

О СТРУКТУРЕ ЛЬДА

В. Г. Брэгг¹⁾

В последние годы при изучении кристаллического характера льда и снега выяснились некоторые факты, которые позволяют получить новые объяснения старых проблем. Одной из них является движение льдов и снегов на горах, всегда служившее предметом удивления. Чтобы определить характер величественных движений Альпийских ледников, в середине XIX в. были предприняты попытки систематических измерений. При этом оказалось, что лед течет, приспособляясь к извилинам и спускам в долинах, как вода. Тогда же было установлено, что середины ледников движутся быстрее краев. В 1857 г. эти работы продолжались Тиндаллем, который живо описал эти явления в своей книге «Ледники», откуда и заимствованы рис. 1—2, показывающие впадение отдельных ледяных потоков в «Ледниковое море». Объяснение этой любопытной пластичности льда, являющегося в то же время очень хрупким веществом, наталкивалось в те времена на великие трудности, но теперь эту задачу можно считать решенной.

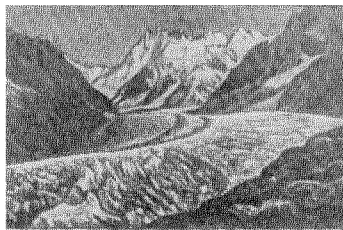


Рис. 1. Альпийские ледники

В конце прошлого столетия сделалось распространенным обычаем посещать Альпы в зимнее время ради спортивных целей. Этому спорту в сильной степени способствовало удивительное разнообразие в строении снеговых гор. Доктор Зелигман, который был одним из наиболее проницательных наблюдателей, посвятил этим вопросам целую книгу (*Nature of Snow*), из которой здесь и заимствован рис. 3. Оказывается теперь, что между этими величественными картинами и мельчайшими деталями строения молекул воды и кристаллов льда имеется удивительная связь.

¹⁾ William Bragg, Proc. Roy. Inst. Gt. Brit., March, 18, 1938. Перевод Н. А. Шишакова.

Предметом внимания прежних наблюдателей была также удивительная правильность в строении снежинок, в особенности бросающаяся

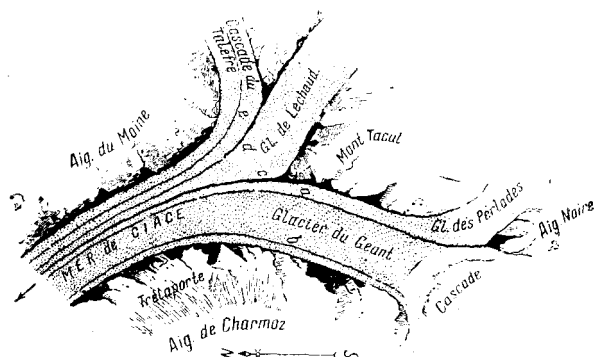


Рис. 2. Схема движения ледников (по Тиндалю)

в глаза при наблюдении их в северных странах. Однако только в конце прошлого столетия этот факт подвергнулся систематическим

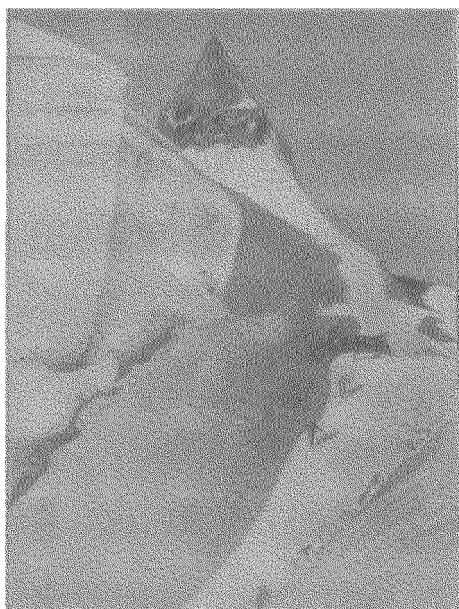


Рис. 3. Стратификация снежной глыбы (по Зелигману)

наблюдениям, послужившим затем предметом классификации. При этом крайне изумительным и загадочным казалось совершенное сходство между каждым из шести лучей в любой снежинке и в то

же время огромное различие в строении различных снежинок. Примеры их представлены на рис. 4.

В последнее время расположение атомов и молекул в кристаллах льда и снега сделалось предметом чрезвычайного интереса для химиков и физиков. Это и понятно, так как известные вещества

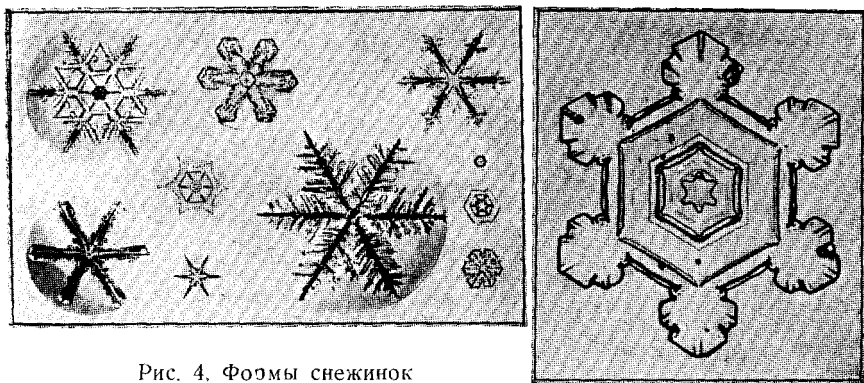
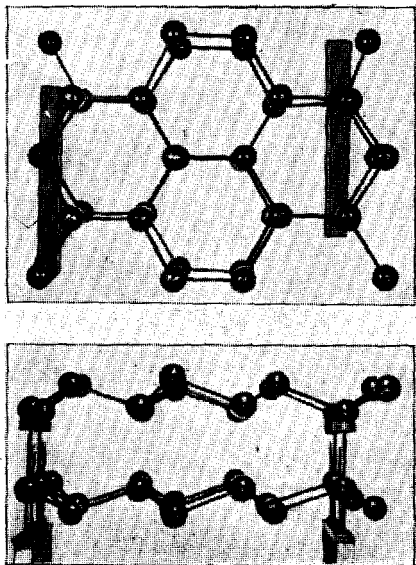


Рис. 4. Формы снежинок

земной поверхности наполовину образованы из кислорода, причем его соединения с водородом с образованием воды H_2O или гидроксила OH играют фундаментальную роль в огромном множестве процессов в природе.

Основные черты кристаллической структуры обыкновенного льда были выяснены при помощи рентгеновских методов исследования

Рис. 5. Модель кристалла льда: *A* — при рассматривании ее в направлении, перпендикулярном к слоям, т. е. вдоль оптической оси; *B* — при рассматривании в перпендикулярном направлении. Кристаллы состоят из чередующихся слоев. Расстояние от центра каждого кислородного атома до центра каждого соседнего кислородного же атома в одном слое составляет $2,74\text{\AA}$. Таково же расстояние между слоями. Положение атомов водорода неизвестно



лет пятнадцать назад. Атомы кислорода в кристаллах льда расположены так же, как шары, изображенные на рис. 5. Каждый атом кислорода лежит в центре правильного тетраэдра, четыре вершины которого заняты другими кислородными атомами. Структура в целом является гексагональной и в этом отношении отличается, например, от родственной структуры алмаза. В последнем случае атомы углерода располагаются также по углам правильного тетраэдра, но общее их расположение заставляет относить кристалл к кубической системе.

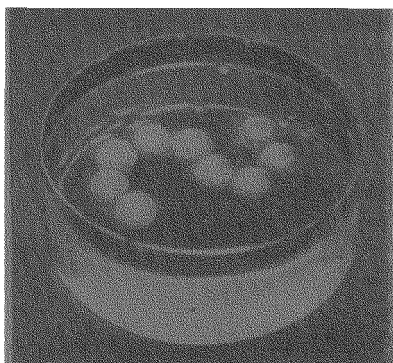


Рис. 6. Опыт Фарадея со смерзанием плавающих кусков льда

Первая попытка физического объяснения так называемой пластичности льда была предпринята Тиндалем и Гексли в 1857 г. В основу объяснения было положено наблюдавшееся Фарадеем замечательное явление смерзания двух доведенных до соприкосновения кусков льда. Такое смерзание происходит при самом слабом контакте в том случае, когда куски находятся в воде (рис. 6). Фарадей говорит, что молекулы воды переходят от жидкости к твердому телу гораздо легче в том случае, когда они окружены значительной уже затвердевшей массой. Тонкий слой воды вблизи

от мест соприкосновения обоих кусков затвердевает и скрепляет их вместе, даже если бы он и не мог замерзнуть сам по себе, находясь вдали от массы льда. Согласно такому взгляду замерзание зависит не только от температуры, но также и от окружающих условий. Аналогичным образом, водяной пар внутри трещины, т. е. между двумя поверхностями, будет конденсироваться и превращаться в лед гораздо легче, чем на открытом месте, где контакт возможен лишь с одной поверхностью льда.

Лед, находящийся под напряжением, трескается. Тиндаль и Гексли предполагали, что трещины «залечиваются» вследствие осаждения пара или жидкости, происходящих от окружающих частей льда. Поэтому ледяной массив может приспособиться к форме своего ложа и поэтому же ледник в целом как бы течет.

Джеймс Томсон (брат Кельвина) в 1860 г. предложил иное объяснение этого явления. Признавая этот факт, который наблюдался Фарадеем, Томсон тем не менее отвергает прежнее его объяснение; скрепление кусков льда друг с другом он приписывает действию давления, которое оказывают куски друг на друга. Действительно, если вода при замерзании расширяется, то всякое давление, поскольку оно препятствует этому расширению, должно препятствовать и замерзанию, а это эквивалентно понижению точки замерзания. Поэтому при 0° лед под давлением должен плавиться.

Это в действительности и наблюдается на опыте. Если какой-либо острый предмет, например кончик ножа, поместить на кусок льда, то такое острие проникает вглубь не потому, что лед режется или крошится, а потому, что лед плавится под давлением. Согласно Томсону при сдавливании вместе двух кусков льда в точке соприкосновения должно происходить плавление; получающаяся при этом вода вытесняется и где-нибудь поблизости вновь замерзает, поскольку она уже не находится более под давлением.

Тиндаль продемонстрировал эффект смерзания ледяных кусочков следующим образом. Лед разбивался на мелкие куски, которые затем подвергались сдавливанию в специальной форме. В результате получалась сплавленная прозрачная масса льда. Таким путем, подвергая порошок льда давлению в несколько сотен килограмм на 1 см^2 , можно изготавливать ледяные чашечки и другие предметы разнообразной формы.

Объяснение явлений течения ледников, казалось бы, становится теперь очевидным. Согласно Томсону и Тиндалю изменение формы движущегося ледника происходит в результате плавления льда в местах сильных давлений и последующего затвердевания освобождающейся при этом плавлении воды.

Конечно, утверждение Томсона, что лед плавится под давлением, является совершенно правильным. Однако нельзя согласиться с его предположением, что фарадеевское смерзание плавающих кусков льда основано на этом же принципе. Томсон утверждал, что уже при простом соприкосновении кусков без внешнего давления, некоторое давление все же возникает благодаря капиллярному действию, и что это давление и является причиной эффекта Фарадея. Чтобы показать неосновательность возражений Томсона, Фарадей поставил в 1860 г. свой опыт при таких условиях, когда капиллярное действие отсутствует. Он сделал из льда несколько дисков, придав им плоско-выпуклую форму, и пустил плавать их по воде выпуклой стороной вверх. При таких условиях куски могли касаться друг друга только под водой, а не по ватерлинии, как на рис. 6. При слабом их соприкосновении друг с другом они смерзались вместе настолько прочно, что для приведения всей массы в движение на воде достаточно было воздействовать лишь на какую-либо одну точку. В то же время деревянные диски при таком же соприкосновении как по ватерлинии, так и под водой и, следовательно, при наличии капиллярного действия друг на друга не обнаруживали никаких признаков скрепления.

Несмотря на это, как принцип Фарадея, так и принцип Томсона не дали удовлетворительного объяснения движению ледников. Например, они не объясняли процесса смерзания льда при тех низких температурах, при которых существуют некоторые ледники мира. Впрочем, и сам Фарадей указывал, что два куска льда не смерзаются под давлением друг с другом, если они охлаждены ниже нуля.

Много лет спустя, эти вопросы вновь были подняты Мак-Коннеллем (1891), которому долгое время приходилось жить в Давосе

в Швейцарии. Некоторые из его предварительных опытов привели его к заключению, что секрет пластичности льда может быть объяснен лишь при изучении свойств монокристалла льда. Большинство же разновидностей льда, в особенности искусственный лед и ледниковая масса, представляет собой конгломерат из отдельных небольших кристаллов (рис. 7). Монокристаллы достаточно большой

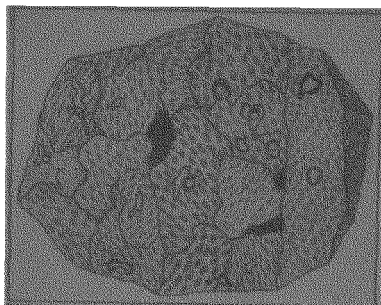


Рис. 7. Разрез куска ледникового льда, показывающий его поликристаллический характер. Различные части имеют различную ориентацию

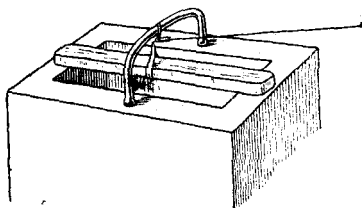


Рис. 8. Схема установки Мак-Коннеля для наблюдения упругости кристалла льда

величины были вырезаны Мак-Коннелем из льда, образовавшегося на поверхности озера или в открытом сосуде. Одна ось такого кристалла всегда направлена перпендикулярно к поверхности воды, на которой образовался кристалл. В опытах Мак-Коннеля изучались упругие и пластические деформации при следующих условиях:

1. Образец брался в виде пластинки нескольких дюймов в длину и примерно по одному дюйму в ширину и толщину и располагался (рис. 8) на двух опорах естественной поверхностью льда вверх.
2. Тот же образец поворачивался на прямой угол так, что «поверхность озера» становилась вертикальной.
3. В качестве образца брался длинный столб, который в исходном массиве был вертикальным.

Первые два примера вместе с полученным эффектом при нагрузке показаны на рис. 9, *A*, *B* и *C*. В первом случае образец оказался согнутым, как обыкновенный стержень. Во втором деформация оказалась такой же по характеру, но значительно меньшей по величине. В третьем случае деформация приобрела совершенно своеобразный характер (рис. 10), показывая, что на этот раз имеет место движение по плоскости скольжения. Скольжение вертикально расположенных стеклянных пластинок, соединенных друг с другом при помощи масла или другой вязкой среды (рис. 9 *D*), служит хорошей моделью этой деформации. Указанное на рисунке расположе-

ние осуществлено при помощи руки, без подвешивания какого-либо груза, так как в последнем случае все скольжение под действием груза пришлось бы лишь на небольшую группу пластинок. Но модель все же достаточно хорошо иллюстрирует явление. В этом третьем случае процесс деформирования продолжался непрерывно и неопределенно долго, т. е. эта деформация является пластической. Наоборот, в первых двух случаях деформация была упругой, так как она не изменялась со временем и оказывалась пропорциональной нагрузке.

Подобно ледяным массам металлы также представляют собой аггломерат из отдельных кристалликов, в каждом из которых имеются плоскости скольжения. Пластическая деформация такой массы при сгибании или растяжении без разрыва осуществляется через скольжение по различным плоскостям. Можно приготовить монокристалл какого-либо металла, например меди, который очень ясно будет показывать природу такого движения. При длине монокристалла 30—50 мм и при толщине 5 мм его легко можно согнуть пальцами руки. Однако после одной-двух таких деформаций он приобретает настолько высокую механическую прочность, что уже не поддается действию пальцев. Оказывается при этом, что металл уже перестал быть монокристаллом, и в нем содержатся мелкие кристаллы всевозможной величины вплоть до субмикроскопических, так что никакого ряда параллельных друг другу плоскостей скольжения больше не остается. В случае льда такого «упрочнения при обработке» не возникает.

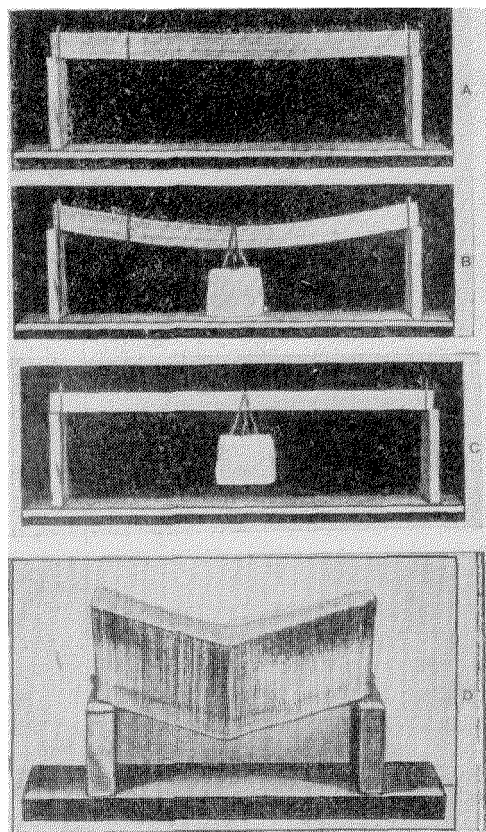


Рис. 9. А — модель из реек, иллюстрирующая опыты Мак-Коннелля, В — та же модель под нагрузкой; черная черта представляется вертикальной прямой линией, но в действительности она состоит из зигзагов, С — та же модель, положенная на ребро, D — модель, иллюстрирующая пластическую деформацию льда; сделана из стеклянных пластинок, смазанных глицерином

Существование плоскостей скольжения в монокристалле льда позволяет получить объяснение движению ледников именно на основе явлений, наблюдаемых в случае пластических металлов.

Различия в поведении металла и льда — отсутствие упрочнения при обработке, отсутствие аналогии в зависимости точки плавления от давления — играют второстепенную роль.

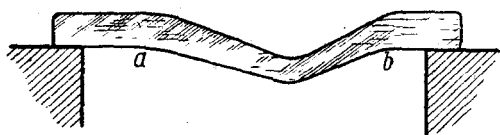


Рис. 10. Пластическая деформация кристалла льда, ось которого была вертикальной при образовании льда на поверхности озера

Чтобы получить более ясное представление об эффекте скольжения у льда, обратимся к модели его структуры, изученной при помощи рентгеновских лучей. Оказывается, что кристалл льда можно рассматривать как совокупность параллель-

ных слоев, соединенных друг с другом при помощи связей, перпендикулярных к этим слоям. Каждый слой имеет складчатое строение (рис. 5, В); надо полагать, что он должен иметь значительную внутреннюю прочность и сравнительно малую способность сопротивляться смещению в собственной плоскости по отношению к смежным слоям. При таком скольжении перпендикулярные к слоям связи между двумя атомами разрываются и немедленно восстанавливаются между другой парой атомов. С этим движением можно сравнить движение щетки по грубой поверхности: отдельные щетинки попеременно то уступают действию силы, то снова скачком разгибаются, чтобы найти затем новый контакт. Эти слои в кристалле льда оказываются параллельными поверхности льда на поверхности озера или сосуда. Возвращаясь к опытам Мак-Коннелла, мы можем сказать, что описанная в третьем случае установка кристалла действительно хорошо представляется слоями стекла, которые скользят друг относительно друга. В первых же двух случаях изгибание образцов льда происходит аналогично изгибанию деревянной полоски под нагрузкой. При этом деформация получается меньшей, когда полоска положена на ребро (второй случай), чем тогда, когда она положена плашмя (первый случай).

Мак-Коннеллом было сделано интересное наблюдение над поведением льда в первом случае. При замерзании воды на поверхности озера во льду образуются пузырьки, имеющие форму тонких вертикальных полосок. Когда такой образец льда испытывается под нагрузкой, эти пузырьки остаются вертикальными и перестают быть параллельными оси кристалла, которая остается перпендикулярной ко всем точкам поверхности деформированного кристалла. Чтобы представить эти эффекты на модели (рис. 9, А—В), на одной стороне связки реек была проведена вертикальная черная линия. Когда связка под нагрузкой сгибается, то линия разбивается на отдельные штрихи, которые, однако, попрежнему располагаются на одной вертикальной линии. На модели эти штрихи хорошо за-

метны, но на льду, естественно, видеть их невозможно. При таком изгибе рейки скользят друг относительно друга, чем и демонстрируется механизм скольжения.

Мак-Коннелом наблюдалось также, что в третьем случае происходит небольшое медленное восстановление формы бруска, находившегося под нагрузкой, т. е. увеличение образовавшегося тупого угла на $2-3^\circ$. Благодаря этому должно происходить выпрямление связей между смежными слоями.

В противоположность металлам кристалл льда не упрочняется при холодной обработке. Слои при скольжении относительно друг друга остаются неискаженными и не разорванными, так что условия существования кристалла не изменяются. В металле же происходит нарушение прежнего расположения атомов и условия становятся более сложными.

Смерзание кусков льда друг с другом и плавление льда под давлением представляют собой следствия особенностей строения льда, которое в свою очередь является следствием специального характера связей, удерживающих атомы и молекулы льда вместе. Последние годы ознаменовались значительными успехами в наших знаниях об атомных связях. Для настоящей цели достаточно отметить, что в некоторых случаях один атом присоединяет к себе другие атомы только в некоторых особых точках его поверхности. Более правильным было бы выразить эту мысль, сказав, что точки, которыми атомы связываются друг с другом, распределены по поверхности атомов согласно определенному правилу. В частности атом углерода привязывает к себе четыре других атома в точках, которые лежат на поверхности в четырех вершинах правильного тетраэдра. В других случаях не существует такого закономерного расположения точек связи, как, например, в случае жидкой ртути. И действительно, внутреннее свойство жидкости определяется отсутствием таких направляющих связей, создающих структуру, или маскировкой их другими более сильными связями.

Можно представить себе такие крайние случаи. В одном из них существуют только силы первого рода. Это значит, что атомы имеют взаимное притяжение только в том случае, когда они прилаживаются друг к другу имеющимися на их поверхностях контактными точками. Совокупность таких атомов могла бы быть либо твердым телом, либо группой атомов, не связанных взаимным притяжением. В последнем случае при наличии достаточной тепловой энергии группа атомов должна была бы образовывать газ. Можно, однако, считать, что при таких обстоятельствах могло иметь место случайное сцепление. Если запас тепла уменьшится, то такое соединение атомов становится более частым и более постоянным, из-за чего в отдельных местах начинается затвердение. Каждая группа соединенных таким образом атомов становится кристаллом, если, конечно, процесс идет не настолько быстро, чтобы образование настоящего кристаллического расположения сделалось невозможным. Атомы или молекулы должны стремиться занять готовые для них места на уже сформировавшихся

агрегатах. Таким путем растут кристаллы из паров без образования жидкости как промежуточной фазы.

В другом крайнем случае можно представить себе атомы или молекулы, которые не имеют направленного притяжения. Если тепловые колебания недостаточно сильны для того, чтобы атомы или молекулы были изолированы друг от друга, то они собираются вместе и образуют жидкость, вязкость которой будет зависеть от того, насколько легко могут двигаться отдельные молекулы среди роя других молекул. При дальнейшем охлаждении вязкость может возрастать непревывно или внезапными скачками вплоть до той степени, когда эта совокупность молекул сможет быть названа твердым телом.

Интересно, что уже в «Оптике» Ньютона имеются смутные указания на две различных модели междоатомных притяжений: «части всех однородных тел, вполне касающиеся друг друга, связаны друг с другом очень сильно. Чтобы объяснить, как это может происходить, одни считают, что атомы имеют крючкообразную форму, другие же утверждают, что атомы, из которых состоят тела, соприкасаются вплотную и склеены каким-то скрытым качеством или, вернее, не склеены ничем; по мнению третьих эта связь осуществляется через какие-то движения или через относительный покой атомов друг относительно друга. На основании факта сцепления тел я склонен скорее допускать, что частицы притягивают друг друга при помощи некоторой силы, которая при непосредственном соприкосновении является чрезвычайно большой и которая при малых расстояниях вызывает химические действия, а на не очень далеком расстоянии между частицами не дает ощутительного эффекта. Следовательно, существуют в природе агенты, способные заставлять частицы соединяться друг с другом при помощи весьма сильных притяжений. Изучение их и является задачей экспериментальной философии».

Естественные вещества лежат между этими двумя крайностями, причем лед, повидимому, ближе к первой из них, чем другие вещества. Действительно, его кристаллы образуются непосредственно из пара. Лед «сублимируется». С другой стороны, молекулы водяного пара непрерывно отрываются от кристалла в результате действия тепла или по другой причине и смешиваются с молекулами окружающей среды. Легкость или трудность конденсации отрывания молекул должна определяться каким-то соотношением между плотностью пара, температурой и поверхностными условиями. В трещинах шансы на конденсацию выше, чем на открытых местах, так как в трещинах, начиная с их ребер, молекулы находятся под двойным действием. Отрыв молекул с большей вероятностью происходит с выпуклой поверхности. Этот эффект совершенно аналогичен эффекту зависимости упругости пара от формы жидкости, с которой пар соприкасается, как на это и было указано Фарадеем. В трещине равновесие между сублимацией и осаждением должно быть иным, чем снаружи, причем последнее возрастает за счет первого. Иными словами, упругость пара понижается или точка замерзания повышается.

Когда вода замерзает и образуется открытая структура льда, то получается расширение, которое отчасти сдерживается давле-

нием. Принцип Томсона утверждает, что давление разрушает структуру совсем, разрывает некоторые ее связи и, таким образом, переводит ее в жидкость.

При обычных давлениях вода имеет наибольшую плотность при температуре 4° . При дальнейшем понижении температуры, вплоть до температуры замерзания, плотность становится все меньшей и меньшей. Очевидно, что некоторые из молекул образуют комплексы, которые занимают большее пространство, чем те же молекулы, взятые в отдельности, так как межуатомные силы заставляют атомы принимать определенное расположение в пространстве. При этом совсем нет необходимости считать эти комплексы постоянными: по всей вероятности, они постоянно возникают, распадаются и возникают вновь (Бернэл и Фаулер, 1933).

Рассмотрим теперь снежные хлопья (рис. 4). Два главных факта, требующих объяснения, таковы: бесконечное разнообразие гексагональных форм и симметрия каждой снежинки. Шестиугольная форма снежинок, очевидно, находится в связи с гексагональной формой кристаллов льда, но все же всегда было очень трудно объяснить, почему шесть лучей каждой снежинки так похожи один на другой и в то же время так сильно отличаются от лучей всякой другой снежинки. Удовлетворительное объяснение можно дать следующим путем.

Весь вопрос может быть рассмотрен в свете тех же эффектов сублимации и осаждения, как и в случае смерзания кусков льда. Когда такая шестиугольная конструкция вырастает из некоторого ядра в атмосфере водяного пара или в жидкости, содержащей растворенную воду, то характер роста должен зависеть от условий, при которых этот рост происходит. Если в окружающем пространстве много пара или температура низка, то рост идет быстро и лучи снежинок стремятся проникнуть в окружающее пространство, в котором еще содержатся многочисленные молекулы воды. Рост идет на концах лучей и на вспомогательных ветвях, которые образуют с первыми угол в 60° . Если же снежинка переносится в пространство с малой плотностью пара или с более высокой температурой, то происходит обратный процесс. Молекулы гораздо легче отрываются от концов ветвей, чем от центральных областей снежинки, и отлагаются на ней не с прежней скоростью. Благодаря этому снежинка утолщается в центральной части, а ее ветви укорачиваются и даже закругляются. Так как снежинки размером не велики, часто не более нескольких миллиметров в диаметре, то условия вокруг каждой из них можно считать одинаковыми во всех точках. Если удлиняется один луч, то удлиняются также и остальные лучи; если недавние пространства вблизи от центра становятся заполненными, то то же самое происходит и вблизи всех шести лучей. Но при всем этом, конечно, снежинки могут проходить при их падении на землю через самые разнообразные местные условия, в соответствии с чем они могут приобретать множество различных форм, в то время как лучи каждой отдельной снежинки останутся совершенно сходными.

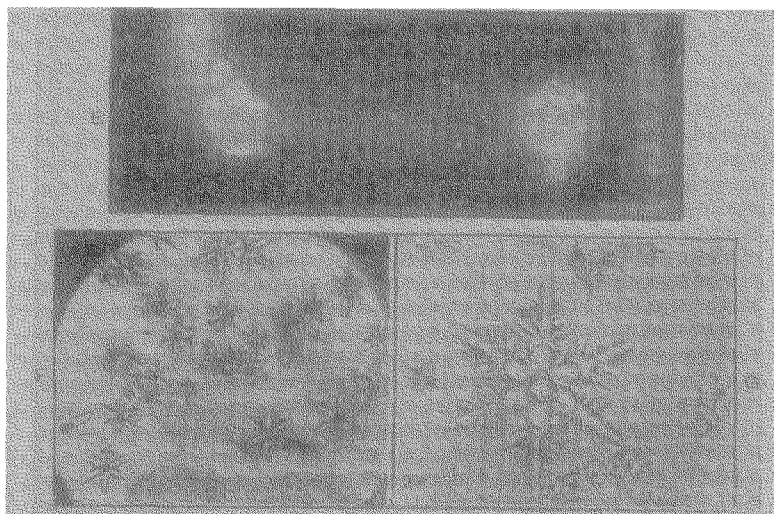
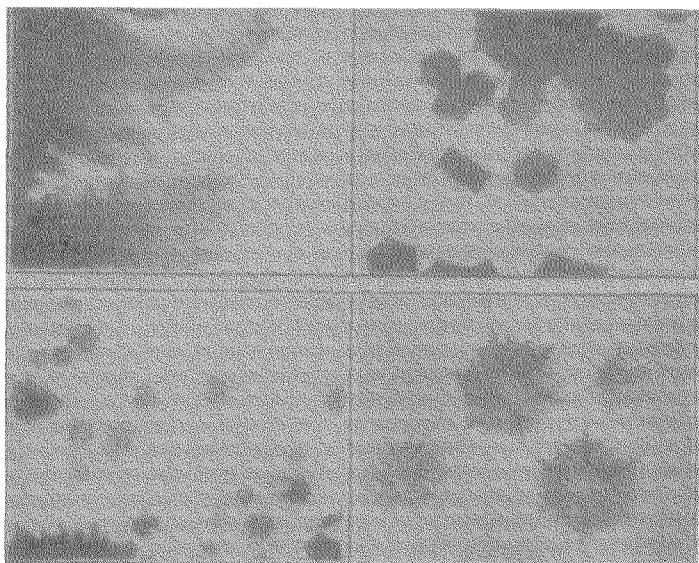


Рис. 11. *A* — кристаллы льда, возникающие в смеси воды (85%) с глицерином (15%) при низкой температуре, *B* — то же при меньшей скорости замерзания, *C* — кристаллы, возникающие при медленном плавлении, аналогичны изображенным на рис. *B* — *D* — то же, в увеличенном масштабе, *E* — гексагональные пирамиды льда, получающиеся при сублимации, *F* — ледяные цветы в куске льда, возникающие под действием тепловых лучей, *G* — отдельный ледяной цветок

Согласно этому объяснению большое разнообразие форм снежинок основано на существовании двух противоположных процессов: быстрого роста ветвей, ведущего к перистой их форме, и уплотнение в центрах этой перистой структуры. В первом процессе рост в большей степени преобладает над сублимацией, чем во втором, так что оба они скорее различаются в степени, чем по качеству. Форма каждой снежинки говорит нам об истории тех изменений в атмосферных условиях, которые пришлось ей пережить. Еще более медленный рост кристаллов льда может быть осуществлен, если выдерживать лед при температуре как раз ниже температуры замерзания в одной части откачанного сосуда и предоставлять ему сублимироваться на металлическую пластинку в другой части сосуда, поддерживаемой при значительно более низкой температуре. Кристаллы принимают при этом форму шестиугольных призм (рис. 11, E).

Изображенные на рис. 11 перистые формы A были получены при быстром охлаждении смеси глицерина, спирта и сравнительно больших количеств воды. Более плотные шестиугольные призмы на рис. 11, B получены путем более медленного охлаждения такой же смеси, но с меньшим количеством воды. Если полученные таким образом призмы заставить плавиться или возгоняться, то в некоторый момент появляется стадия более открытой структуры, весьма напоминающей естественные снежинки в некоторых их формах (C и D). Такие процессы можно наблюдать на экране.

Тиндалем был произведен прекрасный опыт, при помощи которого ему удалось продемонстрировать структуру льда. Этот опыт называется «получением ледяных цветов». Пучок света от дугового фонаря пропускается через кусок льда. В различных точках этого куска, где имеются загрязнения или неправильности, тепло задерживается и вызывает плавление. Получающиеся при этом пустоты (рис. 11 F и G) имеют гексагональную форму, так как разрушение структуры идет в направлении, как раз противоположном росту. Эти фигуры представляют собой, так сказать, отрицательные снежинки, менее тонко выраженные, чем настоящие, но все же в точности сохраняющие их форму. При помощи подходящей аппаратуры эти фигуры могут быть спроектированы на экран. Если на пути лучей от фонаря ко льду поместить кювету с водой,

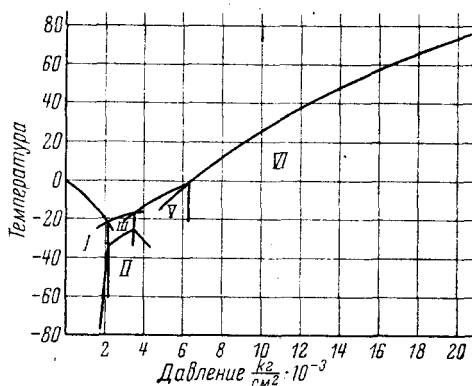


Рис. 12. Фазовая диаграмма льда по Бриджмену

то тепловые лучи поглощаются, и рост таких пустот в кристалле прекращается.

Бриджменом (1912) было показано, что при больших давлениях лед изменяет свою структуру. Ему удалось наблюдать несколько разновидностей, и в соответствии с этим для льда была

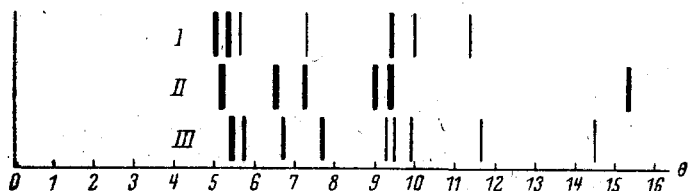


Рис. 13. Рентгенограммы льда I, II и III. Показаны лишь главные линии

построена полная фазовая диаграмма (рис. 12). Структуры двух из этих новых форм — льда II и льда III изучались Мак-Фарленом (1936) при помощи рентгеновских лучей. Главные линии

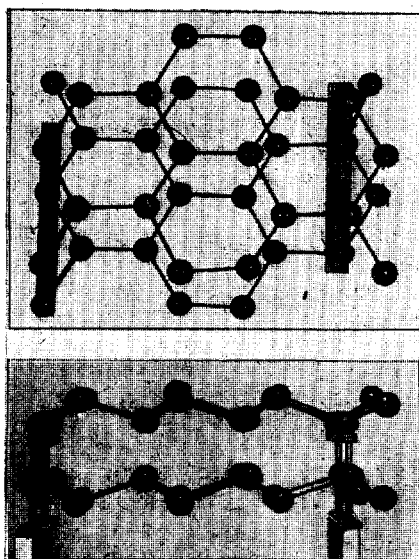


Рис. 14. Модель кристалла льда II. Слои не изменены, но сближены друг с другом

рентгеновских спектров льда I (обыкновенный лед), льда II и льда III показаны на рис. 13. Из них видно, что все эти три формы льда кристаллические и что их структуры весьма различны.

По Мак-Фарлену лед *II* сохраняет складчатые слои практически неизменными, но они сближены друг с другом, конечно, за счет изгибания связей между ними. Расстояние от центра одного кислорода до центра другого, т. е. длина одной связи, остается неизменным. Плотность кристаллов равна приблизительно 1,21. Лед *III* также сдавливается, но в этом случае поддаются сдавливанию уже сами слои, а расстояние между смежными слоями почти не изменяется. Как и в первом случае, расстояние между центрами

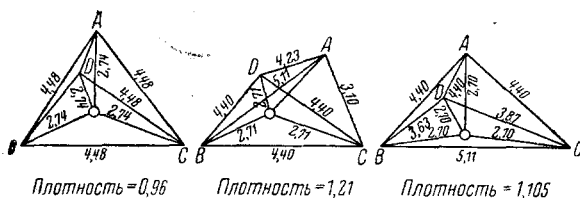


Рис. 15. Кислородные октаэдры в трех формах льда, изображенные на основании исследований Мак-Фарлена. В каждом случае четыре атома кислорода на вершинах *A, B, C* и *D* отстоят на одинаковом расстоянии от центрального атома кислорода

смежных атомов кислорода все еще имеет ту же самую величину.

Фотография модели льда *II* показана на рис. 14 в двух проекциях *A* и *B*. Впрочем, рассматривать их здесь труднее, чем саму модель. Структура льда *III* сложнее, чем льда *II*. Главные черты его строения по сравнению со строением двух других льдов представлены на рис. 15 посредством тетраэдров, которые в каждом из этих случаев окружают кислородный атом. Указанные здесь размеры находятся в согласии с рентгенографическими наблюдениями Мак-Фарлена.