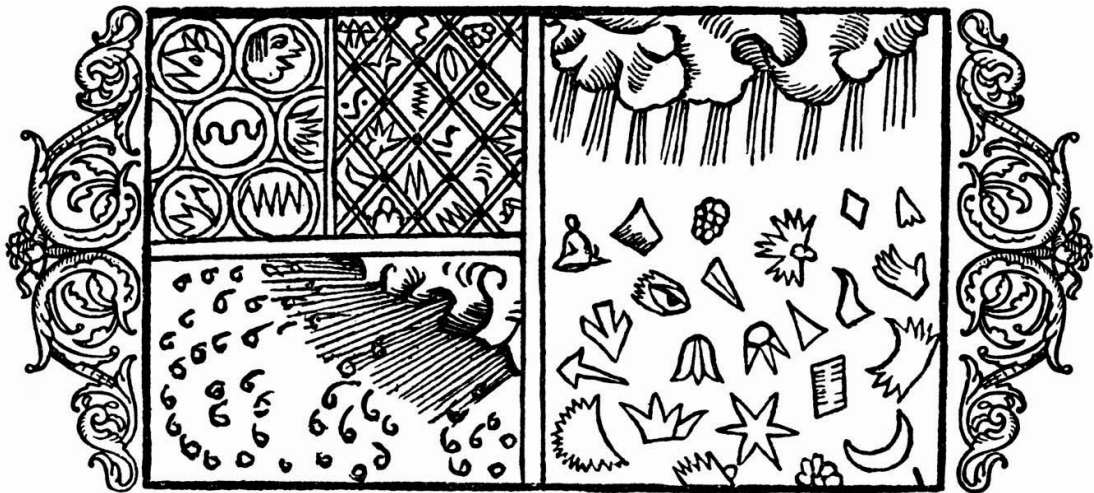
Luis González MacDowell

Profesor Titular de Universidad
Departamento de Química Física
Universidad Complutense de Madrid
Septiembre 2022

Esta memoria contiene el proyecto investigador presentado como parte de los requisitos necesarios para participar en el Concurso de Acceso al Cuerpo de Catedráticos de Universidad del Área de Conocimiento de Química Física, Resolución Rectoral de 31 de Mayo de 2022 (BOE 4 de junio de 2022), concurso N° 22092-P, de la Universidad Complutense de Madrid.

Termodinámica Estadística de la Superficie del Hielo

Luis G. MacDowell



Capítulo XXII, De las varias formas de nieve, “Historia de las Gentes Septentrionales”,
Olaus Magnum, 1555.

“Mr. Faraday then invited attention to the extraordinary property of ice in solidifying water which is in contact with it.”

The AthenÆum, 1850.

“... I explained it by supposing that a particle of water, which could retain the liquid state whilst touching ice only on one side, could not retain the liquid state if it were touched by ice on both sides.”

Note on Regelation, Faraday, *Proc. R. Soc. Lond.* 1860.

Índice

1. Introducción	1
1.1. Importancia de las interfases de hielo	1
1.2. Oportunidad de la investigación	2
2. Las interfases de hielo – Antecedentes	3
2.1. Origen de la hipótesis de fusión superficial	3
2.2. Tribología del hielo	5
2.3. Crecimiento cristalino	6
2.4. Espesor de la capa cuasi-líquida	10
3. Contribuciones	13
3.1. Espesor de la capa cuasi-líquida	14
3.2. Crecimiento epitaxial en presencia de pre-fusión.	19
3.3. Diagrama de Nakaya	21
3.4. Fricción del hielo	22
4. Cuestiones pendientes	24
4.1. Pre-fusión interfacial	24
4.2. Dinámica de las fluctuaciones superficiales	25
4.3. Estructura superficial a baja temperatura	26
4.4. Fricción del hielo	29

1. Introducción

1.1. Importancia de las interfases de hielo

La comprensión de las propiedades de la interfase del hielo en contacto con el aire es un tema de una enorme relevancia para multitud de fenómenos de gran interés, entre los cuales destacamos, los fenómenos atmosféricos, los fenómenos geológicos y el transporte en regiones frías.¹⁻⁶

En la atmósfera, el hielo se encuentra en forma de pequeños cristales, principalmente ubicados en los cirroestratos, a varios miles de metros de altitud.^{3;7;8} Sus propiedades condicionan en gran medida distintos fenómenos atmosféricos. El más evidente es posiblemente la precipitación de nieve, cuya comprensión requiere entender el fenómeno de crecimiento cristalino que ocurre de modo activo sobre la superficie del hielo.^{6;9;10} Pero el papel del hielo atmosférico es también enormemente importante para determinar el balance radiativo de la alta atmósfera, por el efecto dispersor de sus superficies.¹¹⁻¹³ Asimismo, se piensa que el hielo atmosférico tiene un papel crucial en la electrificación de las nubes y las tormentas eléctricas;^{14;15} y que sobre su superficie se adsorben diversos gases-traza con reactividad química.^{3;16}

En el ámbito geológico, las superficies del hielo han generado gran interés por su papel en el flujo de los glaciares. De igual modo, en regiones muy frías, el hielo juega un papel importante en la gelivación del suelo, que tiene el efecto de fracturar y elevar los terrenos, causando daños en infraestructuras como edificios y carreteras.^{2;17-19} Con el advenimiento de los problemas climáticos causados por la actividad humana, el efecto de las superficies de hielo enterradas cobra una enorme importancia, ya que se estima que enormes cantidades de metano se encuentran adsorbidas sobre depósitos de escarcha subterránea,²⁰ o *permafrost*, cuyo derretimiento podría generar un efecto no lineal de consecuencias incalculables.

En el ámbito del transporte, las propiedades de la superficie del hielo y la nieve determinan su fricción, lo que es de vital importancia para el control de los vehículos motorizados, y para el transporte sobre nieve en trineo, así como para la mejora de las prestaciones en actividades deportivas invernales como el patinaje o el esquí.^{21;22}

A pesar de la gran variedad de fenómenos en los que la superficie del hielo en

contacto con el aire juega un papel fundamental, lo cierto es que la comprensión de su estructura y propiedades ha resultado enormemente difícil y controvertida. Las controversias y misterios sobre sus propiedades de hecho se expanden y propagan casi en cada uno de los temas mencionados en los párrafos anteriores, incluyendo debates polémicos entre investigadores ilustres sobre el deslizamiento de los glaciares, la fricción del hielo, o el crecimiento cristalino que han condicionado el devenir de la ciencia de la Termodinámica.²³⁻²⁵

1.2. Oportunidad de la investigación

Así pues, al margen del enorme interés práctico que suscitan las interfases de hielo, existe también un gran interés teórico. En efecto, la resolución de los diversos problemas que plantea requiere una comprensión de un gran número de principios básicos de la química física que trascienden completamente el tema preciso de estudio. Se trata por tanto de un problema que exige un estudio multidisciplinar, pero que a su vez, motiva la investigación de principios generales con aplicaciones en otros ámbitos.

Aunque evidentemente los problemas de carácter multidisciplinar pueden generar dificultades adicionales, en el problema de las propiedades del hielo nos encontramos que intervienen varios aspectos de la química física tratados generalmente por comunidades científicas muy distantes. La gran oportunidad de este proyecto científico ha consistido en que su resolución requiere coordinar una serie de áreas de la química física que casualmente cubren buena parte de la totalidad de los conocimientos que he ido adquiriendo en mi trayectoria científica. Esto incluye conceptos básicos de la teoría de adsorción o wetting,²⁶⁻³² la teoría de las correlaciones moleculares del estado líquido,³²⁻³⁵ la teoría de ondas capilares y estructura interfacial;^{32;35-39} y por supuesto el estudio de química física del hielo volumétrico.⁴⁰⁻⁴⁴ Esta lista incluye todas las áreas en las que he trabajado salvo por la línea de nucleación,⁴⁵⁻⁴⁷ y la de estructura y ecuación de estado de polímeros,^{33;48-59} de la que no obstante han sido de gran utilidad los conocimientos adquiridos de Termodinámica clásica.

Un aliciente científico adicional de este proyecto estriba en que estos conocimientos no son suficientes para abordar el problema satisfactoriamente, y ha sido

indispensable además profundizar en otras disciplinas como las fuerzas intermoleculares de largo alcance;^{60–65} la teoría del crecimiento cristalino, de la que solo ha sido posible publicar una fracción de los resultados obtenidos hasta la fecha;^{66;67} o la mecánica de fluidos y la tribología.⁶⁸

El reto por el contrario es comunicar los resultados de la investigación en un ámbito donde tradicionalmente trabajan por separado comunidades tan distintas como las de la simulación molecular clásica, las ciencias atmosféricas, el crecimiento cristalino o la física estadística.

2. Las interfases de hielo – Antecedentes

2.1. Origen de la hipótesis de fusión superficial

En buena medida, en casi todas las controversias mencionadas sobre la superficie del hielo subyace una discusión de enorme interés histórico sobre la estructura fundamental de la superficie del hielo.^{21;24;25}

Las primeras pruebas científicas sobre su estructura excepcional tienen su origen en unos sencillos experimentos con bolas de hielo realizados por Michael Faraday alrededor de 1850.⁶⁹ En estos experimentos, Faraday tomó dos bolas de hielo por encima de los cero grados, y observó con asombro que al ponerlas en contacto se quedaban firmemente adheridas. Como las bolas de hielo estaban recubiertas de una capa de agua causada por el derretimiento, interpretó que la adhesión ocurría al volverse a congelar las películas en el punto de contacto entre las bolas. En efecto, en esta región de unión se confirmaba la existencia de un puente de hielo entre las dos bolas.

Este fenómeno, que con el tiempo sería bautizado con el nombre de *regelación*,⁷⁰ es posiblemente de una de las primeras observaciones de la llamada condensación capilar, es decir, la condensación de una fase por encima de su punto de coexistencia por el efecto del confinamiento entre dos superficies.

Pero no satisfecho con este avance, Faraday realizó nuevos experimentos, esta vez por debajo de los 0 °C. Lo que observó es que las bolas de nieve se adherían de exactamente igual modo, aunque al estar por debajo de los 0 °C no se observase la presencia de derretimiento sobre su superficie. Con gran ingenio, Fa-

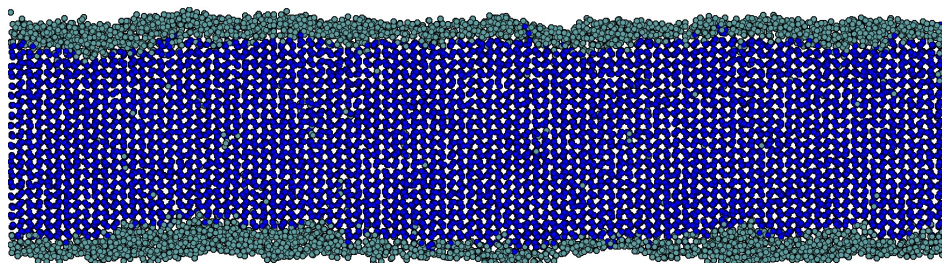


Figura 1: Faraday postuló que la superficie del hielo en la atmósfera está recubierta por una película de adsorción de agua líquida de espesor microscópico.⁶⁹ Esta hipótesis se confirma con las técnicas de simulación molecular para una gran mayoría de los modelos de potencial de interacción conocidos. El estudio de las fluctuaciones superficiales de esta película nos proporciona información sobre el crecimiento cristalino.^{66;71;72}

Faraday postuló que la superficie del hielo debía estar también recubierta de una capa microscópica de agua subenfriada incluso por debajo de la temperatura de congelación (Figura 1). Es así como surgió la hipótesis sobre el fenómeno del derretimiento superficial, o *premelting*. Desde la formulación de esta hipótesis, hasta el advenimiento de confirmaciones experimentales más o menos directas mediante modernas técnicas de caracterización superficial, transcurrieron alrededor de 130 años de polémicas y controversias sobre la hipotética capa de hielo pre-fundido y sus desconocidas propiedades.²¹

Este halo de misterio ha quedado plasmado elocuentemente hasta el día de hoy en el nombre de *capa cuasi-líquida* o *quasi-liquid layer* que habitualmente recibe en la actualidad.^{73–76}

La causa de la controversia no ha sido únicamente que la hipótesis no pudiese ser corroborada de modo directo, sino porque, simultáneamente a los experimentos de Faraday, el hermano de Kelvin, James Thomson, postulaba el fenómeno de la congelación del agua por compresión.⁷⁷ Una hipótesis pendiente de confirmación que causaba también un gran impacto.

En efecto, en 1949 la termodinámica era una ciencia en desarrollo. Thomson, usando implícitamente conceptos del segundo principio un año antes de su formulación por Rudolf Clausius, y ateniéndose a la mayor densidad del agua que del hielo, entendió la implicación sorprendente de la congelación del agua por compresión.⁷⁷ La hipótesis quedaba confirmada poco después mediante el trabajo

experimental de su propio hermano William Thomson, más tarde Lord Kelvin, un experimento que fue fundamental en su ulterior formulación de la Termodinámica unos pocos años después.⁷⁸

Como es habitual, cualquier científico que haga una predicción novedosa está ávido de encontrar posibles implicaciones. En este contexto, Thomson impugnó la hipótesis de Faraday y afirmó que la aparición de agua entre las bolas de hielo no era debida a la existencia de una capa de hielo profundido, sino a la compresión de las bolas, que al aumentar la presión en el punto de contacto disminuían su punto de fusión y resultaban en el derretimiento por compresión.^{79;80}

La polémica entre Faraday y Thomson sobre el motivo de la llamada *regelación* duró más de una década,⁷⁹⁻⁸² e involucró a otros grandes científicos como Tyndall, Joly, Huxley, Kelvin o Thomson. Como resultado del apoyo de investigadores como Kelvin y Helmholtz, se fue decantando en la época en favor de Thomson.²⁵

Por supuesto, el interés suscitado no fue debido al propio experimento de Faraday, sino a las implicaciones del fenómeno de regelación en campos tan distintos como el movimiento de los glaciares,^{83;84} o el deslizamiento sobre hielo.⁸⁵⁻⁸⁷

2.2. Tribología del hielo

La tribología, del griego 'tribos', o frotamiento, es el nombre moderno de la ciencia de la fricción. El término fue acuñado por el científico inglés Frank Bowden, considerado el padre de esta disciplina.

En relación a la fricción del hielo, la controversia entre Faraday y Thomson era altamente relevante. Bajo el supuesto de que la presencia de una capa de agua sobre el hielo ejercía de lubricante, el entendimiento del proceso descansaba entonces en el origen de dicha capa. Para los seguidores de Faraday, era natural entender que en presencia de una capa espontánea de agua profundida, la lubricación era inmediata.⁸⁴ Para los seguidores de Thomson, entre los que destacaron en este campo Joly o Reynolds,⁸⁵⁻⁸⁷ se entendía que la presión de un patín sobre la superficie del hielo era suficiente para derretirlo y permitir la lubricación. Esta última hipótesis, que fue aceptada durante las primeras décadas del siglo XX, fue paulatinamente desplazada por una teoría alternativa, debida principalmente a Bowden, uno de los pioneros de la ciencia de la *tribología*, o teoría de la fricción,

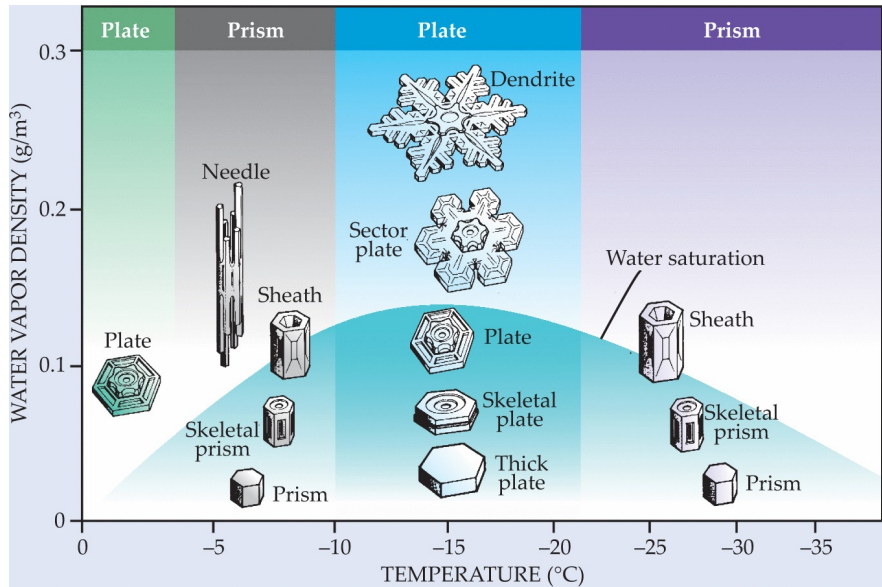


Figura 2: El Diagrama de Nakaya recoge la forma de los hábitos cristalinos del hielo atmosférico en función de la temperatura y la humedad. Representación de Furukawa y Wettlaufer.⁹⁵

que propuso que la baja fricción del hielo se debía por el contrario al derretimiento por disipación de calor.^{88;89}

Aunque esta última teoría ha suscitado generalmente mayor apoyo que las demás, sigue sin existir a día de hoy un consenso generalizado sobre este complejo fenómeno, y en tiempos recientes el tema ha recobrado nueva vitalidad con la propuesta de otras hipótesis alternativas.^{22;90-93}

2.3. Crecimiento cristalino

Acaso insospechadamente, la hipótesis sobre una capa de hielo profundizada tiene también enormes implicaciones en el ámbito de las ciencias atmosféricas, y particularmente, en los procesos de crecimiento cristalino de los copitos de nieve.^{6;9;94}

El interés sobre la estructura microscópica de la superficie del hielo surge tras los estudios del científico japonés Ukichiro Nakaya en la década de los años 1930. Nakaya fue el primer investigador en crear una cámara artificial de crecimiento de cristales de nieve. Tras varios años creciendo cristales en su cámara a distintas condiciones, elaboró el llamado Diagrama de Nakaya,⁹ que recoge la forma de los

cristales en función de la temperatura y humedad de la atmósfera en la que crecen (Figura 2). Sorprendentemente, el diagrama es enormemente complejo, incluso a condiciones de baja humedad, en las que el proceso de crecimiento es muy lento y regular.^{10;95}

El aspecto más destacable es la presencia de cuatro regímenes de temperatura distintos en los que los cristales pasan de tener forma achatada a forma columnar en tres ocasiones distintas. Así pues, entre 0 y -4 °C, los cristales crecen de forma plana; entre -4 y -10°C crecen de forma columnar; a continuación entre -10°C y -20°C crecen de forma achatada de nuevo y finalmente, a temperaturas inferiores crecen principalmente de forma columnar. Estas observaciones llamaron fuertemente la atención y fueron confirmadas con posterioridad por diversos autores occidentales.⁹⁶⁻¹⁰¹

Para Nakaya, la única forma de entender sus observaciones experimentales era suponiendo que la estructura superficial del hielo debía ser altamente compleja, y por este motivo, recuperó la hipótesis de Faraday sobre el derretimiento superficial del hielo que había quedado prácticamente en el olvido salvo por algunas menciones aisladas.²³ Realizando nuevos experimentos, mejorados posteriormente por Hosler con un sistema para el control de la humedad,^{9;102} se confirmaron de un modo sistemático las observaciones de Faraday, y se observó que la fuerza de adhesión entre las bolas de nieve dependía también fuertemente de la humedad. Pero por falta de herramientas experimentales adecuadas, la hipótesis sobre la presencia de una capa de agua profundizada permaneció sin confirmar.

Entretanto, las observaciones de Nakaya fueron causando un considerable impacto en la comunidad de química física de la atmósfera, así como en la comunidad de cristalografía.^{24;103;104} En particular, el tema atrajo el interés de Ivan Stranski, uno de los padres de la moderna ciencia del crecimiento cristalino.¹⁰⁵ Stranski y Lacmann, y de modo simultáneo también Fletcher, valoraron que el derretimiento superficial de un sólido en las proximidades de su punto de fusión era una hipótesis muy plausible atendiendo a consideraciones químico-físicas. Con este bagaje, esbozaron una teoría de crecimiento cristalino que tenía como hipótesis principal el posible efecto de la pre-fusión en los mecanismos de crecimiento.¹⁰⁵ Simultáneamente, Lamb y Scott combinaron un modelo clásico de crecimiento cristalino y la isoterma BET para dar cuenta de la presencia de una capa de adsorción superficial

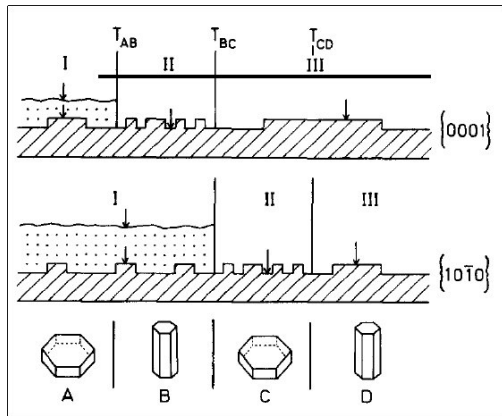


Figura 3: Transiciones de fase superficiales propuestas por Kuroda y Lacmann para la cara basal (0001) y la cara prismática del hielo ($10\bar{1}0$). La secuencia de transiciones alterna crecimiento epitaxial a partir del líquido, adhesión y nucleación epitaxial a partir del vapor. La alternancia de velocidades relativas de crecimiento reproduce la secuencia de hábitos cristalinos observados en la atmósfera.

de agua sobre la superficie del hielo.¹⁰⁶

Estas teorías rudimentarias fueron importantes en cuanto que fueron las primeras en asumir que el proceso de crecimiento cristalino del hielo a partir de su vapor no podía ser descrito mediante los modelos clásicos de crecimiento epitaxial desarrollados para describir el crecimiento de los sólidos metálicos.^{107;108} Sin embargo, distaban de ser una explicación completa y satisfactoria de las observaciones de Nakaya.

Afortunadamente, a finales de la década de los años 1980 se aunaron los esfuerzos de la escuela europea de crecimiento cristalino con la escuela japonesa iniciada por Nakaya, creando lo que es para nosotros la teoría más significativa sobre el crecimiento de hielo hasta la fecha. La teoría de Kuroda-Lacmann, propuesta por Kuroda durante una estancia doctoral realizada en el laboratorio de Lacmann—uno de los últimos discípulos de Stranski—fue el primer modelo capaz de explicar por completo los distintos regímenes observados en el diagrama de Nakaya.^{94;109}

La diferencia entre esta teoría y las anteriores es la hipótesis fundamental de la existencia de una secuencia de transiciones de fase superficiales en las caras basal y cristalina del hielo que ocurren a temperaturas distintas en cada cara (Figura 3). En la cara basal, los autores postularon una secuencia de dos transiciones de fase superficiales a -4 y -10 °C en las que la superficie del hielo sufre una transformación estructural que cambian por completo el mecanismo de crecimiento cristalino. En el intervalo entre 0 y -4 °C, Kuroda y Lacmann propusieron la hipótesis de

Faraday, en la que la presencia de una capa líquida de espesor significativo daría lugar a un mecanismo de crecimiento epitaxial lento a partir de la fase líquida superficial. A $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$, los autores propusieron la existencia de una transición de fase en la que desaparece la capa líquida, que es sustituida en su lugar por una superficie cristalina escalonada. Por causa de su estructura, el crecimiento ocurre en este caso mediante un mecanismo rápido de adhesión. Finalmente, a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, la cara basal sufriría una nueva transición de fases en la que la superficie adopta la estructura habitual de los sólidos de alta energía. En estas condiciones, el crecimiento solo es posible mediante un mecanismo lento y activado de crecimiento epitaxial por deposición del vapor. De acuerdo a los autores, la misma secuencia de transiciones ocurriría también en la cara prismática, pero desplazada unos seis grados centígrados.

La secuencia de transiciones de fase superficiales postulada por Kuroda-Lacmann resulta en una alternancia en la velocidad relativa del crecimiento cristalino de las caras basal y prismática que explica por completo la alternancia de prismas hexagonales planos y columnares observada en el diagrama de Nakaya.

A este respecto es notable recalcar que la predicción sobre la ocurrencia de transiciones de fase sobre una superficie cristalina y su impacto en la velocidad de crecimiento es casi simultánea a la confirmación de la transición de rugosidad en el ámbito de la física de superficies,¹¹⁰⁻¹¹⁴ y se adelanta una década a la predicción de transiciones adicionales.¹¹⁵⁻¹¹⁷

Durante la década inmediatamente posterior a su tesis doctoral, y hasta su fallecimiento tan solo diez años después,¹¹⁸ el investigador japonés Toshio Kuroda realiza los más significativos avances en el campo del crecimiento cristalino del hielo hasta la fecha. Junto con su colaborador Gonda, estudia los efectos del crecimiento cristalino limitado por difusión, mejorando notablemente la medida experimental de velocidades de crecimiento en función de la saturación.^{119;120} Junto con su estudiante Yokoyama, combina su modelo de crecimiento cristalino con un modelo de difusión de vapor y obtiene las primeras predicciones puramente teóricas sobre el crecimiento del hielo. Su teoría predice por primera vez la transición entre el crecimiento regular de prismas planos hexagonales y el crecimiento dendrítico de las estrellas de nieve.^{121;122} Finalmente, en su último artículo, elabora una teoría completa y detallada sobre el crecimiento del hielo a partir de la capa cuasi-líquida.

Esta teoría perfecciona la versión original,⁹⁴ y da cuenta de modo sistemático y riguroso del proceso de alimentación del hielo a partir del agua, y del agua en su superficie a partir del vapor, deduciendo las velocidades de crecimiento para los mecanismos de crecimiento lineal, nucleado o espiral.⁷⁴

Pero sin duda sus artículos más influyentes son las investigaciones realizadas mediante elipsometría,¹²³ y difracción de rayos-x,¹²⁴ que se pueden considerar como la primera verificación directa de la presencia de una capa cuasi-líquida de agua profundida sobre la superficie del hielo. A partir de estos estudios, el área recobra una enorme actividad, y se realizan medidas y estimaciones del espesor de la capa cuasi-líquida con diversas técnicas modernas, incluida la dispersión de rayos-x,¹²⁴⁻¹²⁷ la microscopía óptica,¹²⁸ la técnica de generación de suma de frecuencias,¹²⁹ la espectroscopía fotoelectrónica,¹³⁰ la absorción infra-roja,¹³¹ la microscopía de dispersión de luz,¹³² o la espectroscopía de fuerza atómica.^{133;134} Las medidas experimentales confirmaron en el lapso de una década, lo que había permanecido como una hipótesis plausible durante más de cien años.

2.4. Espesor de la capa cuasi-líquida

Paradójicamente, la confirmación experimental del fenómeno de pre-fusión en el hielo no zanjó realmente la controversia sobre su naturaleza, ya que las estimaciones sobre su espesor preciso diferían substancialmente unas de otras en hasta uno o dos órdenes de magnitud.^{2;135-137} En este contexto, la nueva discusión pasó a ser si la capa cuasi-líquida mantenía un espesor finito hasta el punto triple, o por el contrario, divergía y se tornaba infinita al alcanzar el punto de fusión. En la jerga de la ciencia de la adsorción, se trataría de saber si existe una transición de derretimiento superficial completo, o por el contrario, el derretimiento superficial permanece incompleto.¹³⁸ En definitiva, si el estado más favorable en el punto triple es el de hielo en contacto con agua, y esta con el vapor; o por el contrario, el hielo en contacto con el vapor y este con el agua.

La realidad es que, sin necesidad de medidas precisas del espesor de la capa cuasi-líquida en función de la temperatura, existen observaciones experimentales desde los años 1960 que demuestran que la capa cuasi-líquida en el punto triple no diverge sino que permanece finita. En efecto, Charles Knight primero,^{139;140} y

posteriormente otros investigadores como Elbaum y Gonda observaron mediante técnicas de microscopía óptica que sobre la superficie del hielo en condiciones de ligera saturación del agua se formaban gotas de agua.^{128;141;142}

Así que, sorprendentemente, se puede decir que la superficie del hielo es levemente hidrofóbica, o al menos no completamente hidrofílica. Las primeras observaciones, documentadas mediante técnicas fotográficas de bastante mala calidad han sido recientemente confirmadas incontrovertiblemente gracias a la técnica de microscopía confocal.^{75;143-146}

Curiosamente, una vez confirmada la presencia de gotas de agua líquida sobre la superficie del hielo mediante la visualización directa mediante microscopía óptica, se ha vuelto a poner en cuestión la hipótesis original de Faraday. En efecto, el grupo del profesor Sazaki, del Instituto de Baja Temperatura que fundara Nakaya y en el que trabajó Kuroda ha puesto seriamente en duda esta cuestión por dos causas.

La primera es que en la visión tradicional y simplificada de los fenómenos de adsorción, la aparición de una gota líquida se interpreta como una característica de superficies hidrofóbicas de baja adsorción. El caso es que esto es cierto solo para gotas con ángulo de contacto grande. Para las gotas de ángulo de contacto muy pequeño, como es el caso de las gotas de agua sobre hielo, el sistema está muy próximo a la transición de mojado, y las gotas descansan sobre una capa de adsorción de espesor considerable. Aunque este aspecto es bien conocido en la comunidad de física de la adsorción, la idea no ha permeado suficientemente en el ámbito de la química física general, y menos todavía en el ámbito de la cristalografía, lo que explica el error de interpretación del reputado grupo de Sazaki.

La segunda causa es que, en los experimentos realizados por Sazaki (ver Figura 6), no solo se observa la aparición de gotas, sino que se observa también el crecimiento del hielo mediante la propagación epitaxial de terrazas con la altura de una sola celdilla unidad. En la tradición de la cristalografía clásica, basada en el crecimiento epitaxial de sólidos de alta energía, la aparición de terrazas es un signo incontrovertible de alto orden en la superficie. Así que el equipo de Sazaki interpretó esto como una demostración de que el hielo no podía presentar una adsorción significativa de agua sobre su superficie, lo que sería un reflejo de alto desorden superficial.

Sin embargo, es evidente que en un estudio de microscopía óptica solo es posible observar la superficie externa del sistema, así que las observaciones de terrazas no pueden descartar que sobre el sólido ordenado, exista encima una capa de adsorción líquida que se amolda a las formas de las terrazas.

Una tercera causa se debe a la sorprendente aparición en los experimentos del grupo de Sazaki de una película fluida bajo las gotas líquidas a suficientemente alta saturación (Figura 6). Por esta serie de razones, el grupo de Sazaki ha sugerido con insistencia que la superficie del hielo no tiene una capa líquida de adsorción superficial en condiciones de coexistencia sólido/vapor, sino que la famosa capa cuasi-líquida aparece sólo en condiciones de no-equilibrio, cuando la supersaturación es suficientemente grande.¹⁴⁷⁻¹⁴⁹

A efectos de este debate, el advenimiento de la técnica de simulación molecular ha sido un hito importante que ha ayudado a esclarecer considerablemente parte de las polémicas surgidas de la discrepancia entre distintos resultados experimentales (Figura 1).^{150;151} En este sentido, es importante tener en cuenta que la técnica de simulación que surgió en la segunda mitad del siglo XX no ha podido abordar la clase de problemas aquí descritos hasta iniciado el siglo XXI, por dos motivos fundamentales. El primero, porque las escalas de tiempo del orden de decenas de nanómetros y nanosegundos exigen una capacidad de cálculo fuera del alcance hasta entonces. La segunda, es que, por motivos similares, tampoco fue posible el desarrollo y la caracterización de modelos de potencial empíricos suficientemente fiables.

Esta observación cobra su importancia si consideramos que las primeras simulaciones moleculares encaminadas a describir el fenómeno de derretimiento superficial,^{152;153} fueron realizadas a temperaturas alrededor de 20 °C por encima del punto de fusión del modelo molecular empleado. Naturalmente, ¡los autores observaron un fenómeno de derretimiento considerable! Un hito en este sentido, fue la determinación del diagrama de fases completo de los modelos moleculares más conocidos hasta la fecha.⁴⁰ Este avance permitió no solo estudiar por primera vez estudios de dinámica de transiciones de fase en sistemas con el equilibrio de fases bien caracterizado, sino también mejorar los modelos de interacciones moleculares disponibles hasta entonces.^{154;155} De esta manera, fue posible confirmar la presencia de derretimiento superficial significativo en un intervalo de alrededor de

50 °C por debajo del punto de fusión para modelos bien conocidos de agua.^{156;157} Estas observaciones han sido corroboradas posteriormente por distintos autores para estos y otros modelos de potencial intermolecular.^{66;71;72;76;158–164}

En estos estudios, se observa una evolución de la capa cuasi-líquida del hielo que concuerda con resultados obtenidos mediante diversas técnicas experimentales,^{130–132;134} lo que permite descartar algunas otras con resultados muy dispares.^{123;133} Así pues, se empieza a generar por fin cierto consenso en relación al espesor de la película cuasi-líquida. El comportamiento que sugieren este conjunto de observaciones convergentes es que la capa cuasi-líquida comienza a formarse alrededor de los 200 K, y crece lentamente hasta alcanzar un espesor de un nanómetro a la distancia de aproximadamente 1 °C antes del punto de fusión.^{72;163;164}

3. Contribuciones

En nuestro grupo de investigación, hemos utilizado herramientas de la Mecánica Estadística y la Simulación Molecular, con el fin de entender algunas de las distintas cuestiones controvertidas ilustradas en el apartado anterior. En particular, nuestro trabajo se ha centrado en dilucidar las siguientes cuestiones:

- ¿Cuál es el espesor de la capa de agua superficial en función de la temperatura? ¿Qué principios físico-químicos justifican estos valores? y, ¿Cómo depende el espesor de la humedad ambiental?^{63;65;72;163;164}
- ¿Es posible que una superficie profundida pueda mostrar un aspecto escalonado y un crecimiento epitaxial? ¿Son las observaciones experimentales del grupo de Sazaki realmente compatibles con la presencia de una capa cuasi-líquida?^{66;67;71}
- ¿Cuáles son las causas de la intrigante complejidad del diagrama de Nakaya? ¿Hay evidencias para justificar la presencia de transiciones de fase superficiales postuladas por Kuroda y Lacmann?^{72;164}
- ¿Cuál es la verdadera causa de la baja fricción del hielo y sus propiedades superficiales? ¿Es posible justificarla en términos de su capa cuasi-líquida?

¿Se pueden confirmar o descartar las distintas hipótesis propuestas a lo largo de los años?⁶⁸

3.1. Espesor de la capa cuasi-líquida

En relación a la primera de las cuestiones, hemos medido el espesor de la capa cuasi-líquida de hielo utilizando el reputado modelo TIP4P/Ice.¹⁵⁴ Nuestros cálculos proporcionan datos de espesor con un detalle sin precedente.^{72;163;164} No obstante, lo más valioso de esta línea de investigación no son las medidas en sí, que se realizan con tan solo invertir suficiente tiempo de cálculo, sino en su caracterización pormenorizada mediante la teoría de wetting y la teoría del estado líquido.

En efecto, el cálculo de espesores de adsorción en función de la temperatura ha sido ya realizado con anterioridad.^{157;158;161;162} Sin embargo, estas medidas nada dicen sobre la dependencia de dicho espesor con la saturación. Esto es de hecho imposible de medir mediante técnicas de simulación. La causa es que la presión de vapor es tan pequeña que sería necesario una caja de simulación enorme para dar cuenta de apenas unas pocas moléculas de vapor en el sistema. Pero además, uno de los problemas de los que adolece la mayoría de los modelos de fuerzas del agua, es que sistemáticamente predicen una presión de vapor muy inferior a la experimental. Por tanto, la única forma viable de caracterizar adecuadamente la capa cuasi-líquida en función de la temperatura y la presión es mediante un modelo teórico validado mediante técnicas de simulación.

En nuestro trabajo, hacemos uso de la moderna teoría de wetting que fue formulada en toda su madurez durante la década de 1980 pero que desgraciadamente no ha trascendido lo suficiente en la comunidad de simulación y ha caído en relativo desuso.^{138;165}

En este formalismo, la energía libre de una película adsorbida viene dada por la siguiente expresión:

$$\omega(h; p, T) = g(h) - \Delta p(p, T)h \quad (1)$$

donde $g(h)$ es el llamado potencial interfacial, que determina la energía libre de la película en función de su espesor en condiciones estrictas de coexistencia. Por el contrario, $\Delta p(T, p)$, es la medida de la energía libre que cuesta crear una fase

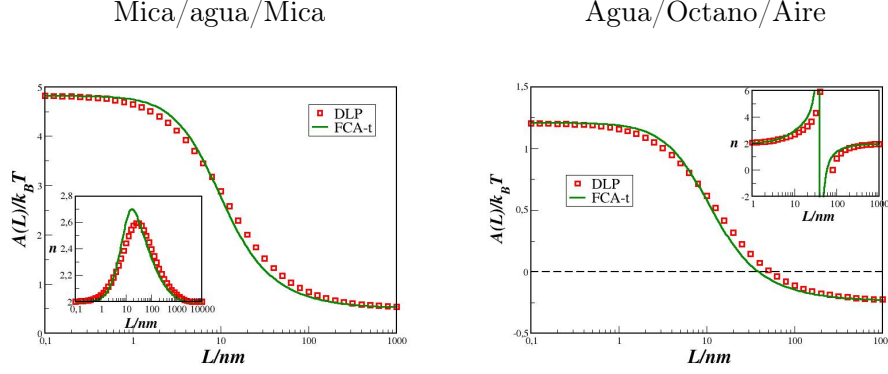


Figura 4: El resultado de la Ec. (7) permite modelar con precisión cuantitativa y sin ningún parámetro ajustable las funciones de Hamaker. La figura muestra la comparativa entre el resultado numérico exacto y la Ec. (7) para dos sistemas importantes. En el caso del sistema de agua/octano/aire, el modelo analítico predice el cambio de signo de la función de Hamaker a largas distancias.

volumétrica fuera de las condiciones de coexistencia. De acuerdo a la teoría de wetting, esta expresión nos permite determinar la condición de equilibrio a presión y temperatura arbitrarias, nada más que minimizando la energía $\omega(h; p, T)$, lo que conduce a la ecuación fundamental:

$$\Pi(h) = -\Delta p(p, T) \quad (2)$$

donde $\Pi(h)$, la presión superficial o *disjoining pressure* es sencillamente la derivada de $-g(h)$ con respecto a h . Vemos por tanto, que si tenemos una forma de evaluar, ya sea $g(h)$ o $\Pi(h)$, disponemos entonces de un medio para determinar el espesor $h(T, p)$ a cualquier valor de la temperatura y la presión.

Utilizando técnicas de simulación molecular desarrolladas a caballo entre Mainz y Madrid,^{26–29;34;36;37} encontramos que el potencial superficial de las caras basal y cristalina del hielo obedece una forma paramétrica conocida en la teoría de líquidos,^{166–170} de la siguiente forma:

$$g(h) = Ae^{-h/\xi_1} - B \cos(kh)e^{-h/\xi_2} \quad (3)$$

donde A y B son constantes positivas, k es un vector de espaciado reticular y ξ_i son longitudes de correlación.⁷² La presencia de un término en coseno amortiguado

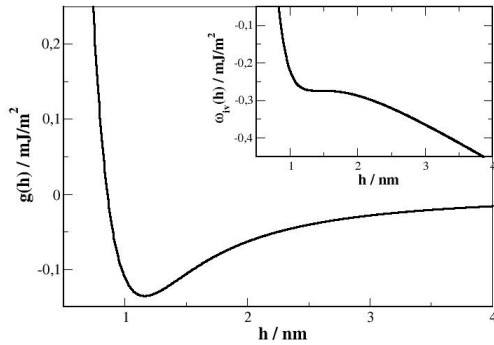


Figura 5: Potencial interfacial de la película de adsorción superficial del hielo en función de su espesor h .⁶³ El potencial presenta un mínimo para un espesor de apenas un nanómetro, lo que evita el mojado completo de la película sobre el hielo. Detalle: al aumentar la presión por encima de la saturación de vapor sobre agua, el mínimo del potencial desaparece y la película moja el hielo.

sugiere la posibilidad de que hubiese transiciones de apilamiento, o epitaxialidad durante el proceso de adsorción de agua sobre el hielo. Esta es una hipótesis que fue defendida en un reconocido trabajo experimental, y que recibió considerable interés.^{159;171} Sin embargo, nuestro trabajo muestra que, a pesar de la presencia del término sinusoidal, ni la amplitud de sus contribuciones, ni la longitud de correlación son suficientemente grandes para justificar la existencia de una transición. Por el contrario, confirmamos que, justo en los máximos de la función coseno, la película adsorbida muestra un incremento significativo de las fluctuaciones superficiales.⁷²

Sin embargo, es importante indicar que la forma anterior para el potencial interfacial solo da cuenta de las contribuciones de corto alcance, que tienen su origen en las correlaciones moleculares por empaquetamiento. A mayores distancias, los términos exponenciales se vuelven insignificantes, y el potencial interfacial queda dominado por términos algebraicos, que tienen su origen en correlaciones cuánticas entre los dipolos moleculares.¹⁷²

En principio, esta clase de correlaciones están descritas de modo grosero a través del parámetro ϵ de los potenciales Lennard–Jones. Sin embargo, cabe preguntarse si esta descripción tan basta es adecuada para entender las propiedades superficiales del agua. En efecto, en sentido estricto las contribuciones de tipo van der Waals se pueden describir mediante una extremadamente compleja teoría cuántica del campo electromagnético debida a Lifshitz y sus colaboradores.^{173;174} En esta teoría, las fuerzas de van der Waals se describen de acuerdo a la expresión

propuesta por Hamaker:¹⁷⁵

$$g(h) = -\frac{A(h)}{12\pi h^2} \quad (4)$$

con la diferencia de que $A(h)$ no es una constante, sino una función que depende de modo extremadamente complejo con el espesor de la película. La complejidad de dicha expresión es tal que fue omitida deliberadamente en el famoso libro de fuerzas intermoleculares de Israelachvili, y ha sido por tanto poco influyente en la comunidad de la química física.¹⁷⁶

Esta situación se entiende fácilmente al ver la expresión general de la teoría de Lifshitz para la función de Hamaker:¹⁷²

$$A(h) = \frac{3}{2}k_B T \sum_{n=0}^{\infty} ' \int_{r_n}^{\infty} x [R_{1m2}^M(x, n) + R_{1m2}^E(x, n)] e^{-x} dx \quad (5)$$

where $R_{1m2}^M(x, n) = \Delta_{1m}^M(x, n)\Delta_{2m}^M(x, n)$, $R_{1m2}^E(x, n) = \Delta_{1m}^E(x, n)\Delta_{2m}^E(x, n)$, while

$$\Delta_{ij}^M = \frac{x_i \epsilon_j - x_j \epsilon_i}{x_i \epsilon_j + x_j \epsilon_i} \quad \Delta_{ij}^E = \frac{x_i - x_j}{x_i + x_j} \quad (6)$$

donde $x_i^2 = x^2 + (\epsilon_i - \epsilon_m)(2\omega_n \hbar/c)^2$; $\omega_n = \omega_T n$, $\omega_T = \frac{2\pi k_B T}{\hbar \bar{h}}$, $r_n = 2\epsilon_m^{1/2} \omega_n \hbar/c$; Siendo $\epsilon_i(\omega)$ la función dieléctrica dependiente de la frecuencia, k_B la constante de Boltzmann, y \hbar la constante de Planck.

Aunque la precisión de esta fórmula teórica está fuera de discusión,^{176–182} la fórmula resulta realmente inconveniente por dos razones fundamentales: La primera es que su cálculo requiere la evaluación de dos sumas infinitas y es computacionalmente muy costosa; pero la segunda y posiblemente más importante es que resulta enormemente difícil interpretar las implicaciones de esta fórmula de modo cualitativo. Por este motivo, antes de realizar los cálculos numéricos oportunos, nos pareció relevante tratar de buscar una forma simplificada para esta expresión obtenida a partir de aproximaciones sistemáticas y plausibles. En este intento, advertimos que el método de integración Gaussiano, que es bien conocido como un método numérico para la evaluación de integrales se puede volver una potente herramienta analítica cuando lo usamos para el caso especial de un solo punto de colocación. De esta manera, y mediante una laboriosa serie de manipulaciones algebraicas, es posible alcanzar el siguiente resultado:⁶⁰

$$A_{\omega>0}(h) = \frac{A}{h\nu_{\infty}} \left[\left(2 + \frac{3}{2}\nu_T h\right)e^{-\nu_T h} - \left(2 + \nu_{\infty} h\right)e^{-\nu_{\infty} h} \right] \quad (7)$$

En esta expresión, la constante A depende únicamente de los índices de refracción de las fases involucradas, que son magnitudes experimentales fácilmente accesibles. El único parámetro empírico es el número de onda ν_∞ que se corresponde a la frecuencia fundamental de absorción del sistema. La ecuación permite por tanto determinar la constante de Hamaker de modo inmediato, y con un mínimo de algebra nos muestra tres límites fundamentales en la intensidad de las interacciones (Figura 4). Para espesores $h \rightarrow 0$, la expresión se convierte en la constante de Hamaker, tal y como se formula en Israelachvili,¹⁷⁶ con lo que $g(h) \propto -1/h^2$. Esta dependencia con el espesor de película deriva de suponer una suma de interacciones pares con el clásico decaimiento dispersivo de tipo $1/r^6$. A distancias intermedias, $\nu_\infty^{-1} < h < \nu_T^{-1}$, la función de Hamaker decae algebraicamente de modo inversamente proporcional a la distancia, y por tanto $g(h) \propto -1/h^3$. Este resultado fue predicho por Casimir, y se llama el régimen de interacciones retardadas, porque la disminución de la intensidad de las fuerzas se debe al tiempo finito necesario para comunicar las excitaciones electromagnéticas de un átomo al otro.¹⁸³ En estas circunstancias, las interacciones entre los sustratos resultan de la suma de interacciones pares con un decaimiento de tipo $1/r^7$, en lugar del conocido decaimiento dispersivo de tipo $1/r^6$.¹⁸⁴ Finalmente, un régimen menos conocido ocurre para interacciones del orden del micrómetro, cuando $h > \nu_T^{-1}$, en cuyo caso, las interacciones debidas a las correlaciones electrónicas se suprimen exponencialmente $g(h) \propto -e^{-\nu_T h}/h^2$.

En nuestro trabajo, calculamos la función de Hamaker de modo exacto mediante la expresión de Lifshitz. Para ello fue preciso primero caracterizar el espectro dieléctrico en todo el intervalo de frecuencias, tanto para el hielo como para el agua. Nuestros resultados confirman la bondad de nuestra expresión aproximada, y muestran que en contra de algunas predicciones altamente influyentes del pasado,^{185;186} las interacciones de van der Waals resultan en una interacción atractiva entre la superficie del hielo y la del agua (Figura 5). El compromiso entre las interacciones repulsivas debido a las correlaciones por empaquetamiento y las interacciones atractivas de van der Waals dan lugar a un potencial interfacial con un mínimo próximo al nanómetro, que se corresponde de modo bastante aproximado a los valores de espesor obtenidos en simulaciones moleculares en las proximidades del punto triple.⁶⁵

Estos resultados confirman la presencia de una película de adsorción superficial sobre el hielo, pero indican también que el agua no moja por completo su superficie, sino que forma gotas con ángulo de contacto muy pequeño proporcional a la profundidad del pozo de potencial, del orden de la milésima del valor de la tensión superficial del agua.⁶⁵

Sin embargo, combinando el modelo de potencial interfacial con la Ec. (2), podemos predecir también cómo cambia el espesor de la película con la presión de vapor y nuestros resultados confirman que la película diverge en cuanto la presión de vapor supera la curva de saturación líquido-vapor nada más que en unos pocos pascales de presión.⁶⁵

3.2. Crecimiento epitaxial en presencia de pre-fusión.

En relación a la explicación del diagrama de Nakaya, adoptamos la hipótesis formulada por Toshio Kuroda, de que el cambio de hábitos cristalinos con la temperatura está asociado a la ocurrencia de transiciones de fase superficiales mediadas por la presencia de una capa cuasi-líquida de agua adsorbida.⁹⁴ Con esta idea en mente, propusimos un modelo en el que la interfase del hielo se describe mediante dos parámetros, que describen las posiciones locales de la superficie hielo/agua y la superficie agua/vapor que la confinan:⁶⁶

$$\Delta\Omega = \int d\mathbf{x} \left(\frac{1}{2} \tilde{\gamma}_{sl} (\nabla h_{sl})^2 - u \cos\left(\frac{2\pi}{b} h_{sl}\right) + g(h_{lv} - h_{sl}) + \frac{1}{2} \gamma_{lv} (\nabla h_{lv})^2 \right) \quad (8)$$

Este modelo parece complejo, pero es posible resolverlo en términos de sus modos de Fourier. Partiendo de este resultado, y usando técnicas analíticas de renormalización gaussiana,^{114;187} nos encontramos que el modelo predice la existencia de una transición de rugosidad, en la que la superficie hielo/agua pasa de ser una superficie escalonada y rígida, a una superficie fluida. Esta predicción es enormemente importante, porque demuestra que es posible encontrar superficies escalonadas incluso cuando el sistema ha sufrido una transición previa de pre-fusión. Esto explica las paradójicas observaciones experimentales del equipo de Sazaki,^{75;143} que fueron interpretadas erróneamente como una evidencia directa de la ausencia de una capa cuasi-líquida en la superficie del hielo en condiciones de equilibrio.^{145;146;149} Nuestros resultados aclaran que es perfectamente compatible la existencia de una

superficie sólido/líquido de naturaleza escalonada sobre la que descansa una capa cuasi-líquida de adsorción superficial.⁶⁶

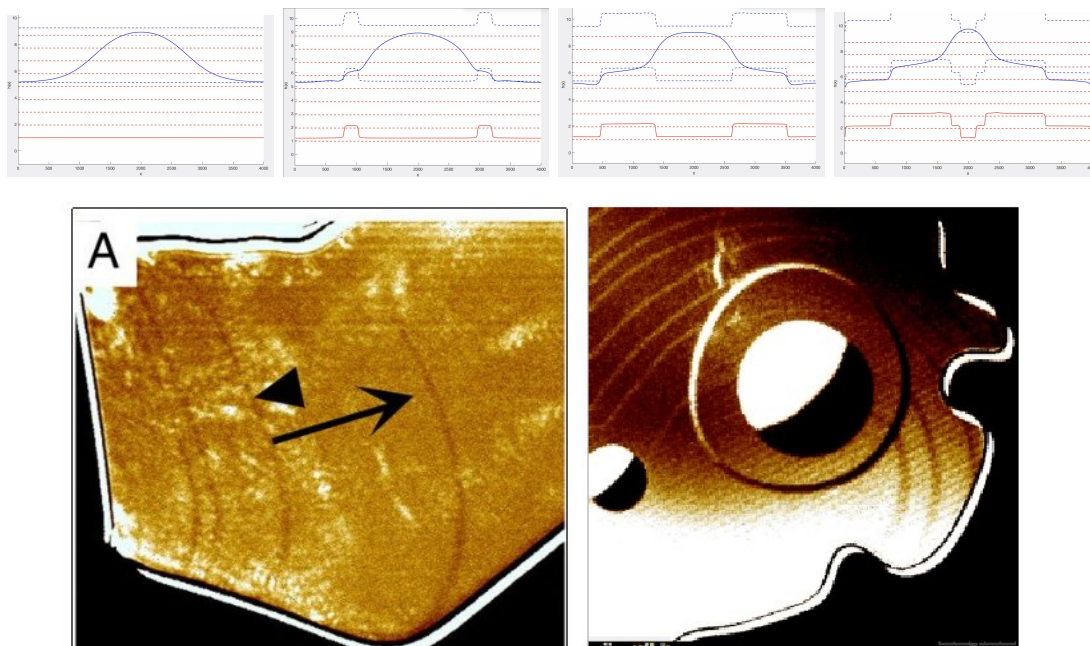


Figura 6: Explicación de las observaciones experimentales del grupo de Sazaki.¹⁴⁶ En la secuencia, la línea roja representa la superficie del hielo, y la línea azul la superficie del agua. Bajo la gota se nuclean sendos peldaños. Durante el proceso de crecimiento epitaxial, los peldaños trasladan el pie de la gota de agua.⁶⁷

Con el fin de aclarar esta cuestión de modo más incontrovertible, aprovechamos una beca de movilidad del Ministerio de Educación para visitar a los expertos en dinámica estocástica de sistemas disipativos Prof. Archer y Dr. Sibley, del Departamento de Matemática Aplicada de la Universidad de Loughborough. En colaboración con este equipo de físicos-matemáticos, estudiamos la dinámica asociada a nuestro modelo interfacial, y confirmamos completamente nuestras predicciones. Las simulaciones numéricas de dinámica de meso-escala son capaces de simular gotas del orden del centenar de nanómetros. Nuestros resultados mostraron que las terrazas creadas por crecimiento epitaxial sobre la superficie sólido/líquido del hielo, son capaces de trasladar horizontalmente la capa cuasi-líquida, que se mueve al unísono con el frente de crecimiento epitaxial (Figura 6). Como experimentalmente solo es posible observar la superficie más externa de la capa cuasi-líquida,

que por tanto adopta la dinámica de la superficie sólida subyacente, Sazaki y sus colaboradores interpretaron que el hielo no tenía capa cuasi-líquida, lo que nosotros demostramos con estos cálculos que es una interpretación errónea del fenómeno.⁶⁷

3.3. Diagrama de Nakaya

El modelo de energía libre superficial anterior también tiene como virtud que es posible obtener en aproximación cuadrática una relación analítica para su espectro de fluctuaciones superficiales. Las ecuaciones resultantes son bastante complejas e incómodas de interpretar,^{66;71;72} pero tienen la gran virtud de depender únicamente de tres parámetros termodinámicos, las tensiones superficiales líquido-vapor y sólido-líquido, y la entalpía de peldaño. De este modo, es posible ajustar el espectro de fluctuaciones superficiales obtenido mediante simulaciones moleculares, y determinar todos los parámetros del modelo. Una observación más importante es que, conociendo la tensión superficial y la entalpía de peldaño es posible determinar la energía libre de peldaño, que nos permite determinar el coste en energía libre de crear un peldaño sobre la superficie sólido-vapor.^{71;72} Este es un parámetro fundamental, ya que el crecimiento de las superficies escalonadas viene dado por un mecanismo de nucleación bidimensional cuya velocidad está determinada fundamentalmente por dicha energía libre.¹⁸⁸

En nuestro trabajo, realizamos simulaciones de gran escala de la superficie de hielo en el intervalo entre 200 y 270 K, y calculamos directamente a partir de las simulaciones su espectro de fluctuaciones. Ajustando a nuestro modelo del espectro, pudimos medir por tanto las energías libres de peldaño tanto para la cara basal como para la cara prismática del hielo.⁷²

Nuestros resultados muestran una alternancia en los valores de energía de peldaño que permiten entender el origen de los intrigantes cambios de hábito cristalino de los cristales de nieve del diagrama de Nakaya (Figura 7).

Nuestro estudio sobre las fluctuaciones superficiales nos permitió además demostrar que el comportamiento no monótono de las energías de peldaño se debe a la ocurrencia de una secuencia de transiciones de fase superficiales, justamente como había postulado 40 años antes el científico Toshio Kuroda.⁹⁴ Aunque realmente las transiciones observadas no se corresponden estrictamente a sus expectativas,

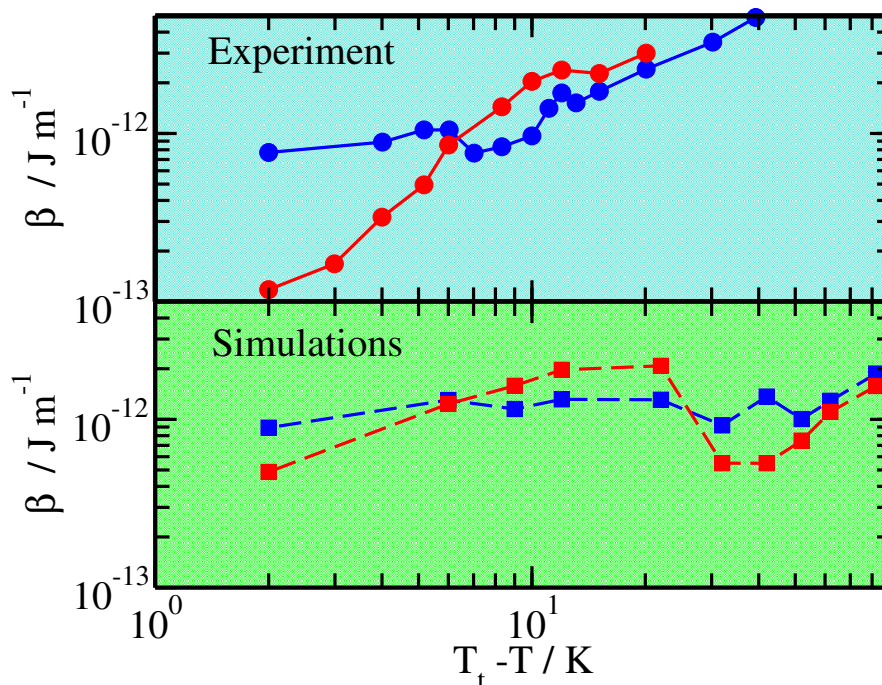


Figura 7: Predicción de las energías libres de peldaño de las caras basal y prismática del hielo mediante simulación molecular.⁷² Los resultados reproducen cualitativamente las observaciones experimentales y son coherentes con la alternancia de hábitos cristalinos del diagrama de Nakaya.

ya que en todos los casos está presente una capa de adsorción de agua, si cumplen sus rasgos más sobresalientes, de tal modo que se transita de una fase con crecimiento lento a partir del agua, otra fase más o menos rugosa, de crecimiento rápido y finalmente una nueva fase con menor adsorción y crecimiento muy lento (Figura 9).⁷²

3.4. Fricción del hielo

En nuestro último trabajo hemos extendido nuestro estudio sobre las propiedades de la capa de adsorción del hielo con el fin de explorar su papel en la conocida facilidad de deslizamiento que presenta esta sustancia.⁶⁸ En nuestro estudio, preparamos una masa volumétrica de hielo y la colocamos entre dos superficies sólidas que hacen las veces de sustrato deslizante. Nuestras simulaciones demuestran que, independientemente de la naturaleza de los sustratos, el hielo forma de modo es-

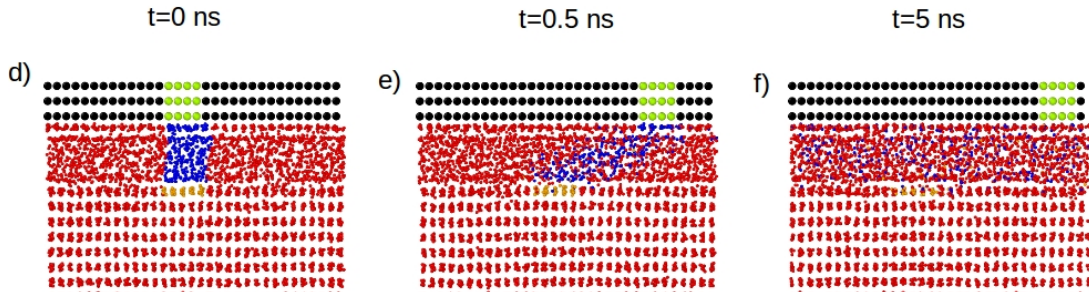


Figura 8: Deslizamiento sobre hielo. La capa de adsorción líquida del hielo hace las veces de lubricante y explica su baja fricción. En la figura se ilustra cómo el deslizamiento de un sustrato genera un flujo laminar o de Couette característico de la acción lubricante.⁶⁸

ponétaneo una capa superficial altamente desordenada con propiedades parecidas a agua líquida. Es decir, que la misma clase de capa de adsorción profunda que forma el hielo en contacto con su vapor, la forma también cuando el contacto es con una superficie sólida. Este resultado demuestra la hipótesis de Faraday de que el hielo presenta una capa profunda auto-lubricante. Para profundizar nuestro estudio, decidimos comprimir el hielo ejerciendo presión sobre el sustrato, y observamos que el efecto de la presión es el de aumentar el valor de equilibrio del espesor, incluso a presiones muy por debajo de la presión de fusión. Esto demuestra que también la hipótesis de James Thomson era parcialmente correcta, si bien nuestro estudio muestra que la fusión de las capas adyacentes de hielo ocurre incluso por debajo de la temperatura de fusión del hielo. Finalmente, estudiamos el efecto de deslizar el sustrato sobre el hielo, imitando el proceso macroscópico de deslizamiento de un patín. Nuestros resultados muestran que cuando la capa cuasi-líquida es pequeña, la fricción generada es suficiente para fundir también parte del hielo y aumentar por tanto el espesor de la capa lubricante, si bien esto puede ocurrir a temperaturas muy inferiores al punto de fusión (Figura 8). De esta manera mostramos que también la hipótesis de Bowden era parcialmente correcta, y que en definitiva, las propiedades deslizantes del hielo se deben a tres fenómenos simultáneos: derretimiento superficial espontáneo; derretimiento parcial por compresión y derretimiento parcial por fricción de la capa cuasi-líquida

del hielo.⁶⁸

4. Cuestiones pendientes

A pesar de los diversos avances en el estudio de las interfases de hielo, su importancia y su interés es tan grande que permanecen una infinidad de temas interesantes de estudio por resolver que podrían ser suficientes para llenar varias carreras investigadoras.

En este apartado enumeramos algunos de los temas en los que la experiencia adquirida en los últimos años nos podría posiblemente permitir contribuir en alguna medida a su solución.

4.1. Pre-fusión interfacial

En trabajos anteriores, hemos estudiado principalmente el fenómeno de la pre-fusión superficial, es decir, el fenómeno de fusión superficial sobre una superficie de hielo libre.^{66;67;72;163;164} El efecto relacionado de formación de una capa de agua cuasi-líquida en la interfase entre el hielo y una superficie sólida recibe el nombre de pre-fusión interfacial.

En nuestro reciente trabajo sobre la fricción del hielo, hemos comenzado a investigar este fenómeno, y hemos observado claramente la formación de una capa líquida para un modelo sencillo de sustrato, en el que se varían los parámetros moleculares de interacción para obtener sustratos modelo tanto hidrofílicos como hidrofóbicos.⁶⁸

Aunque el trabajo incluye una caracterización estructural de la capa cuasi-líquida, está pendiente una caracterización termodinámica detallada parecida a la realizada en trabajos anteriores para la capa de pre-fusión del hielo en contacto con el aire. En particular, es necesario extender las metodologías desarrolladas para estudiar y caracterizar el potencial interfacial $g(h)$ para el conjunto de sustratos modelo estudiado. Con el fin de alcanzar este objetivo, será indispensable estudiar el espesor interfacial a lo largo de isoterms e isobaras, y evaluar el coste en energía libre de formar las correspondientes capas cuasi-líquidas. Especialmente es interesante determinar en qué medida realmente la función $g(h)$ depende únicamente

del espesor de la película y no de otras condiciones ambientales como la presión o temperatura. En el caso más interesante, se trataría de evaluar el potencial interfacial obtenido a lo largo de una isoterma, y determinar si la función así evaluada permite determinar los espesores para el caso de una isobara. En nuestra experiencia, estimamos que esta posibilidad es viable en un gran intervalo de temperaturas y presiones. De confirmarse esta expectativa, sería por tanto, con un conjunto de funciones maestras obtenidas a una sola presión y varias temperaturas predecir los espesores interfaciales para valores de presión y temperatura arbitrarios.

La caracterización termodinámica del fenómeno de fusión interfacial tiene inmediatas aplicaciones, por un lado, en el entendimiento de la tribología del hielo; por otro lado, en el estudio del derretimiento de la escarcha subterránea del suelo en la tundra.

4.2. Dinámica de las fluctuaciones superficiales

En nuestro trabajo sobre la estructura y las propiedades superficiales del hielo hemos demostrado que el estudio del espectro de fluctuaciones de equilibrio nos proporciona una cantidad enorme de información sobre los parámetros fundamentales que caracterizan la interfase: tensiones superficiales y energías de peldaño. En particular, el supuesto de un modelo de nucleación epitaxial, nos permite interpretar las variaciones de velocidad de crecimiento relativo de las caras prismáticas y basales del hielo. Sin embargo, nuestro estudio hasta la fecha ha sido estrictamente estático y no se ha hecho hincapié en las propiedades dinámicas de la superficie (Figura 9).^{71;72}

Haciendo uso de herramientas de teoría de la respuesta lineal, es posible determinar las ecuaciones de la dinámica de las interfases a partir de nuestro modelo de energía libre superficial.⁶⁷ En estas ecuaciones figuran como parámetros las mismas propiedades estructurales del modelo que se obtienen en el espectro de fluctuaciones estático, pero además, aparecen también los coeficientes cinéticos del proceso dinámico. Es decir, la constante de crecimiento cristalino, y la constante de condensación del vapor. Utilizando herramientas de la mecánica estadística, es posible deducir, a partir de las ecuaciones de la dinámica de la interfase, las funciones de autocorrelación dinámicas de las fluctuaciones superficiales. Por tanto, si se eva-

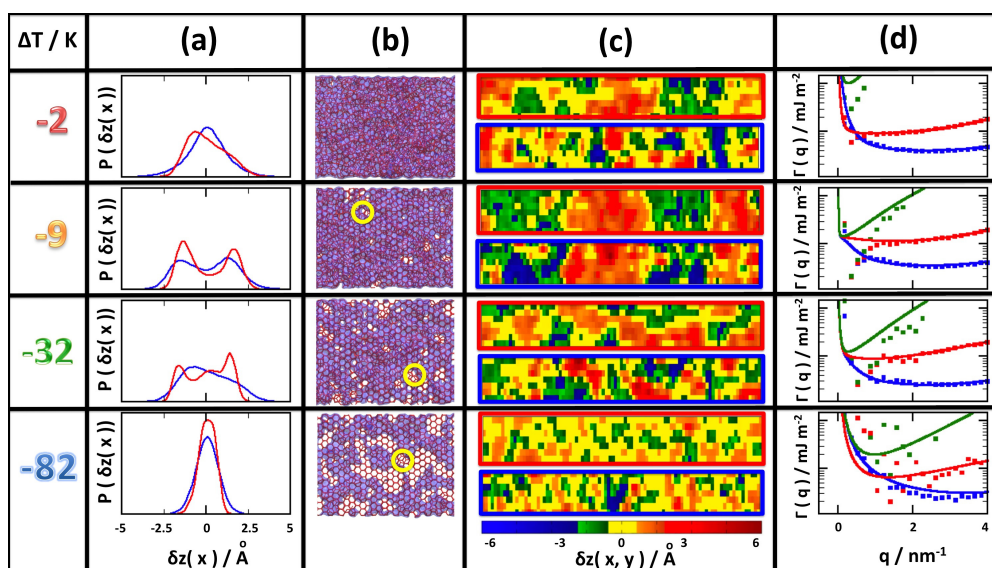


Figura 9: El estudio de las correlaciones estáticas de la película de adsorción nos ha proporcionado información estructural y energías libres de peldaño.⁷² Realizando un estudio de las correlaciones dinámicas obtendremos las constantes cinéticas de crecimiento cristalino, completando la caracterización de las propiedades de equilibrio y no equilibrio de las caras basal y prismática del hielo.

lun las funciones de correlación dinámica de las simulaciones, sería posible hacer un ajuste de los resultados de simulación al modelo de crecimiento cristalino y extraer de los ajustes las constantes cinéticas del modelo.

De este modo, se completaría el proyecto iniciado en nuestros trabajos anteriores, y dispondríamos de todos los parámetros necesarios para modelar el crecimiento cristalino del hielo a presión y temperatura arbitrarias. Se trata de un proyecto de enorme interés completamente al alcance de nuestras manos, ya que la teoría está en verdad ya completada desde nuestra estancia en la Universidad de Loughborough. El estudio requiere un proyecto de tiempo de cpu en el ordenador Mare Nostrum y financiación para un puesto predoctoral.

4.3. Estructura superficial a baja temperatura

En nuestros estudios previos hemos caracterizado detalladamente la estructura superficial de las caras prismáticas y basales del hielo hasta los 200 K.^{66;71;72;163;164}

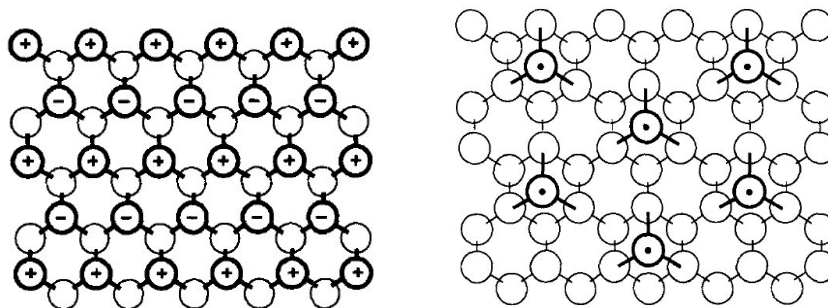


Figura 10: Ilustración de las fases de Fletcher. La propuesta es que la cara basal a baja temperatura tiene estructuras superficiales reconstruidas de menor energía que la terminación perfecta del hielo hexagonal. A la izquierda, la fase 'a tiras' de Fletcher. Las tiras con signo positivo tienen los protones apuntando al exterior. A la derecha, la fase ordenada de adátomos adsorbidos.

Significativamente, hemos calculado las energías libres de peldaño y hemos identificado tres fases superficiales distintas, y parcialmente, las correspondientes transiciones de fase.

Sin embargo, tenemos pendiente un estudio de la estructura superficial a más baja temperatura. El esfuerzo se adivina muy interesante, ya que las fases que hemos identificado a temperaturas superiores a los 200 K son relativamente desordenadas.¹⁸⁹ Sin embargo, a suficiente baja temperatura, las superficies del hielo tienen que tener una fase ordenada, que podría ser, bien la terminación perfecta de la red cristalina ordinaria o bien, una superficie reconstruida (Figura 10).

Hace ya más de tres décadas, Fletcher realizó un estudio de un modelo de agua dipolar y propuso que las fases de baja temperatura del hielo debían ser superficies reconstruidas, con una estructura ordenada muy interesante.¹⁹⁰ Sin embargo, no hay hasta la fecha una confirmación de cual de las dos estructuras candidatas es la más estable, ni tampoco se ha observado la correspondiente transición de desordenamiento, a pesar de ciertos esfuerzos esperanzadores.^{191;192}

El estudio es enormemente complejo, ya que la transición de una fase ordenada a otra fase desordenada exige el muestreo de la red de enlaces de hidrógeno del hielo.^{103;193} La dificultad estriba que el hielo forma redes constituidas por anillos circulares. Por causa de las reglas del hielo, la orientación de una sola molécula no se puede realizar de modo individual sin romper un enlace de hidrógeno, lo que es

un cambio muy poco favorable e infrecuente. Por este motivo, en el hielo la dinámica de los grados de libertad orientacionales se realiza mediante un movimiento activado muy complejo que implica el movimiento concertado de anillos cerrados de al menos seis moléculas. A bajas temperaturas, por tanto, el movimiento tiene unos tiempos de relajación de escala prácticamente astronómica que es imposible emular mediante un cálculo de dinámica molecular.¹⁹³ La única forma viable de estudiar el cambio de fase, por tanto, es mediante una simulación de Monte Carlo, en la que es preciso buscar anillos cerrados, y realizar a continuación un movimiento tentativo avanzado consistente en la rotación simultánea de todas las moléculas del anillo.^{194;195}

Afortunadamente, este movimiento fue programado en nuestros anteriores trabajos sobre las propiedades dieléctricas del hielo, lo que nos deja en buena disposición para acometer el problema.⁴²⁻⁴⁴ Sería preciso no obstante adaptar el algoritmo de búsqueda de anillos para dar cuenta de la terminación de los mismos sobre las superficies libres de la interfase.

El estudio de este problema presenta una vertiente realmente interesante, relacionada con el acoplamiento entre el orden superficial, de acuerdo al modelo de Fletcher, y el desorden volumétrico. En efecto, el hielo Ih es un cristal desordenado. Los oxígenos ocupan posiciones reticulares perfectamente definidas y están ordenados, pero los hidrógenos se encuentran desordenados y fluctúan entre un conjunto de varias posiciones reticulares posibles, lo que da cuenta del famoso término de entropía combinatorial de Pauling.¹⁹⁶ De acuerdo al tercer principio de la termodinámica, a bajas temperaturas necesariamente debería existir una fase ordenada del hielo, posiblemente parecida al hielo Ih, pero con las posiciones reticulares de los hidrógenos perfectamente definidas. Aunque existe cierta polémica sobre el tema, existen indicios de que a la temperatura de alrededor de 77 K el hielo Ih, desordenado, se transforma en su correspondiente fase ordenada, llamada hielo XI.^{193;197-199}

La pregunta interesante es si es posible mantener una fase superficial ordenada en el hielo Ih desordenado, o si, al contrario, el desordenamiento superficial de protón está inexorablemente vinculado a la transición volumétrica entre el hielo Ih y el hielo XI.

4.4. Fricción del hielo

Anteriormente hemos descrito algunos trabajos en curso sobre la fricción del hielo que se han mostrado muy prometedores.⁶⁸ Sin embargo, los progresos apuntan también a la necesidad de profundizar en los estudios.

En primer lugar, es importante valorar los modelos utilizados para los sustratos sólidos. En efecto, en estos trabajos se han supuesto sólidos completamente rígidos e indeformables. Esto puede corresponder en principio a un buen modelo de sustrato metálico. Pero a su vez, al cambiar los parámetros de interacción hemos variado los ángulos de contacto desde valores pequeños correspondientes a sólidos hidrofílicos, a valores grandes, correspondientes a sólidos fuertemente hidrofóbicos. Sin embargo, la mayoría de materiales hidrofóbicos son plásticos, con una dureza frecuentemente menor que la del propio hielo. Por este motivo, sería interesante estudiar modelos sólidos deformables. En este caso, es plausible esperar que al deslizar el hielo sobre el sustrato, parte de la presión lateral ejercida por el hielo se empeñe en deformar el sólido, añadiendo una contribución a la fricción que no hemos valorado en nuestro actual trabajo. Por otro lado, hemos observado el efecto importante del calentamiento del hielo por causa de la disipación de calor durante el proceso de deslizamiento. Sin embargo, el modelo de sólido rígido usado hasta el momento no es capaz de absorber el calor generado por frotación, así que podría estar sobre-estimando el efecto de la disipación de calor en el hielo.

Otro aspecto importante a explorar es el efecto de la rugosidad del sustrato y el hielo. Hasta el momento, hemos considerado superficies completamente suaves y planas a escala atómica. En la práctica, tanto la superficie como el hielo deberían tener contribuciones importantes a la rugosidad en la escala de las decenas o centenas de nanómetros. Esto puede dar lugar a efectos muy disipativos en el comportamiento del sistema y sería interesante estudiarlo de manera sistemática.²⁰⁰

Finalmente, en relación a este tema, pensamos que es oportuno formular una teoría completa sobre la fricción del hielo. En la actualidad, las teorías más avanzadas se deben a Oksanen y Colbeck.^{201;202} En estas teorías, el espesor de la capa de lubricación resulta de un balance entre los términos de pérdida y los términos de ganancia de lubricante. La ganancia en el volumen de lubricante se produce por causa de la disipación de calor, que causa el derretimiento del hielo. En cambio, la

pérdida de lubricante se debe por un lado al flujo de extrusión, debido a la presión sobre las asperezas, y al flujo de Couette, debido al desplazamiento del patín.²⁰³ En este modelo, es preciso suponer que la temperatura del patín es de cero grados para poder dar cuenta de la fusión del hielo debido a la fricción. Sin embargo, existe un gran número de medidas experimentales que muestran que el hielo rara vez alcanza una temperatura tan alta como el punto de fusión.^{90;204;205} ¿Es posible un derretimiento superficial del hielo a temperaturas inferiores a la temperatura de fusión volumétrica?

En nuestras simulaciones, hemos visto en efecto que este fenómeno ocurre cuando la fricción es suficientemente grande, especialmente para superficies hidrofílicas. Este proceso se debe al desplazamiento del punto de equilibrio de la película de adsorción. En la moderna teoría de wetting, este punto de equilibrio viene determinado por un balance de energía superficial. Por un lado, hay una contribución, el potencial interfacial, que da cuenta de la energía libre de la superficie en función del espesor de la capa de adsorción en condiciones de coexistencia. Por otro lado, hay un término que da cuenta de la energía libre volumétrica que cuesta crear la película (Ec. (1)). El estado de equilibrio a condiciones termodinámicas arbitrarias resulta de la minimización de este balance de acuerdo a la Ec. (2).

Por tanto, es preciso formular una teoría sobre la fricción del hielo que dé cuenta explícitamente del proceso de fusión superficial que ocurre incluso fuera de las condiciones de coexistencia volumétrica.

En nuestro trabajo preliminar, hemos observado que esta idea puede implementarse explícitamente suponiendo que la velocidad de fusión del hielo viene dada en términos del gradiente de energía libre superficial. De esta manera, es posible incorporar el efecto del potencial superficial en el balance de materia característico de la teoría de Colbec. A través de ciertas manipulaciones algebraicas, este resultado lleva a una condición de estado estacionario para el espesor de la película. Interesantemente, la condición de estado estacionario es similar a la condición de equilibrio de la Ec. (2), a la que hay que añadir dos términos. El primero, relacionado con las pérdidas materiales por flujo hidrodinámico, que efectivamente alejan al sistema de la condición de coexistencia. El segundo, relacionado con el derretimiento friccional, que acerca al sistema a la condición de coexistencia. De esta manera, el espesor superficial en la condición de estado estacionario es un balance

entre el balance superficial de equilibrio, las pérdidas por flujo hidrodinámico y las ganancias por fusión friccional.

Epílogo

Aunque el estudio de las propiedades superficiales del hielo encuentra utilidad en un gran número de aplicaciones prácticas, la actividad investigadora realizada ha sido muy valiosa por diversas otras causas.

La formación de un investigador aborda líneas distintas, en las que se ha indagado con frecuencia por causas relativamente coyunturales. En etapas posteriores de mayor senioridad, las contribuciones más valiosas en investigación se pueden realizar buscando problemas ambiciosos en los que puedan contribuir varias de las líneas estudiadas en el pasado. El uso coordinado de las distintas competencias puestas juntas en valor al unisono puede ser la única forma de progresar en un área sobre la que trabajan comunidades separadas. Con todo y con esto, ocurre que se puede llegar a este estado ideal por azar. El punto de encuentro es quizá el lugar donde aparecen las soluciones, pero frecuentemente también uno poco transitado, con dificultades de comunicación y pequeña audiencia.

Si seguramente para obtener resultados prácticos de utilidad social es preciso abundar en las competencias adquiridas, la búsqueda de temas de investigación siempre algunos pasos más alejados de nuestras competencias presentes resultan los más formativos. La distancia óptima es desconocida pero es la más grande posible con el tiempo disponible para recorrerla. El logro conseguido se puede medir en términos de las competencias adquiridas para la comprensión de temas alejados del proyecto original.

La falta de medios y la ausencia de obligaciones administrativas que resultan pueden ser mucho mejor lugar de estudio que el reservado por la política científica para los investigadores más reconocidos.

El trabajo honesto y confiable lo encontraremos con frecuencia indagando en la obra de colegas del pasado con muy poco reconocimiento. La disponibilidad de gran parte de toda la obra científica al alcance de las manos es un recurso inestimable algo desaprovechado.

La búsqueda por vía de la curiosidad, el azar y la belleza con frecuencia es la mejor motivación.

Referencias

- [1] J. P. D. Abbatt, *Chem. Rev* **103**, 4783–4800 (2003).
- [2] J. G. Dash, A. W. Rempel, and J. S. Wettlaufer, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 695–741 (2006).
- [3] T. Bartels-Rausch *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* **84**, 885–944 (2012).
- [4] T. Bartels-Rausch, *Nature* **494**, 27–29 (2013).
- [5] J. S. Wettlaufer, *Phil. Trans. R. Soc. A. Math. Phys. Eng. Sci.* **377**, 20180261 (2019).
- [6] K. G. Libbrecht, *Snow Crystals* (Princeton University Press, 2022).
- [7] A. J. Baran, *Atmospheric Research* **112**, 45–69 (2012).
- [8] J. Skrotzki, P. Connolly, M. Schnaiter, H. Saathoff, O. Möhler, R. Wagner, M. Niemand, V. Ebert, and T. Leisner, *Atmos. Chem. Phys.* **13**, 4451–4466 (2013).
- [9] U. Nakaya, *Snow Crystals: Natural and Artificial* (Harvard University Press, Cambridge, 1954).
- [10] K. G. Libbrecht, *Rep. Prog. Phys.* **68**, 855–895 (2005).
- [11] E. Hesse, A. Macke, S. Havemann, A. Baran, Z. Ulanowski, and P. Kaye, *J. Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **113**, 342 – 347 (2012).
- [12] S. Neshyba, B. Lowen, M. Benning, A. Lawson, and P. M. Rowe, *J. Geophys. Res.: Atmos.* **118**, 3309–3318 (2013).
- [13] S. G. Warren and R. E. Brandt, *J. Geophys. Research* **113**, D14220 (2008).
- [14] B. L. Mason and J. G. Dash, *J. Geophys. Res.* **105**, 185–192 (2000).
- [15] G. J. Turner and C. D. Stow, *J. Geophys. Res.: Atmos.* **127**, e2021JD035552 (2022).
- [16] J. P. Devlin and V. Buch, *J. Phys. Chem.* **99**, 16534–16548 (1995).
- [17] J. G. Dash, H. Fu, and J. S. Wettlaufer, *Reports on Progress in Physics* **58**, 115–167 (1995).
- [18] J. Wettlaufer and M. G. Worster, *Ann. Rev. Fluid. Mech.* **38**, 427–452 (2006).
- [19] S. Pramanik and J. S. Wettlaufer, *Phys. Rev. E* **96**, 052801 (2017).
- [20] H. Li, J. Mars, W. Lohstroh, M. M. Koza, H.-J. Butt, and M. Mezger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **60**, 7697–7702 (2021).

- [21] R. Rosenberg, *Phys. Today* **58**, 50–55 (2005).
- [22] J. H. Lever, A. P. Lines, S. Taylor, G. R. Hoch, E. Asenath-Smith, and D. S. Sodhi, *J. Glaciol.* pp. 1–20 (2021).
- [23] W. Weyl, *J. Colloid. Sci.* **6**, 389–405 (1951).
- [24] H. Jellinek, *J. Colloid. Interface Sci.* **25**, 192–205 (1967).
- [25] J. S. Rowlinson, *Notes and Record of the R. Soc. London* **26**, 189–204 (1971).
- [26] M. Müller and L. G. MacDowell, *Macromolecules* **33**, 3902–3923 (2000).
- [27] L. G. MacDowell, M. Müller, and K. Binder, *Colloids. Surf. A* **206**, 277–291 (2002).
- [28] L. G. MacDowell and M. Müller, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, S3523–S3528 (2005).
- [29] L. G. MacDowell and M. Müller, *J. Chem. Phys.* **124**, 084907 (2006).
- [30] L. G. MacDowell and P. Bryk, *Phys. Rev. E* **75**, 061609 (2007).
- [31] L. G. MacDowell and F. J. Blas, *J. Chem. Phys.* **131**, 074705 (2009).
- [32] L. G. MacDowell, *Euro. Phys. J. ST* **197**, 131–145 (2011).
- [33] L. G. MacDowell, M. Müller, C. Vega, and K. Binder, *J. Chem. Phys.* **113**, 419–433 (2000).
- [34] R. de Gregorio, J. Benet, N. A. Katcho, F. J. Blas, and L. G. MacDowell, *J. Chem. Phys.* **136**, 104703 (2012).
- [35] L. G. MacDowell, J. Benet, and N. A. Katcho, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 047802 (2013).
- [36] J. Benet, L. G. MacDowell, and E. Sanz, *J. Chem. Phys.* **141**, 034701 (2014).
- [37] L. G. MacDowell, J. Benet, N. A. Katcho, and J. M. Palanco, *Adv. Colloid Interface Sci.* **206**, 150–171 (2014).
- [38] L. G. MacDowell, *Phys. Rev. E* **96**, 022801 (2017).
- [39] L. G. MacDowell, P. Llombart, J. Benet, J. G. Palanco, and A. Guerrero-Martinez, *ACS Omega* **3**, 112–123 (2018).
- [40] E. Sanz, C. Vega, J. L. F. Abascal, and L. G. MacDowell, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 255701–1–255701–4 (2004).
- [41] L. G. MacDowell, E. Sanz, C. Vega, and J. L. F. Abascal, *J. Chem. Phys.* **121**, 10145–10158 (2004).

- [42] L. G. MacDowell and C. Vega, *J. Phys. Chem. B* **114**, 6089–6098 (2010).
- [43] J. L. Aragoes, L. G. MacDowell, J. I. Siepmann, and C. Vega, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 155702 (2011).
- [44] J. L. Aragoes, L. G. MacDowell, and C. Vega, *J. Phys. Chem. A* **115**, 5745–5758 (2011).
- [45] L. G. MacDowell, *J. Chem. Phys.* **119**, 453–463 (2003).
- [46] L. G. MacDowell, P. Virnau, M. Müller, and K. Binder, *J. Chem. Phys.* **120**, 5293–5308 (2004).
- [47] L. G. MacDowell, V. K. Shen, and J. R. Errington, *J. Chem. Phys.* **125**, 034705 (2006).
- [48] L. G. MacDowell, F. Guillaume, J. Ryckaert, P. Girard, V. Rodriguez, and A.-J. Dianoux, *Physica* **234**, 106–108 (1997).
- [49] L. G. MacDowell and C. Vega, *J. Chem. Phys.* **109**, 5670–5680 (1998).
- [50] L. G. MacDowell and C. Vega, *J. Chem. Phys.* **109**, 5681–5690 (1998).
- [51] L. G. MacDowell, C. Vega, and A. López-Rodríguez, *J. Chem. Phys.* **111**, 3183–3191 (1999).
- [52] L. G. MacDowell, Ph.D. thesis, Universidad Complutense de Madrid, 2000.
- [53] L. G. MacDowell, C. Vega, and E. Sanz, *J. Chem. Phys.* **115**, 6220–6235 (2001).
- [54] L. G. MacDowell, P. Virnau, M. Müller, and K. Binder, *J. Chem. Phys.* **117**, 6360–6371 (2002).
- [55] L. G. MacDowell, C. Menduiña, C. Vega, and E. de Miguel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 2851–2857 (2003).
- [56] L. G. MacDowell, C. Menduiña, C. Vega, and E. de Miguel, *J. Chem. Phys.* **119**, 11367–11373 (2003).
- [57] K. Binder, M. Müller, P. Virnau, and L. G. MacDowell, *Adv. Polym. Sci.* **173**, 1–104 (2005).
- [58] P. Bryk and L. G. MacDowell, *J. Chem. Phys.* **129**, 104901 (2008).
- [59] P. Bryk and L. G. MacDowell, *J. Chem. Phys.* **135**, 204901 (2011).
- [60] L. G. MacDowell, *J. Chem. Phys.* **150**, 081101 (2019).

- [61] J. Luengo, “Fuerzas de van der Waals en la Superficie del Hielo,” Degree Thesis, 2019, universidad Complutense de Madrid.
- [62] J. Luengo and L. MacDowell, Master’s thesis, Facultad de Ciencias, 2020.
- [63] J. Luengo-Márquez and L. G. MacDowell, *J. Colloid. Interface Sci.* **590**, 527–538 (2021).
- [64] J. Luengo-Márquez and L. G. MacDowell, *J. Phys.: Condens. Matter* **34**, 275701 (2022).
- [65] J. Luengo-Márquez, F. Izquierdo-Ruiz, and L. G. MacDowell, *J. Chem. Phys.* **157**, 044704 (2022).
- [66] J. Benet, P. Llombart, E. Sanz, and L. G. MacDowell, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 096101 (2016).
- [67] D. N. Sibley, P. Llombart, E. G. Noya, A. J. Archer, and L. G. MacDowell, *Nat. Commun.* **12**, 239 (2021).
- [68] L. Baran, P. Llombart, W. Rzyško, and L. G. MacDowell, *ArXiv:2206.01313* pp. 45–69 (2022).
- [69] M. Faraday, *The Athenaeum* -, 640–641 (1850).
- [70] G. Henslow, *Nature* **23**, 11 (1880).
- [71] J. Benet, P. Llombart, E. Sanz, and L. G. MacDowell, *Mol. Phys.* **117**, 2846–2864 (2019).
- [72] P. Llombart, E. G. Noya, and L. G. MacDowell, *Sci. Adv.* **6** (2020).
- [73] D. Nenow and A. Trayanov, *J. Cryst. Growth* **79**, 801–805 (1986).
- [74] T. Kuroda and T. Gonda, *J. Cryst. Growth* **99**, 83–87 (1990).
- [75] G. Sazaki, S. Zepeda, S. Nakatsubo, M. Yokomine, and Y. Furukawa, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **109**, 1052–1055 (2012).
- [76] T. Kling, F. Kling, and D. Donadio, *J. Phys. Chem. C* **122**, 24780–24787 (2018).
- [77] J. Thomson, in *Collected Papers in Physics and Engineering*, J. Larmor and J. Thomson, eds., (Cambridge University Press, 1912), Chap. Congelation and Liquefaction, pp. 196–203, paper is from 1849.
- [78] W. Thomson, in *Collected Papers in Physics and Engineering*, J. Larmor and J. Thomson, eds., (Cambridge University Press, 1912), Chap. Congelation and Liquefaction, pp. 204–208, paper is from 1850.

- [79] J. Thomson and M. Faraday, in *Collected Papers in Physics and Engineering*, J. Larmor and J. Thomson, eds., (Cambridge University Press, 1912), Chap. Congelation and Liquefaction, pp. 212–219, discussion is from 1858.
- [80] J. Thomson and W. Thomson, Proc. R. Soc. Lond. **11**, 198–204 (1862).
- [81] M. Faraday, PRSL **10**, 440–450 (1860).
- [82] J. Thomson and M. Faraday, in *Collected Papers in Physics and Engineering*, J. Larmor and J. Thomson, eds., (Cambridge University Press, 1912), Chap. Congelation and Liquefaction, pp. 230–235, note is from 1861.
- [83] J. Thomson, in *Collected Papers in Physics and Engineering*, J. Larmor and J. Thomson, eds., (Cambridge University Press, 1912), Chap. Congelation and Liquefaction, pp. 206–211, paper is from 1857.
- [84] J. Tyndall and T. H. Huxley, Proc. B. Soc. Lond. **8**, 331–338 (1857).
- [85] B. E. Joly, Sci.Proc. R. Dublin Soc. **5**, 453 (1886).
- [86] O. Reynolds, Mem. Proc. Manchester Lit. Phil. Soc. **83**, 1–7 (1899).
- [87] B. E. Joly, Nature **59**, 485 (1899).
- [88] F. P. Bowden and T. P. Hughes, Proc. R. Soc. Lond. A **172**, 280–298 (1939).
- [89] F. P. Bowden, Proc. R. Soc. Lond. A **217**, 462–478 (1953).
- [90] B. Weber, Y. Nagata, S. Ketzetzi, F. Tang, W. J. Smit, H. J. Bakker, E. H. G. Backus, M. Bonn, and D. Bonn, J. Phys. Chem. Lett. **9**, 2838–2842 (2018), pMID: 29741089.
- [91] L. Canale, J. Comtet, A. Niguès, C. Cohen, C. Clanet, A. Siria, and L. Bocquet, Phys. Rev. X **9**, 041025 (2019).
- [92] D. Bonn, Nature **577**, 173–174 (2020).
- [93] R. W. Liefverink, F.-C. Hsia, B. Weber, and D. Bonn, Phys. Rev. X **11**, 011025 (2021).
- [94] T. Kuroda and R. Lacmann, J. Cryst. Growth **56**, 189–205 (1982).
- [95] Y. Furukawa and J. Wettlaufer, Phys. Today **60**, 70–71 (2007).
- [96] J. Hallett and B. J. Mason, Proc. R. Soc. Lond. A **247**, 440–453 (1958).
- [97] J. Hallett and B. J. Mason, Nature **181**, 467–467 (1958).
- [98] A. P. van den Heuvel and B. J. Mason, Nature **184**, 519–520 (1959).

- [99] T. Gonda and M. Kumbayashi, *J. Met. Soc. Jap.* **48**, 440–450 (1970).
- [100] D. Lamb and P. V. Hobbs, *J. Atmos. Sci.* **28**, 1506–1509 (1971).
- [101] D. Lamb and W. D. Scott, *J. Cryst. Growth* **12**, 21–31 (1972).
- [102] L. G. C. L. Hosler, *J. Meteorology* **14**, 415–420 (1957).
- [103] N. H. Fletcher, *The Chemical Physics of Ice* (Cambridge University Press, 1970), Cambridge Books Online.
- [104] H. R. Pruppacher and J. D. Klett, *Microphysics of Clouds and Precipitation* (Springer, Heidelberg, 2010).
- [105] R. Lacmann and I. Stranski, *J. Cryst. Growth* **13–14**, 236–240 (1972), third International Conference on Crystal Growth.
- [106] D. Lamb and W. D. Scott, *J. Atmos. Sci.* **31**, 570–580 (1974).
- [107] *Morphology of Crystals*, I. Sunagawa, ed., (Terra Scientific Publishing Company, Tokyo, 1987).
- [108] N. Akutsu and T. Yamamoto, in *Handbook of Crystal Growth (Second Edition)*, second edition ed., T. Nishinaga, ed., (Elsevier, Boston, 2015), pp. 265–313.
- [109] T. Kuroda, *J. Cryst. Growth* **65**, 27–35 (1983).
- [110] H. van Beijeren, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 993–996 (1977).
- [111] J. D. Weeks and G. H. Gilmer, *Adv. Chem. Phys.* **40**, 157–228 (1979).
- [112] J. D. Weeks, in *Ordering in Strongly Fluctuating Condensed Matter Systems*, R. T., ed., (Plenum, New York, 1980), pp. 293–317.
- [113] D. B. Abraham, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 1165–1168 (1980).
- [114] Y. Saito, in *Ordering in Strongly Fluctuating Condensed Matter Systems*, R. T., ed., (Plenum, New York, 1980), pp. 319–324.
- [115] K. Rommelse and M. den Nijs, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2578–2581 (1987).
- [116] S. Prestipino, G. Santoro, and E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4468–4471 (1995).
- [117] N. Akutsu, Y. Akutsu, and T. Yamamoto, *Phys. Rev. B* **64**, 085415 (2001).
- [118] R. Lacmann, *J. Jap. Assoc. Crystal Growth* **18**, 258–259 (1991).

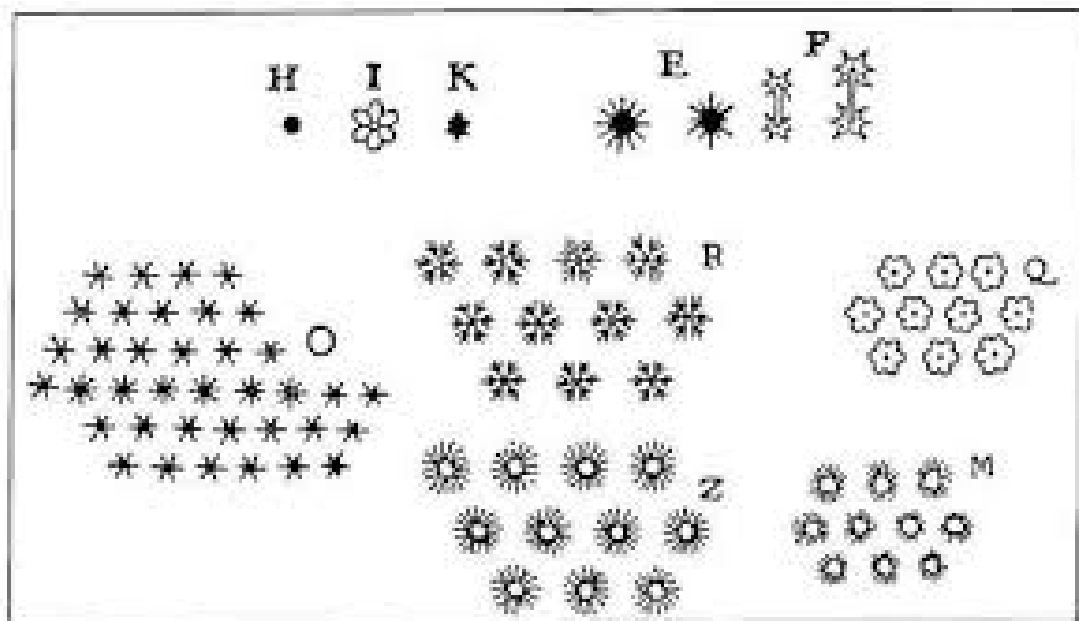
- [119] T. Kuroda and T. Gonda, *J. Met. Soc. Jap.* **62**, 552–561 (1984).
- [120] T. Kuroda and T. Gonda, *J. Met. Soc. Jap.* **62**, 563–572 (1984).
- [121] E. Yokoyama and T. Kuroda, *Phys. Rev. A* **41**, 2038–2049 (1990).
- [122] E. Yokoyama, *J. Cryst. Growth* **128**, 251–257 (1993).
- [123] Y. Furukawa, M. Yamamoto, and T. Kuroda, *J. Cryst. Growth* **82**, 665–677 (1987).
- [124] Y. F. A. Kouchi and T. Kuroda, *J. Phys.(Paris)* **48 (C1)**, 675–677 (1987).
- [125] A. Lied, H. Dosch, and J. H. Bilgram, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3554–3557 (1994).
- [126] H. Dosch, A. Lied, and J. H. Bilgram, *Surf. Sci.* **327**, 145–164 (1995).
- [127] H. Dosch, A. Lied, and J. H. Bilgram, *Surf. Sci.* **366**, 43–50 (1996).
- [128] M. Elbaum, S. G. Lipson, and J. G. Dash, *J. Cryst. Growth* **129**, 491–505 (1993).
- [129] X. Wei, P. B. Miranda, and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1554–1557 (2001).
- [130] H. Bluhm, D. F. Ogletree, C. S. Fadley, Z. Hussain, and M. Salmeron, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, L227–L233 (2002).
- [131] V. Sadtchenko and G. E. Ewing, *J. Chem. Phys.* **116**, 4686–4697 (2002).
- [132] T. Mitsui and K. Aoki, *Phys. Rev. E* **99**, 010801 (2019).
- [133] A. Döppenschmidt and H. Butt, *Langmuir* **16**, 6709–6714 (2000).
- [134] J. Gelman Constantin, M. M. Gianetti, M. P. Longinotti, and H. R. Corti, *Adv. Chem. Phys.* **18**, 14965–14978 (2018).
- [135] V. F. Petrenko, *The Surface of Ice*, Cold Regions Research and Engineering Laboratory (Special Report 94-22), 1994.
- [136] Y. Li and G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. C* **111**, 9631–9637 (2007).
- [137] B. Slater and A. Michaelides, *Nat. Rev. Chem* **3**, 172–188 (2019).
- [138] M. Schick, in *Liquids at Interfaces, Les Houches Lecture Notes* (Elsevier, Amsterdam, 1990), pp. 1–89.
- [139] C. A. Knight, *J. Colloid. Interface Sci.* **25**, 280–284 (1967).
- [140] C. A. Knight, *Phil. Magazine* **23**, 153–165 (1971).

- [141] M. Elbaum, Phys. Rev. Lett. **67**, 2982–2985 (1991).
- [142] T. Gonda, T. Arai, and T. Sei, Polar Meteorol. Glaciol. **13**, 38–42 (1999).
- [143] G. Sazaki, H. Asakawa, K. Nagashima, S. Nakatsubo, and Y. Furukawa, Cryst. Growth Des. **13**, 1761–1766 (2013).
- [144] H. Asakawa, G. Sazaki, K. Nagashima, S. Nakatsubo, and Y. Furukawa, Crystal Growth & Design **15**, 3339–3344 (2015).
- [145] H. Asakawa, G. Sazaki, K. Nagashima, S. Nakatsubo, and Y. Furukawa, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **113**, 1749–1753 (2016).
- [146] K.-i. Murata, H. Asakawa, K. Nagashima, Y. Furukawa, and G. Sazaki, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **113**, E6741–E6748 (2016).
- [147] Y. Nagata, T. Hama, E. H. G. Backus, M. Mezger, D. Bonn, M. Bonn, and G. Sazaki, Acc. Chem. Res. **52**, 1006–1015 (2019).
- [148] G. Sazaki, M. Inomata, H. Asakawa, E. Yokoyama, S. Nakatsubo, K. ichiro Murata, K. Nagashima, and Y. Furukawa, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials **67**, 100550 (2021).
- [149] G. Sazaki, K. ichiro Murata, H. Asakawa, K. Nagashima, S. Nakatsubo, and Y. Furukawa, J. Cryst. Growth **597**, 126853 (2022).
- [150] M. Allen and D. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, 2nd ed. (Clarendon Press, Oxford, 2017).
- [151] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, 2nd ed. (Academic Press, San Diego, 2002).
- [152] Y. Furukawa and H. Nada, J. Phys. Chem. B **101**, 6167–6170 (1997).
- [153] H. Nada and Y. Furukawa, J. Cryst. Growth **283**, 242 (2005).
- [154] J. L. F. Abascal, E. Sanz, R. G. Fernandez, and C. Vega, J. Chem. Phys. **122**, 234511 (2005).
- [155] J. L. F. Abascal and C. Vega, J. Chem. Phys. **123**, 234505 (2005).
- [156] C. Vega, M. Martin-Conde, and A. Patrykiewicz, Mol. Phys. **104**, 3583–3592 (2006).
- [157] M. M. Conde, C. Vega, and A. Patrykiewicz, J. Chem. Phys. **129**, 014702 (2008).
- [158] D. T. Limmer and D. Chandler, J. Chem. Phys. **141**, 18C505 (2014).

- [159] M. A. Sánchez *et al.*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **114**, 227–232 (2017).
- [160] P. B. Loudon and J. D. Gezelter, J. Phys. Chem. Lett. **9**, 3686–3691 (2018), pMID: 29916247.
- [161] Y. Qiu and V. Molinero, J. Phys. Chem. Lett. **9**, 5179–5182 (2018).
- [162] I. Pickering, M. Paleico, Y. A. P. Sirkin, D. A. Scherlis, and M. H. Factorovich, J. Phys. Chem. B **122**, 4880–4890 (2018).
- [163] P. Llombart, R. M. Bergua, E. G. Noya, and L. G. MacDowell, Phys. Chem. Chem. Phys. **21**, 19594–19611 (2019).
- [164] P. Llombart, E. G. Noya, D. N. Sibley, A. J. Archer, and L. G. MacDowell, Phys. Rev. Lett. **124**, 065702 (2020).
- [165] S. Dietrich, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, C. Domb and J. L. Lebowitz, eds., (Academic, New York, 1988), Vol. 12, pp. 1–89.
- [166] A. A. Chernov and L. V. Mikheev, Phys. Rev. Lett. **60**, 2488–2491 (1988).
- [167] R. Evans, R. J. F. L. de Carvalho, J. R. Henderson, and D. C. Hoyle, J. Chem. Phys. **100**, 591–603 (1994).
- [168] J. R. Henderson, Phys. Rev. E **50**, 4836–4846 (1994).
- [169] J. R. Henderson, Phys. Rev. E **72**, 051602 (2005).
- [170] R. Evans and J. R. Henderson, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 474220 (2009).
- [171] A. Michaelides and B. Slater, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **114**, 195–197 (2017).
- [172] V. A. Parsegian, *Van der Waals Forces* (Cambridge University Press, Cambridge, 2005), pp. 1–311.
- [173] E. M. Lifshitz, Soviet Phys. **2**, 73–86 (1956).
- [174] I. E. Dzyaloshinskii, E. M. Lifshitz, and L. P. Pitaevskii, Soviet Physics Uspekhi **4**, 153–176 (1961).
- [175] H. Hamaker, Physica **4**, 1058–1072 (1937).
- [176] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surfaces Forces*, 2nd ed. (Academic Press, London, 1991).
- [177] D. Tabor and R. H. S. Winterton, Proc. R. Soc. Lond. A **312**, 435–450 (1969).

- [178] D. B. Hough and L. R. White, *Adv. Colloid Interface Sci.* **14**, 3–41 (1980).
- [179] D. C. Prieve and W. B. Russel, *J. Colloid. Interface Sci.* **125**, 1–13 (1988).
- [180] S. A. Safran, *Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces and Membranes*, 1st ed. (Addison-Wesley, Reading, 1994).
- [181] B. W. Ninham and P. L. Nostro, *Molecular Forces and Self Assembly: In Colloids, Nanoscience and Biology* (Cambridge University Press, Cambridge, 2010).
- [182] H.-J. Butt and M. Kappl, *Surface and Interfacial Forces* (Wiley-VCH, Weinheim, 2010).
- [183] H. B. Casimir, In *Proc. Kon. Ned. Akad. Wet.*, **51**, 793 (1948).
- [184] J. Gregory, *J. Colloid. Interface Sci.* **83**, 138 – 145 (1981).
- [185] M. Elbaum and M. Schick, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1713–1716 (1991).
- [186] L. A. Wilen, J. S. Wettlaufer, M. Elbaum, and M. Schick, *Phys. Rev. B* **52**, 12426–12433 (1995).
- [187] N. Goldenfeld, *Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group* (Perseus Books, Reading, Massachusetts, 1992), pp. 1–394.
- [188] P. Nozières and F. Gallet, *J. Phys.(Paris)* **48**, 353–367 (1987).
- [189] T. Sugimoto, Y. Otsuki, T. Ishiyama, A. Morita, K. Watanabe, and Y. Matsumoto, *Phys. Rev. B* **99**, 121402 (2019).
- [190] N. H. Fletcher, *Phil. Mag. B* **66**, 109–115 (1992).
- [191] V. Buch, H. Groenzin, I. Li, M. J. Schultz, and E. Tosatti, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **105**, 5969–5974 (2008).
- [192] D. Pan, L.-M. Liu, G. A. Tribello, B. Slater, A. Michaelides, and E. Wang, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 074209 (2010).
- [193] V. F. Petrenko and R. W. Whitworth, *Physics of Ice* (Oxford University Press, Oxford, 1999).
- [194] S. W. Rick and A. D. J. Haymet, *J. Chem. Phys.* **118**, 9291–9296 (2003).
- [195] S. W. Rick, *J. Chem. Phys.* **122**, 094504 (2005).
- [196] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 2680–2684 (1935).
- [197] R. Howe and R. W. Whitworth, *J. Chem. Phys.* **90**, 4450–4453 (1989).

-
- [198] S. M. Jackson and R. W. Whitworth, *J. Chem. Phys.* **103**, 7647–7648 (1995).
- [199] S. M. Jackson, V. M. Nield, R. W. Whitworth, M. Oguro, and C. C. Wilson, *J. Phys. Chem. B* **101**, 6142–6145 (1997).
- [200] M. H. Müser *et al.*, *Tribol. Lett.* **65**, 118 (2017).
- [201] P. Oksanen and J. Heikonen, *Wear* **78**, 315–324 (1982).
- [202] S. Colbeck, *J. Glaciol.* **34**, 78–86 (1988).
- [203] E. Lozowski, K. Szilder, and S. A. Maw, *Sports Eng.* **16**, 239–253 (2013).
- [204] D. Buhl, M. Fauve, and H. Rhyner, *Cold Regions Science and Technology* **33**, 133–140 (2001), iSSW 2000:International Snow Science Workshop.
- [205] J. H. lever, S. Taylor, A. J. Song, Z. R. Courville, R. Lieblappen, and J. C. Weale, *J. Glaciol.* **64**, 27–36 (2018).



Discurso Sexto, Sobre la Nieve, la lluvia y el granizo. “El viernes, observé aún otra precipitación de la cual nunca había oído hablar que se ve en K, pero tan perfectamente talladas en hexágonos, siendo sus lados tan rectos y los seis ángulos tan iguales, que es imposible que los hombres logren nada tan exacto”. René Descartes, Los Meteoros, 1637.