

Под увеличительным стеклом снежинки
казались гораздо более крупными,
чем были на самом деле,
и походили на роскошные цветы
или десятиконечные звезды.
Видишь, как хорошо сделано! —
сказал Кай. — Снежинки гораздо
интереснее настоящих цветов!
И какая точность!
Ах, если бы только
они не таяли!

Г.-Х. Андерсен.
«Снежная Королева»



ЛЕД-ИКС

Кандидат физико-математических наук
А. В. ЗАРЕЦКИЙ

Лед всегда представлялся человеку символом красоты, точности, величия. Но красоты суровой, красоты, несущей в себе холод, зло, а порой и смерть. Недаром Данте представлялось, что лед должен находиться в самом центре Земли, у последней ступени, ведущей в Ад, а сокровища Сатаны скрыты в ледяном сундуке.

Бесспорно, исследование художником явлений природы и законов мироздания идет через его эмоциональное восприятие окружающего мира. Ученый же должен быть бесстрастен, как при выборе объекта исследования, так и при анализе многочисленных (и порой противоречивых) данных.

А чем может быть интересен лед с точки зрения физики?

Химическая формула льда — H_2O . При охлаждении вода замерзает, выражаясь точнее, кристаллизуется. В настоящее время обнаружено тринадцать (!) различных структурных форм льда. Пусть это число считается некоторыми несчастливым, но оно ставит лед в особое положение — ни одно столь же простое по химическому

составу вещество не может похвастать таким обилием фазовых переходов. Вот и первый повод пристальной приглядеться к этому объекту.

На рисунке 1 показана практически вся фазовая диаграмма H_2O . Она изучена достаточно неплохо, хотя все еще богата белыми пятнами. Достаточно сказать, что лед-X и лед-XI были обнаружены всего лишь несколько лет назад. Лед, к которому мы все привыкли, тоже указан на диаграмме — это лед-I, или, точнее, лед-I_h. При нормальном давлении и 0 °С его удельная плотность $0,917 \times 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, он легче воды, т. е. в процессе кристаллизации плотность воды уменьшается.

Это совершенно необычное свойство льда (ведь обычно кристаллизация ведет к увеличению плотности) имеет громадное значение для жизни на Земле. Ледяной панцирь, образующийся на поверхности воды, создает столь эффективную теплоизоляцию, что водоемы редко промерзают на всю глубину. Не хочется и думать, что было бы с подводным миром, будь лед хоть чуточку тяжелее воды!

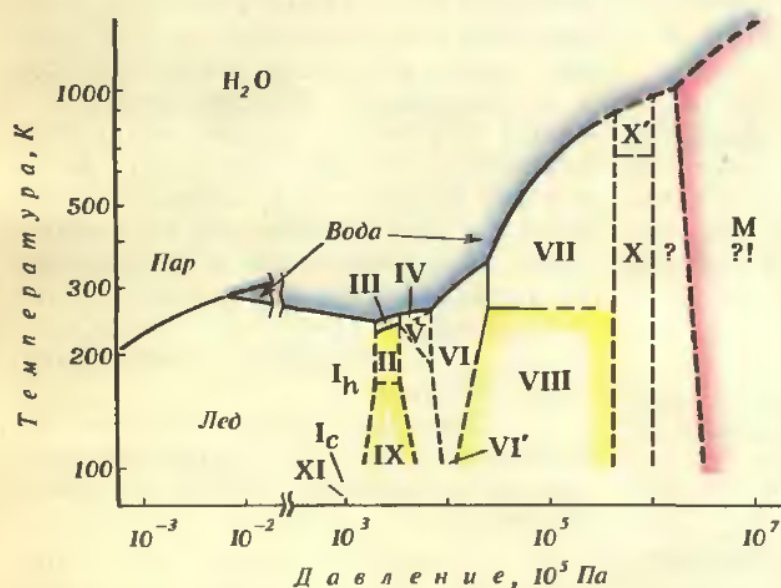


Рис. 1.

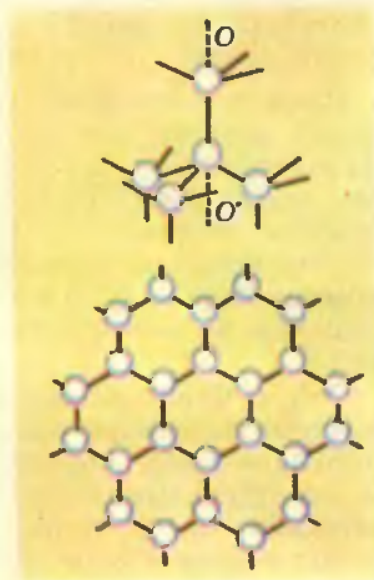


Рис. 2.

Давайте теперь рассмотрим кристаллическую структуру льда- I_h . Еще в 1917 году были проведены первые рентгенографические исследования. С кислородом разобраться было сравнительно несложно. В 1922 году английский физик У. Брэгг показал, что каждый атом кислорода должен находиться примерно в центре масс своих ближайших соседей. Скоро стало ясно, что кислородная решетка имеет так называемую гексагональную структуру и выглядит так, как показано на рисунке 2. Посмотрите внимательно — поворот решетки на 60° вокруг оси OO' оставляет решетку неизменной. Именно поэтому при всем многообразии снежинок (а ведь снег — это тоже лед) они симметричны. (Только великий сказочник Андерсен немного ошибся — снежинки похожи не на десяти-, а на шестиконечные звезды.)

А вот определить правильное расположение атомов водорода долго не удавалось. Дело в том, что рентгеновские лучи рассеиваются, в основном, на электронах. А электроны почти все время находятся около атомов кислорода, и поэтому обнаружить водородные атомы при помощи дифракции рентгеновских лучей очень трудно. Вначале считали, что атомы водорода располагаются посередине между ближайшими атомами кислорода. Это очень симметричная структура. Но давайте подумаем вместе, насколько она реальна.

Прежде всего ясно, что, так как в такой решетке все атомы водорода находятся посередине между атомами кислорода, мы имеем дело с типичным ионным соединением. Но диэлектрическая проницаемость таких веществ обычно меньше 10, а у льда она около 100, т. е. на порядок больше. Неувязка.

Далее. Оказывается, в инфракрасной области спектры льда, воды и водяного пара (а водяной пар — это фактически отдельные молекулы H_2O) чрезвычайно похожи. А эти спектры отражают молекулярную структуру вещества. Значит, в кристалле льда молекула воды «сохраняется». Такие кри-

сталлы называются молекулярными. Займемся теперь несложной арифметикой. Из рентгенографических данных известно расстояние между атомами кислорода в льде — $2,76 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$). Значит, в симметричной модели водородные атомы должны были бы располагаться на расстоянии $1,38 \text{ \AA}$ от атомов кислорода. Но в «самостоятельной» молекуле воды расстояние $O - H$ равно $0,96 \text{ \AA}$, что никак не согласуется с симметричной моделью.

Итак, стало ясно, что необходимо искать такую структуру, в которой сохраняется определенная самостоятельность молекулы H_2O . Несколько таких структур было предложено английскими физиками Дж. Берналом и Р. Фаулером в 1933 году. Решетки получились очень сложными, и может быть поэтому в заключение своей работы Бернал и Фаулер предложили совершенно необычную модель льда. По их гипотезе, в предплавленной области лед может оставаться кристаллическим только в смысле расположения целых молекул воды, но ориентация самих молекул может быть в определенной степени произвольной.

Эту чрезвычайно важную и очень интересную мысль развил американский физик и химик Л. Полинг. Согласно его представлениям лед- I_h является кристаллом только по отношению к атомам кислорода (т. е. только атомы кислорода располагаются в определенном порядке, образуя в общей структуре независимую кристаллическую решетку — так называемую подрешетку). Атомы же водорода не упорядочены, но их координаты не произвольны, а подчиняются определенным правилам — так называемым правилам Бернала — Фаулера — Полинга (БФП-правилам). Вот они:

1. Протоны располагаются на линии, соединяющей атомы кислорода, на расстоянии $0,95 \text{ \AA}$ от атома кислорода.

2. У каждого атома кислорода находятся два и только два протона.

3. Между соседними атомами кислорода находится один и только один протон.

На рисунке 3, а схематически показан элемент решетки льда, удовлетворяющий БФП-правилам.

Итак, лед- I_h не является в классическом смысле слова ни кристаллическим (разупорядочена водородная подрешетка), ни аморфным (упорядочена кислородная подрешетка) твердым телом. И вновь повод для физических исследований, да еще какой!

Так что же, лед никогда не бывает «настоящим кристаллом»?

Чтобы четко ответить на этот вопрос, нужно уточнить, какой лед имеется в виду. Дело в том, что лед-II, лед-VIII, лед-IX, лед-XI являются такими «настоящими кристаллами». В этих модификациях льда и атомы кислорода, и атомы водорода упорядочены и занимают вполне определенные места.

Еще более интересным является лед-X. Хотя споры по поводу структуры этого льда пока не стихают, видимо, можно считать установленным, что в льде-X атомы водорода находятся как раз посередине между соседними атомами кислорода. Но взгляните в фазовую диаграмму. Для получения такой структуры требуется сжать воду до давления порядка 50 ГПа ($50 \cdot 10^9$ Па), т. е. на 1 мм^2 необходимо «положить» груз в 5 тонн!

А если увеличивать давление дальше? Что будет со льдом? Экспериментально ответить на этот вопрос, к сожалению, пока нельзя. Но ученые считают, что при увеличении давления еще на порядок лед станет... металлом. Металлический лед! Пока это кажется фантастикой. Что ж, поживем — увидим.

Вернемся к нашему «обычному» льду — льду- I_h . Известно, что при охлаждении все твердые тела стремятся к упорядочению своей структуры. Значит, при охлаждении льда- I_h протоны рано или поздно должны занять вполне определенные «кристаллические позиции». Теоретические оценки показывают, что при

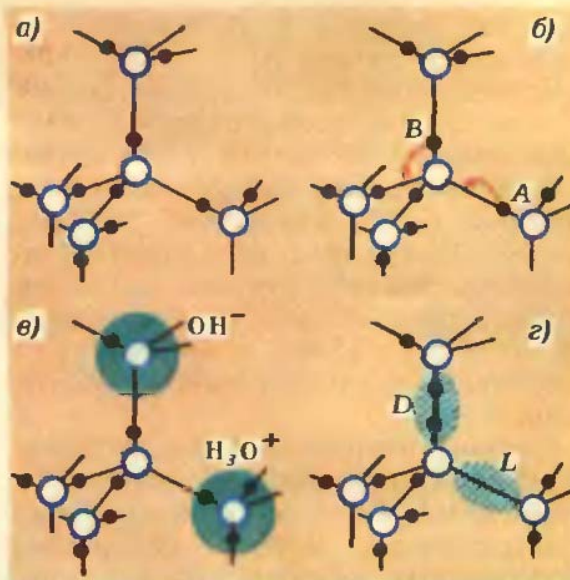


Рис. 3.

температуре 60 — 70 К упорядочение протонов энергетически выгодно. Итак, чтобы лед- I_h стал «настоящим кристаллом», надо понижать температуру. Но при охлаждении увеличивается характерное время перераспределения протонов (чем холоднее, тем медленнее «передвигаются» протоны по кислородной подрешетке). В химически чистом льде при 120 К протоны перераспределяются за 10 с, при 100 К — за час, при 90—95 К — за день. При температуре кипения жидкого азота (78 К) придется ждать год, пока выстроится упорядоченная водородная подрешетка, а уже при 70—73 К на это потребуется целая человеческая жизнь! И не дай бог сразу понизить температуру до 40—45 К — при этой температуре время перераспределения протонов равно... возрасту Вселенной (5×10^{17} с).

Правила Бернала — Фаулера — Полинга объясняют многие свойства льда. Но представьте себе кристалл, в котором бы эти правила выполнялись абсолютно строго. Посмотрите внимательно на решетку льда (рисунок 3, а) — возможно ли в ней движение протонов? Оказывается, нет. Стоит протону А переместиться так, как указано на рисунке 3, б, и сразу нарушится 2-й пункт БФП-правил. Движение протона В по пути, указан-

ному на рисунке 3, б, приводит к нарушению пункта 3.

Но ведь известно, что лед не является идеальным диэлектриком, а обладает вполне измеримой электропроводностью, причем протонной. Значит, протоны могут двигаться! Так что же — БФП-правила не верны? Правильней всего ответить так: они почти всегда верны, но именно исключениями из этих правил и обусловлены удивительные электрические свойства льда.

В конце пятидесятых годов швейцарский физик Жаккар предложил очень изящный способ описания этих электрических свойств движением своеобразных дефектов, возникающих именно при нарушении БФП-правил. Это очень необычный механизм электропроводности, поэтому давайте рассмотрим его подробнее.

«Испортим» решетку льда, нарушив 2-е из БФП-правил: от одного атома кислорода уберем протон, а другому добавим — как на рисунке 3, в. Мы получим так называемые ионные дефекты (их обозначают OH^- и H_3O^+). Теперь испортим решетку, нарушив правило 3, — так, как показано на рисунке 3, г. При этом возникнут ориентационные дефекты (так называемые *L*- и *D*-дефекты).

Дефекты всегда присутствуют в реальной структуре льда, но их очень мало — в химически чистом льде при температуре — 10°C на $3 \cdot 10^{11}$ молекул воды приходится около 10^5 ориентационных дефектов и всего лишь пара ионных дефектов.

На рисунке 4, а показано, как может происходить движение протонов. Рассмотрим ионный дефект H_3O^+ . Протон 1 переходит на место, отмеченное крестиком. Раньше H_3O^+ -ион был у кислородного атома I, а теперь он будет находиться у кислорода II. Далее протон 2 переходит на место, тоже отмеченное крестиком, — теперь ион H_3O^+ находится уже у атома III, и т. д. Мы видим, что каждый раз движутся разные протоны, как бы передавая друг другу эстафету. И в результате H_3O^+ -ион «проходит» весь путь «сам». На рисунке 4, б показана

решетка льда после перемещения H_3O^+ -иона из положения I в положение X.

Мы для наглядности взяли гипотетическую плоскую квадратную решетку льда. В этой решетке у каждого атома кислорода оказывается четыре эквивалентных кислородных соседа, как и в реальной трехмерной решетке, и поэтому все полученные здесь выводы справедливы и для истинной решетки льда. Попробуйте сами разобраться, как движутся OH^- -ионы, *L*- и *D*-дефекты.

Оказалось, что и в некоторых других веществах механизм проводимости такой же. Сейчас даже многие биохимики с вниманием следят за изучением механизма электропроводности льда, поскольку в ряде биологических объектов перенос протонов очень напоминает движение протонов в льде.

Теория Жаккара многое объяснила, но с каждым годом растет число экспериментальных фактов, которые требуют дальнейшего углубления существующих представлений. Появляются новые, и порой очень необычные, гипотезы. Согласно одной из таких смелых гипотез, истинными носителями заряда в льде являются электроны, «оседлавшие» движущиеся протонные дефекты. Так ли это — покажет время.

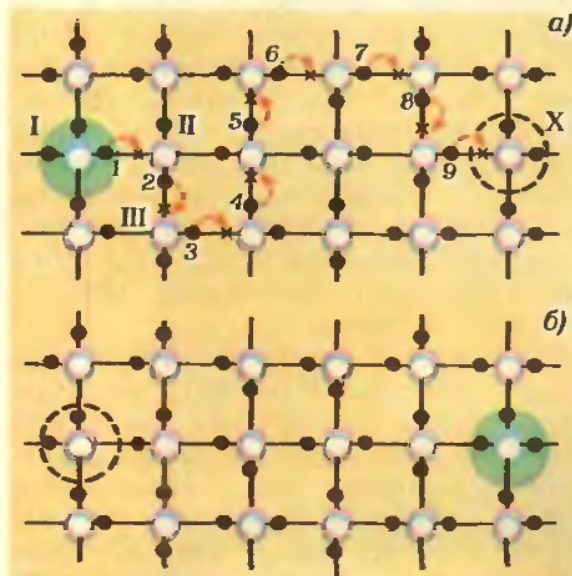


Рис. 4.

Объемные свойства льда представляются достаточно необычными и даже экзотичными, но свойства поверхности льда еще удивительней.

Разбудите любого человека среди ночи и спросите, при какой температуре плавится лед? «Конечно, при 0°C ». Но вот на вопрос «при какой температуре начинает таять поверхность льда?», пожалуй, не смогут однозначно ответить даже специалисты по физике льда.

С точки зрения фундаментальной науки исследования поверхности льда чрезвычайно интересны. Но эти исследования имеют не меньшее, если не большее, прикладное значение. Движение ледоколов, борьба с оледенением кораблей и самолетов, строительство в полярных и заполярных областях, движение ледников — во всех этих случаях важно знать, что же происходит на поверхности льда, т. е. на границе раздела лед — металл, пластик, различный грунт и т. д. Необходимо знать механизмы сцепления льда с различными конструкционными материалами, характер и величину трения и тому подобные характеристики. А как нужны материалы с минимальным коэффициентом трения для различных спортивных снарядов!

Кстати, а почему многие материалы так хорошо скользят по льду?

Возможно, этот вопрос многим покажется простым. Ведь хорошее скольжение — это когда между телом и льдом имеется слой воды. А когда тело сильно давит на лед, он плавится — под давлением плавление начинается при более низкой температуре.

Давайте разберемся. Как следует из фазовой диаграммы, температура плавления льда понижается на 1°C при дополнительном давлении $\Delta p = 10^7$ Па. Пусть масса конькобежца $M = 60$ кг, а сечение конька $S = 3 \cdot 200 \text{ мм}^2 = 6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$; тогда дополнительное давление будет $\Delta p = Mg/S = 10^6$ Па. Значит, под коньком температура плавления понизится только на... $0,1^\circ\text{C}$. А как же катание при -10°C ? Да, объяснение хорошего скольжения, видимо, в чем-то другом.

Теория Фарадея

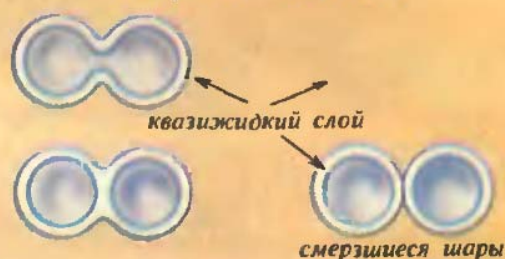


Рис. 5.

Считают, что в предплавильной области температур на поверхности кристаллического льда находится тонкий квазижидкий слой («квази» означает «почти» или «как будто»). Вряд ли эта тонкая пленка — обычная жидкость. Однако многие ее свойства очень близки к свойствам воды. В некоторых экспериментах существование квазижидкого слоя прослеживается даже при -30°C , т. е. за 30 градусов до плавления!

Может быть, наличие квазижидкого слоя обуславливает небольшой коэффициент трения? Подобное предположение позволяет многое объяснить, но, к сожалению, истинная природа значительно сложнее, и ее еще предстоит понять.

Кстати, между концепциями «квазижидкого слоя» и «плавления давлением» спор идет уже более столетия. У истоков этого спора имена замечательных физиков — Фарадея и братьев Томсонов (один из них известен всем как лорд Кельвин). Да, да, эти всемирно известные ученые тоже изучали лед.

Не сомневаюсь, что все вы играли в снежки. Но не задумывались ли вы, а почему так легко слепить снежок? Снег — это не тесто, не пластилин, а небольшие кристаллы (!) льда. Ведь из металлических опилок «снежок» не слепить, а из льда — пожалуйста. Не задумывались?

А вот Майкл Фарадей более ста лет тому назад, видимо, задумался. В 1850 году он обратил внимание на следующий факт: куски льда смерзаются, если их привести в соприкосновение при температуре около 0°C . Почему? Именно для объяснения этого факта Фарадей и предположил,

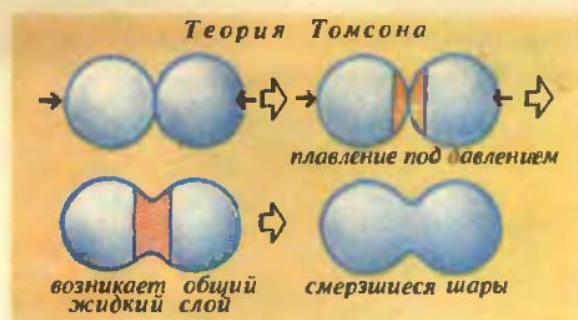


Рис. 6.

что на поверхности льда есть особый — квазижидкий — слой.

Давайте теперь посмотрим на рисунок 5, и я думаю, вам сразу станет ясно, почему наличие квазижидкого слоя приводит к смерзанию двух кусков льда.

Именно наличием квазижидкого слоя пытались объяснить очень большую пластичность льда и движение ледников.

Авторитет Фарадея был очень велик, но у него нашелся оппонент — Джеймс Томсон (брат лорда Кельвина). Он обратил внимание на известную тогда часть фазовой диаграммы льда и теоретически доказал, что при сжатии лед должен плавиться. А значит, если сдавить два куска льда, они должны сплавиться (посмотрите на рисунок 6).

Фарадей провел серию экспериментов, опровергающих точку зрения

Томсона, но в то время этот вопрос так до конца и не был решен. Изысканные гипотезы Фарадея и Томсона, бесспорно, имеют под собой реальную почву, но истинное положение дел, видимо, посередине.

Мы рассмотрели здесь более или менее подробно только некоторые физические свойства льда. Многие атмосферные процессы и природные явления определяются различными свойствами льда. Совсем недавно стало известно, что быстрая кристаллизация льда сопровождается свечением. Может быть, полярное сияние тоже как-то связано со свойствами льда?

Лед очень широко распространен и в космосе. Марс, Юпитер, Сатурн содержат огромные массы льда, а многие астероиды и даже некоторые спутники планет состоят из него полностью.

Многие поставленные вопросы все еще не решены. А сколько явлений и модификаций льда еще скрыто от ученых? Проблем и гипотез много. Может быть, кому-нибудь из вас посчастливится закрасить одно из белых пятен физики льда. А может быть, вы обозначите контуры новых неизведанных областей и обнаружите, например, еще никому не известную форму льда — «лед-ИКС»? И тогда...

Громоотвод, политика и... шляпки

(Начало см. на с. 19)

В связи с этим появилась эпиграмма:

*Тупым проводником в
восторг*

*Был приведен король
Георг,*

Но в нации разброд.

*А Франклину все громы —
взор,*

*У Франклина острее взор,
Острей громоотвод.*

Когда Георг менял свои громоотводы, на шпигеле Петропавловской крепости в Петербурге уже возвышался громоотвод (вероятно, первый в нашей стране).

Следует заметить, что в действительности форма громоотвода обычно не имеет значения. Но вот если вершина громоотвода находится на таком большом расстоянии от земли, что оно сравнимо с высотой грозового облака (например, в случае громоот-

водов на самых высоких небоскребах), то удастся наблюдать тихий разряд с острия громоотвода, не переходящий в молнию, как и предполагал Франклин, ратуя за «тихий» громоотвод с заостренной вершиной. Удивительно точно писал Франклин в 1767 году: «Заостренный таким образом прут или предотвращает удар молнии из облака, либо же при ударе отводит его в землю без ущерба для здания».

(Окончание см. на с. 39)