

Ледяные узоры высокого давления

О «тонущем» льде

Джек Лондон в рассказе «На Сороковой Миле» описал удивительное явление — донный лед. Этот феномен, со слов очевидца, Лона Мак-Фэйна, выглядел так:

«Бросили мы грести, предоставив лодку течению, а сами свесились по обе стороны и всматривались в сверкающую воду. Знаешь, мне это напомнило те дни, которые я провел с искателями жемчуга, когда мне приходилось видеть на дне моря коралловые рифы, похожие на цветущие сады. Мы увидели донный лед: каждый камень на дне реки был облеплен гроздьями льда, как белыми кораллами.

Но самое интересное было еще впереди. Не успели мы обогнуть порог, как вода вокруг лодки вдруг стала белеть, как молоко, покрываясь на поверхности крошечными кружочками, — как бывает, когда хариус поднимается весной или когда на реке идет дождь. Это всплывал донный лед. Словно лодка продвигалась вперед в густой каше, как клей прилипавшей к веслам».

В это не очень-то верится. Всем известно, что при четырех градусах тепла и нормальном давлении у воды аномальная плотность — при температуре и выше, и ниже ее плотность меньше. В результате при дальнейшем охлаждении этой удивительной жидкости слои с температурой от 0 до 4°С вытесняются вверх, и плотность льда в точке затвердевания равна 0,92 г/см³, то есть на 0,08 г/см³ меньше, чем плотность нижележащей воды.

Однако здравый смысл нас подводит: донный лед действительно существует в природе. При быстром наступлении сильных морозов вода в северных реках может переохлаждаться до отрицательных температур, опускаться вниз в результате перемешивания и там кристаллизоваться на камнях, корягах и даже на взвешенных в воде песчинках. Донный лед легче воды и удерживается внизу, только если примерзает к подводным предметам или грунту. Это кристаллическая модификация водного льда с гексагональной структурой —

единственно возможная на поверхности нашей планеты.

Нечто похожее на лед лежит также на дне океанов, морей и некоторых озер в огромном количестве, но это отнюдь не застывшая чистая вода. Речь идет о кристаллогидратах газов, прежде всего метана и CO₂; с точки зрения специалиста по физической химии, это совсем особые вещества.

Четырнадцать братьев и прочая родня

А возможен ли в принципе тяжелый лед? Чтобы ответить на этот вопрос, следует приглядеться к тому, как вообще устроена твердая вода. И уже первый взгляд на нее показывает, что дело обстоит очень непросто. Сейчас известно целых четырнадцать братских разновидностей кристаллических водных льдов (причем один из них принимает два обличья), а также много аморфных льдов. Столь большое разнообразие структур связано с тем, что эти льды построены не из круглых атомов, а из сильно несимметричных молекул воды. Соединяют же эти молекулы в монолит водородные связи.

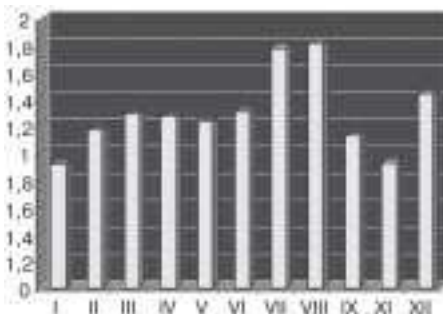
В школьном курсе химии водородная связь предстает как нечто эфемерное и в подметки не годящееся настоящим химическим связям — ковалентной или ионной. Однако именно эта связь придает ледяному кристаллу настолько высокую прочность, что из него можно делать скульптуры и строить чудесные дворцы (см. «Химию и жизнь», 2007, № 1). Во льду на каждую молекулу воды приходится четыре водородные связи. Две из них тянутся от ее атома кислорода к кислородам двух других молекул, а к ее атому кислорода, в свою очередь, протягиваются связи еще двух молекул воды. Эти связи образуют в пространстве разные узоры, поэтому разнообразие льдов получается большим.

Дополнительные нюансы вносит и расположение атомов водорода. Когда молекула воды одна-одинешенька, не возникает вопрос, где находятся ее атомы водорода. Когда же эта молекула пришла в соприкосновение с другими, да еще объединилась с ними в кристалл, этот вопрос уже не кажется лишенным смысла. В самом деле, у каждого кисло-

рода теперь не две, а четыре связи. И где именно находятся родные ему водороды? Казалось бы, ответ очевиден — это те, что ближе. А где гарантия, что он не стянул протоны у соседней молекулы? Связи-то эквивалентные. Это рассуждение позволяет сделать вывод, что на каждой межкислородной связи имеется по два положения для протона. Одно из них всегда занято, другое свободно, но какое именно? Тут возможны варианты. Если протоны занимают определенные места в соответствии с какой-то закономерностью, лед будет протонупорядоченным. Как правило, при таком упорядочении резко, в десятки раз, меняется диэлектрическая проницаемость льда и несколько уменьшается плотность. Когда же вероятности протона занять то или иное место равны, лед будет неупорядоченным.

Закономерность в расположении протонов должна подчиняться предложенному в тридцатые годы правилу Бернала — Фаулера. В соответствии с ним для того, чтобы лед можно было назвать протонупорядоченным, нужно, чтобы, во-первых, около каждого атома кислорода находились два и только два атома водорода, которые соединены с этим атомом ковалентными связями; во-вторых, на каждой водородной связи размещается один и только один атом водорода. При нарушении первой части этого правила возникают ионные дефекты, то есть вместо молекулы воды появляются ионы гидроксония H₃O⁺ либо гидроксильная группа OH⁻. При нарушении второй части — дефекты Бьеррума, когда на месте водородной связи есть два либо нет ни одного атома водорода.

1
Плотности кристаллических льдов (измерения проведены на льдах из тяжелой воды)





ЦИКЛ ВОДЫ

Вот так и возникло более дюжины видов льда, различающихся строением кислородного каркаса и порядком расположения протонов. Кстати, полиморфизм льда в конце XIX века открыл Густав Генрих Тамман, наш соотечественник (родился в 1861 году в Ямбурге, ныне Кингисепп). А большинство видов льда обнаружил в 1910–1930 годы американец Перси Уильямс Бриджмен, замечательный физик-экспериментатор и философ.

Водные кристаллические льды по сложившейся традиции обозначают римскими числами, которые присваивали им в порядке обнаружения, аморфные же льды называют аббревиатурами. Например, АЛВП — аморфный лед высокой плотности, АЛНП — аморфный лед низкой плотности и так далее. Плотности льдов можно увидеть на рисунке 1.

Льды нормального давления

Не следует думать, что все разнообразие льдов или хотя бы его часть можно получить в нормальных, привычных нам условиях, скажем, заморозив воду до крайне низкой температуры. Нет. При нормальном давлении всегда будет получаться один-единственный лед I_h с гексагональной структурой, подобной пчелиным сотам (рис. 2). Именно этот лед мы наблюдаем в природе и в собственном холодильнике. Протоны в нем не упорядочены, то есть способны занимать какие угодно места на соединяющих атомы кислорода водородных связях. При этом это состояние лед I_h сохраняет при охлаждении вплоть до абсолютного нуля.

А можно ли добиться у этого льда порядка? Да, для этого существует хитрый способ: добавить в воду немного щело-

чи. Тогда при затвердевании в структуре льда получают дефекты в виде ионов гидроксидов. Из-за этого молекулы воды обретают некоторую степень свободы, например им будет проще поворачиваться. Такой дефектный лед I_h при глубоком охлаждении, ниже 72K при нормальном давлении, упорядочивается и становится льдом XI, в котором протоны упорядочены. У него ромбическая кристаллическая решетка, а структура, если взглянуть вдоль одной из осей, гексагональная, как у I_h . Лед XI зарождается сразу во многих центрах, и в результате монокристалл льда XI превращается в поликристалл. Скорее всего, эти кристаллики нового льда возникают около гидроксильных дефектов.

Льды быстрого охлаждения

При нормальном давлении можно получить и кубическое обличье льда I. Такой лед не вырастет из гексагонального при глубоком охлаждении, для этого требуется идти другим путем, а именно — очень быстро охладить жидкую воду до низкой температуры. Например, заморозить ее на чрезвычайно холодной металлической пластине (с температурой 163–183K) или охладить эмульсию капель до 150–190K за десятитысячные доли секунды. При отогревании, достигнув температуры 193K, метастабильный кубический лед I_c превращается в стабильный гексагональный. Лед I_c порой появляется и при замораживании воды в капиллярах, чему, видимо, способствует взаимодействие воды с материалом стенки и наследование его структуры.

Кстати, аналогичным способом — быстрым охлаждением — получают и аморфные льды. В этом ничего удивительного нет, почти любое кристаллическое вещество можно быстрым охлаждением из расплава перевести в метастабильное аморфное состояние. Именно при осаждении водяного пара на медную пластинку, охлажденную ниже 163K, впервые был получен аморфный лед с плотностью 0,93 г/см³, он же аморфная твердая вода, или стеклообразная вода. Если менять температуру подложки и скорость осаждения, то можно получать и лед другой плотности. Так, при 77K и скорости осаждения 10 мг в час получается лед плотности 0,94 г/см³, а при 10K и скорости 4 мг в час — 1,1 г/см³, причем его структура, хоть и лишенная дальнего порядка, оказывается гораздо сложнее, чем у предыдущего аморфного льда. До сих пор неясно: одна и та же модификация аморфного льда (с плотностью 0,94 г/см³) образуется при нагревании АЛВП и при осаждении из пара или они различаются?

Самый тяжелый из аморфных льдов получают, однако, из льда I_h . Для этого кристаллический лед охлаждают до 77K,

а потом сдавливают. Когда давление достигает интервала 1–1,5 ГПа, объем образца резко уменьшается — это означает, что кристаллическая структура как-то перестроилась. Как именно — показывает рентгеновское исследование порошка полученного льда: дальний порядок в расположении молекул воды оказывается разрушенным и получается аморфный лед, причем при возврате к атмосферному давлению порядок не восстанавливается. Плотность такого льда при давлении 1 ГПа равна 1,3 г/см³, а при нормальном давлении — 1,17 г/см³. Если лед высокой плотности нагреть при нормальном давлении, он не превратится в исходный лед I_h , а вместо этого станет еще одной модификацией аморфного льда, на сей раз с низкой плотностью, 0,94 г/см³. Этот лед при дальнейшем нагревании в районе 150K закристаллизуется, но опять не в исходный лед I_h , а примет кубическое обличье льда I_c . Вот так, однажды загнав систему в сильно неравновесное состояние, никак не удается вернуть ее в состояние стабильное.

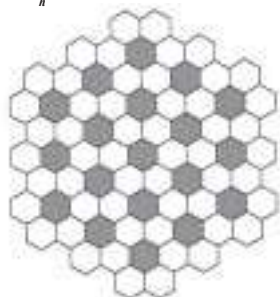
С аморфными льдами можно ставить и другие интересные опыты, превращая их в новые льды. В частности, одно из таких превращений приводит к получению аморфного льда сверхвысокой плотности: при атмосферном давлении она равна рекордным 1,25 г/см³.

Тяжелые аморфные льды вполне могли бы утонуть в обычной воде, но этого не случается: слегка нагревшись, они превратятся в кристаллический лед, плотность которого окажется меньше водяной, и тот, не успев растаять, всплывет вверх. Обратите внимание, что слово «плавление» к аморфному льду неприменимо, поскольку этот процесс происходит в интервале температур, что по-английски называется «softening» (размягчение). Но мы рискуем использовать для него слово «таяние», как и для кристаллических льдов. С таянием аморфных льдов связана одна из тех загадок, что не дают спать многочисленным исследователям замерзшей воды.

Глядя на диаграмму состояния льда, то есть на зависимость его структуры от температуры и давления, можно увидеть очень интересную особенность. Оказывается, граница между аморфными льдами низкой и высокой плотностей протягивается и в область жидкой фазы. Получается, что при плавлении каждого из этих льдов должна получаться соответственно менее и более плотная вода, причем разница удельных объемов у этих двух вод может достигать 20%. Температура же этого плавления лежит в интервале от 130 до 200K (в зависимости от давления). Можно предположить, что есть еще точка, где сосуществуют три жидких фазы: две соответствуют размягченному АЛНП и АЛВП, и одна — обычной жидкой. Ее координаты — 0,1 ГПа и

2

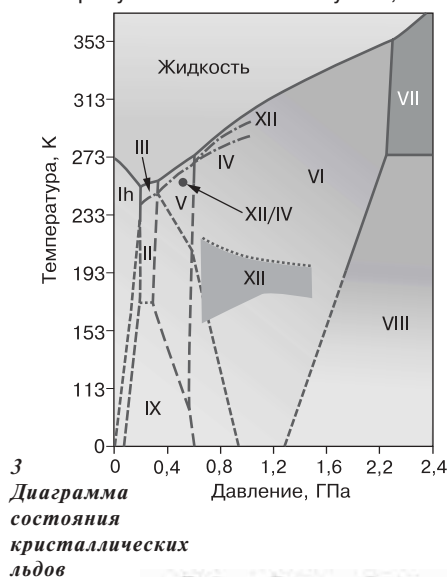
Структура льда I_h



200K. Одну из научных статей с описанием этого интересного гипотетического явления автор так и озаглавил: «Две воды и без льда, будьте любезны». Возможна ли такая ситуация в реальности? Пока неизвестно. К сожалению, довести аморфные льды до прямого превращения в жидкость не удастся; при нагреве до примерно 150K они становятся кристаллическим льдом. А он тает при гораздо более высокой температуре.

Давление порождает тяжелые льды

Читатель уже, наверное, и сам догадался, что игры со льдами, как правило, связаны с их охлаждением до температур сухого льда, жидкого азота, а то и гелия, а также со сжатием до давления в тысячи атмосфер. Общее представление о результатах можно получить, гля-



4
Лед II

дя на рисунок 3, где показана диаграмма состояния кристаллических льдов. Детали же таковы.

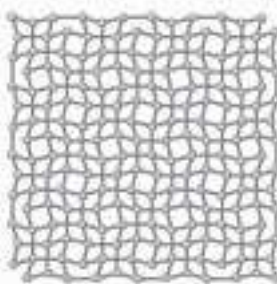
Многие льды высокого давления можно сохранить и при нормальном давлении. Для этого их охлаждают в жидком азоте, а затем давление сбрасывают. Именно на таких закаленных льдах и были проведены основные исследования. Они показали, что их строение весьма разнообразно.

Структуру первого льда высокого давления, льда II, определили на заре исследований в этой области, когда появились первые мощные приборы для рент-

геноструктурного анализа, а именно в 1964 году. Как оказалось, этот лед состоит из полых колонок, образованных шестизвенными гофрированными циклами. Каждая колонка окружена шестью такими же колонками, сдвинутыми друг относительно друга на треть периода. Структуру этого льда можно получить, если часть сот льда I_h развалить и превратить их в ажурные каркасы, связывающие остальные соты (рис. 4). При этом размер получившихся шестигранных каналов сильно увеличивается — именно у льда II самые широкие каналы, их диаметр составляет 3Å. В таких каналах могут располагаться атомы гелия, неона и даже молекулы водорода.

Главная странность, связанная с льдом II, состоит в том, что в чистом виде его никто не получал — он стабилизируется в присутствии следовых количеств газов. Если, например, давление создают с помощью гелия, он неизбежно растворится в замерзающей воде. Есть сведения, что аргон — другой инертный газ, пригодный для использования в этой установке, — тоже способен дать твердые растворы. А расположен лед II на диаграмме состояния между льдом III и льдом IX. Они различаются между собой упорядочением протонов, кислородный же каркас у них одинаков: спирали из одних молекул воды, как будто нанизанные на оси из других молекул воды (рис. 5). Исследования льда III проводить сложно: нет никакой возможности его закалить. При охлаждении до температуры жидкого азота, 78K, он неизбежно упорядочивается и становится льдом IX. Расположение льда II с его оригинальной структурой между двумя столь похожими льдами представляется не совсем законным, однако исследователи все-таки считают его настоящим льдом.

5
Льды III и IX обладают одинаковыми каркасами



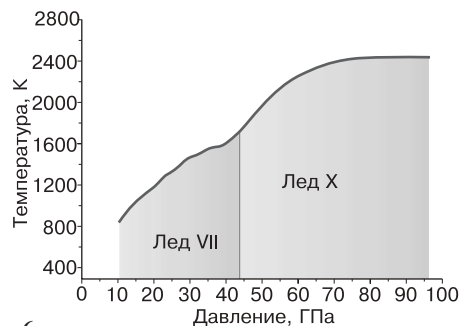
Получить гидраты того же гелия на основе льда II можно двумя способами. Во-первых, приложить (в атмосфере гелия) к воде давление в 0,28–0,5 ГПа и охладить ее до 250–270K. Хотя в этой области диаграммы стабильны льды III и V, получится гидрат на основе льда II. Что интересно, протоны в нем уже упорядочены. (Обычно они упорядочиваются только при сильном охлаждении уже получившегося льда.) Во-вторых, можно растворить гелий во льду I_h при низкой температуре и давлении 0,3 ГПа.

Появление гелия приводит к расширению кристаллической решетки, и затем ее нагрев до 180K помогает пройти структурному превращению.

Относительная легкость получения твердых растворов в льду II, а также его высокий потенциал в качестве хранилища газообразного водорода (одна молекула газа на шесть молекул воды) привлекают к нему внимание ученых-практиков: сейчас активно обсуждается возможность его применения в водородной энергетике.

Порядок среди протонов

Точно так же, как нельзя закалить лед III, невозможно закалить и лед VII — он всегда будет превращаться в лед VIII с упорядоченным расположением протонов. Со льдом VII связана такая любопытная история. Согласно диаграмме состояния, при высоком, свыше 30 ГПа, давлении его температура плавления сильно возрастает — до 1600K (рис. 6). Однако при таких давлениях и температурах жидкой воды уже нет, есть сверхкритический флюид. Получается, что с этим льдом возможен необычный фазовый переход — из твердого вещества сразу во флюид и обратно. В связи с развитием сверхкритических технологий этот процесс может представлять некоторый интерес. В недрах Земли такие температуры и давления не редкость, значит, вода там может оказаться не в виде жидкости или флюида, а в твердом состоянии, на что исследователей, не знакомых с учением о льде, может и не рассчитывать.



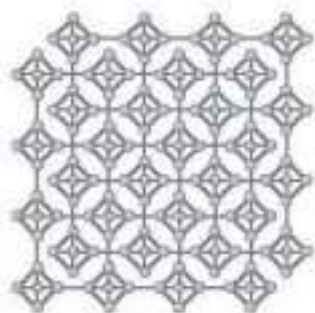
6
Линия плавления льдов VII и X в области высоких давлений

Структуры льдов VII и VIII представляют собой два каркаса льда I_c , вставленных друг в друга. В результате получается полноценная объемноцентрированная кристаллическая решетка. Различие между каркасами таково: молекулы, входящие в каркас, связаны друг с другом водородными связями, а сами каркасы друг с другом не связаны никак. По мере увеличения давления расстояние между атомами кислорода будет уменьшаться. И однажды окажется, что энергия нахождения протона посередине этой связи будет самой маленькой по сравне-

нию с другими местами. В результате получится структура льда X. Это совсем необычный лед: в нем молекулы воды утратили свою индивидуальность. В то же время это фактически предельный лед — атомы кислорода у него выстроены в правильную решетку, протоны упорядочены. Единственное, что от него можно ожидать, — это переход к более плотной решетке. И намеки на это имеются: при дальнейшем увеличении давления плотность льда X сначала растет плавно, а затем меняется скачком. Тем не менее провести исследования структуры как льда X, так и этой модификации высокого давления пока не удалось.

Льды V и VI

Однако вернемся к не столь большим давлениям. В этой области стабильны льды V и VI. Они обладают самыми напряженными структурами среди всех кристаллических льдов. Например, в льде V углы между соседними атомами кислорода составляют от 86 до 132°, что силь-



7
Лед VI
состоит из двух вставленных друг в друга каркасов, между которыми нет водородных связей

но отличается от валентного угла в свободной молекуле воды (105°). Такая структура обладает большим запасом энергии. Видимо, поэтому охлаждением не удастся добиться того, чтобы все протоны заняли свои места: этот лед всегда остается не до конца упорядоченным.

У льда VI вообще нет никакого желания упорядочивать свои протоны. Структура же его, как и льдов более высокого давления, представляет собой два вставленных друг в друга каркаса (рис. 7). У этого льда есть интересная особенность: основу его структуры составляют гексамеры — блоки из шести молекул воды. Их конфигурация в точности повторяет строение устойчивого кластера воды, которую дает расчет. Исследователи полагают, что такие кластеры присутствуют в водяном паре, особенно при высоком давлении. Тогда лед VI можно считать конденсатом этих устойчивых кластеров.

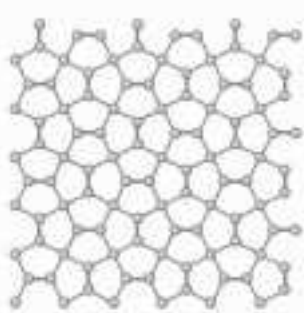
Метастабильные льды

Помимо стабильных, есть и два метастабильных льда, IV и XII. Лед IV заме-

тили еще во время первых работ по созданию диаграммы состояния льда. Он получается вместо льда V или VI при замерзании переохлажденной воды в соответствующем интервале давлений. Как видно из рисунка (см. анонс статьи), этот лед обладает самой красивой структурой.

Вообще-то обычно при застывании переохлажденной воды возникает сразу несколько метастабильных льдов, но лишь лед IV существует достаточно долго, чтобы его можно было исследовать, остальные же переходят в стабильные фазы за считанные секунды. Один из таких метастабильных льдов — это лед XII (рис. 8). В 1998 году его случайно открыли Джон Финни с коллегами, изучая гидраты аргона. Они медленно охлаждали тяжелую воду в атмосфере аргона при 0,55 ГПа и температуре 260K и неожиданно получили новую модификацию льда.

А спустя два года оказалось, что лед XII существует не только в узкой полоске вблизи линии холодной воды, но и в



8
Лед XII

большой области низких температур в районе стабильности льда VI. Правда, попасть туда с помощью охлаждения нельзя. Для этого надо сжимать лед I_h до давления 1,8 ГПа при температуре жидкого азота. Обычно при этом получается аморфный лед высокой плотности. Однако в одном из опытов М.Коза с коллегами получили кристаллический лед. Как оказалось, дело было в несовершенстве аппаратуры. Во время сжатия возникали внезапные скачки давления, которые сильно нагревали образец, местами до 260K. Этот-то нагрев и приводил к кристаллизации аморфного льда. Несмотря на то что энергия льда XII оказывается выше, чем у стабильного льда VI, он, образовавшись, ведет себя как вполне стабильная фаза. В конце концов, алмаз при нормальных условиях тоже метастабилен, но это не мешает ему существовать миллионы лет, не превращаясь в стабильный графит.

Что за льды есть в природе?

Конечно, человеку проще всего встретить лед I_h. С остальными он, как правило, не сталкивается. Однажды было



ЦИКЛ ВОДЫ

высказано предположение, что за долгие миллионы лет лед I_h Антарктиды или Гренландии мог превратиться в протоноупорядоченный лед XI. Однако тщательное изучение кернов, извлеченных из глубин ледяных щитов, эту гипотезу не подтвердило. Есть разговоры и о том, что в результате надвигания материковых плит, когда возникают гигантские давления, может образовываться и накапливаться в огромных количествах лед VII, но эта гипотеза не подвергалась экспериментальной проверке. Некоторые редкие виды гало вокруг Солнца и Луны удается объяснить присутствием в атмосфере необычных льдов, в частности льда I_c. Другим свидетельством существования такого льда в воздухе служат странные снежинки, в которых оси соседних сросшихся кристалликов составляют 70°: зародышем для таких снежинок мог стать кристалл льда I_c.

На планетах Солнечной системы может встретиться больше разных льдов, особенно на покрытых ледяным щитом спутниках Юпитера и Сатурна. Расчет плотности и тепловых потоков с поверхности спутников позволяет прийти к выводу, что у Ганимеда и Каллисто должна быть ледяная оболочка, в которой чередуются льды I, III, V и VI. У Титана льды образуют не кору, а мантию. Ее внутренний слой состоит из льда VI, других льдов высокого давления и клатратных гидратов, а сверху расположен лед I.

В общем, кристаллические льды высокого давления могут быть широко представлены в Солнечной системе, и человек, приступив к их освоению, неизбежно столкнется с этими веществами. «Я много лет исследую льды и не перестаю удивляться: насколько разнообразны те структуры, которые может порождать вода. Воистину, как писал Пиндар, это самое благородное вещество на Земле», — говорит доктор химических наук Г.Г.Маленков из Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина. Его обзор, написанный в соавторстве с кандидатом физико-математических наук Е.А.Желиговской («Успехи химии», 2006, №1), послужил основой для этой статьи.

В оформлении статьи использованы результаты компьютерного моделирования структур льда, полученные Г.Г.Маленковым и его сотрудниками.

