



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. М. В. Ломоносова
ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра кристаллографии и кристаллохимии

Курсовая работа

Митиной Дианы Дмитриевны

Сколько в мире разных льдов?

Заведующий кафедрой:

Профессор, д.х.н.

Н.Н. Еремин

Научные руководители:

Профессор, д.х.н.

Н.Н. Еремин

Москва
2016 г.

Оглавление

Введение	3
Глава I. Общие сведения о льде	4
Глава II. Словесное описание структурных модификаций с картинками	6
Глава III. Лёд и двойная спираль.	13
Выводы	15
Список использованной литературы	16

Введение

Курсовая работа посвящена изучению разных модификаций льда H_2O , условия их образования, анализ данных некоторых структур льда и их визуализация с помощью программы ATOMS.

Основной задачей курсовой работы было узнать, сколько на данный момент открыто типов льда, как отличаются друг от друга разные виды и наглядно показать результат.

Работа была выполнена на кафедре кристаллографии и кристаллохимии МГУ под руководством профессора, д.х.н. Н.Н. Еремина.

Глава I. Общие сведения о льде.

Нельзя недооценивать роль льда в нашей жизни. Лед имеет довольно противоречивые качества, он поможет избежать перегрева в жару летом, но зимой на скользкой дороге можно получить травму. Из льда делают великолепные скульптуры, заливают катки, на которых можно играть в разнообразные игры, и конечно же кто не любит мороженое. Н. Мазно в первой главе своей книги «Наука о льде» пишет, что обычай запасать лед в Японии появился еще в хэйанскую эпоху (794 – 1192 гг.) и приводит отрывок из книги «Повести о блистательном принце Гэндзи», в котором описывается радость четырех молодых девушек при игре со льдом в жаркий летний день. Однако, следующая глава уже рассказывает о льде в зимний период «Конечно коньки и лыжи в зимний период это замечательно, но для тех, кто живет в снежных районах, лед и снег – суровая действительность». Нельзя не согласиться с этой точкой зрения, потому что каждый сталкивался с «суровостью» зимнего времени. Поэтому можно говорить о неоднозначной роли льда в нашей жизни.

Лёд – твердое агрегатное состояние воды. Так же это самый распространённый кристалл на земле. По последним данным лёд имеет около 20 структурных модификаций. Среди них есть как кристаллические (их большинство), так и аморфные, но все они отличаются друг от друга взаимным расположением молекул воды, свойствами и условиями образования.

Если спросить обычного человека, который никак не связан с геологией или химией, сколько видов водного льда существует, то скорее всего он ответит один, максимум два. Я опросила некоторых своих однокурсников и буквально единицы назвали примерную цифру. У большинства было искреннее удивление, казалось бы, обычный лед, что в нем такого, а тут около 20 разных видов. Это говорит о том, что мир устроен не так просто, как кажется и даже в простых вещах можно найти нечто интересное и необычное.

Разгадка структуры льда заключается в строении его молекулы. Кристаллы всех модификаций льда построены из молекул воды H_2O , соединённых водородными связями в трёхмерный каркас. Молекулу воды можно упрощенно представить себе в виде тетраэдра (пирамиды с треугольным основанием). В её центре находится атом кислорода, в двух вершинах — по атому водорода, электроны которых задействованы в образовании ковалентной связи с кислородом. Две оставшиеся вершины занимают пары валентных

электронов кислорода, которые не участвуют в образовании внутримолекулярных связей, поэтому их называют не поделёнными.

Каждая молекула участвует в 4 таких связях, направленных к вершинам тетраэдра. При взаимодействии протона одной молекулы с парой не поделённых электронов кислорода другой молекулы возникает водородная связь, менее сильная, чем связь внутримолекулярная, но достаточно могущественная, чтобы удерживать рядом соседние молекулы воды. Каждая молекула может одновременно образовывать четыре водородные связи с другими молекулами под строго определенными углами, равными $109^{\circ}28'$, направленных к вершинам тетраэдра, которые не позволяют при замерзании создавать плотную структуру. При этом в структурах льда I, Ic, VII и VIII этот тетраэдр правильный. В структурах льда II, III, V и VI тетраэдры заметно искажены. В структурах льда VI, VII и VIII можно выделить 2 взаимоперекрещивающиеся системы водородных связей. Этот невидимый каркас из водородных связей располагает молекулы в виде сетчатой сетки, по структуре напоминающей соты с полыми каналами. Если лед нагреть, сетчатая структура разрушится: молекулы воды начинают проваливаться в пустоты сетки, приводя к более плотной структуре жидкости, — поэтому вода тяжелее льда.

Лед, который образуется при атмосферном давлении и плавится при 0°C , — самое привычное, но всё же до конца не понятное вещество. Много в его структуре и свойствах выглядит необычно. В узлах кристаллической решетки льда атомы кислорода выстроены упорядоченно, образуя правильные шестиугольники, а атомы водорода занимают самые разные положения вдоль связей. Поэтому возможны 6 эквивалентных ориентаций молекул воды относительно их соседей. Часть из них исключается, поскольку нахождение одновременно 2 протонов на одной водородной связи маловероятно, но остаётся достаточная неопределённость в ориентации молекул воды. Такое поведение атомов нетипично, поскольку в твердом веществе все подчиняются одному закону: либо все атомы расположены упорядоченно, и тогда это — кристалл, либо случайно, и тогда это — аморфное вещество. Такая необычная структура может реализоваться в большинстве модификаций льда — I, III, V, VI и VII (и по-видимому в Ic), а в структуре льда II, VIII и IX молекулы воды ориентационно упорядочены. По выражению Дж. Бернала лёд кристаллический в отношении атомов кислорода и стеклообразен в отношении атомов водорода.

Глава II. Словесное описание структурных модификаций с картинками.

Лед существует в 19 разных фазах, три из которых аморфные, а шестнадцать кристаллические (рис. 1).

Аморфные формы льда

Аморфные формы льда не обладают кристаллической структурой. Существует три вида аморфного льда LDA, HDA и VHDA.

LDA (low-density amorphous ice) – на русский аббревиатура переводится как «аморфный лед низкой плотности». Такой лед получают при температуре ниже 120 К (хотя изначально температура была ниже 163 К), при осаждении водяного пара на медную пластинку, при этом его плотность составляет 0,93 г/см³. Так же его называют аморфной твёрдой или стеклообразной водой. Очевидно, в космосе такой лёд возникает подобным же способом на разных холодных поверхностях, например, частицах пыли. Предполагают, что этот лёд вполне обычен для состава комет и присутствует на внешних планетах.

HDA (high-density amorphous ice) – на русский аббревиатура переводится как «аморфный лед высокой плотности». Такой лед получают при сдавливании льда Ih и температуре ниже 140 К. При температуре 77 К, АЛВП образуется из обычного природного льда Ih при давлениях около 1,6 ГПа, а из АЛНП при давлении около 0,5 ГПа. При температуре 77 К и давлении 1 ГПа плотность АЛВП равна 1,3 г/см³. Если сбросить давление до атмосферного, плотность АЛВП уменьшится с 1,3 г/см³ до 1,17 г/см³, но при температуре 77 К, он сохраняется сколь угодно долго.

VHDA (very high-density amorphous ice) – на русский аббревиатура переводится как «аморфный лед очень высокой плотности». АЛОВП был открыт в 1996 году, когда обнаружили, что если нагреть АЛВП до 160 К при давлении в диапазоне от 1 до 2 ГПа, то он становится плотнее, и при атмосферном давлении его плотность равна 1,26 г/см³

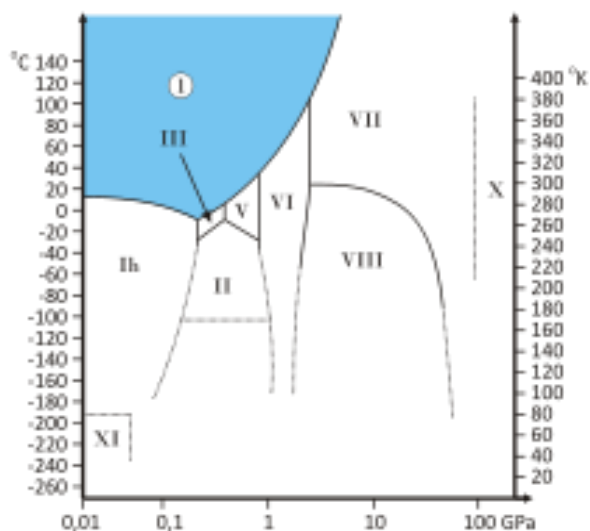


Рис.1 Фазовая диаграмма льда (согласно Д.Ю. Пуцаровскому «Новый взгляд на состав и строение глубинных оболочек планет земной группы»). Давление (ГПа)

Кристаллические фазы льда

Ih – Самый распространенный лед на земле, обычный гексагональный кристаллический лёд. Практически весь лёд на Земле относится ко льду Ih, и только очень малая часть — ко льду Ic. Распределение электронной плотности во льду Ih определяется рентгеновской дифрактометрией одного кристалла. Информация взята из статьи Goto, A.;Hondoh, T.;Maе, S. 'Journal of Chemical Physics' 1990.

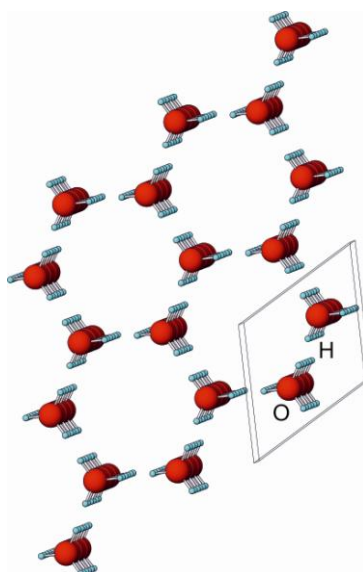


Рис.2 лед Ih (построено в “Atoms”)

Ic – Метастабильный кубический кристаллический лёд. Атомы расположены, как в кристаллической решетке алмаза. Получить такой лёд можно при температуре от $-133\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $123\text{ }^{\circ}\text{C}$, он остается устойчивым до $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$, а при дальнейшем нагреве переходит в лёд Ih. Дифракции рентгеновских лучей при исследовании кубической фазы льда. Позиция водорода в данной фазе не установлена. Информация взята из статьи Shallcross, F.V.; Carpenter, G.B. 'Journal of Chemical Physics' 1957.

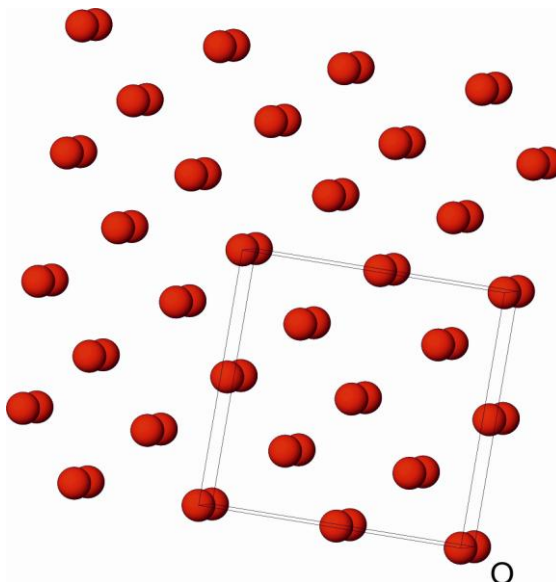


Рис.3 лёд Ic (построено в "Atoms")

II – Тригональный кристаллический лёд с высокоупорядоченной структурой. Можно получить из льда Ih при сжатии и температурах от $-83\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-63\text{ }^{\circ}\text{C}$. При нагреве он переходит в лёд III. Информация взята из статьи McFarlan, R.L. 'Journal of Chemical Physics' 1936.

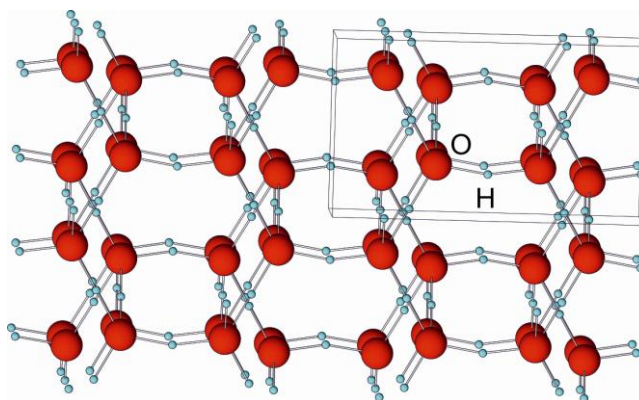


Рис.4 лёд II (построено в "Atoms")

III – Тетрагональный кристаллический лёд, возникающий при охлаждении воды до $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 300 МПа. Так же можно получить из льда II при нагреве. Информация взята из статьи McFarlan, R.L. 'Journal of Chemical Physics' 1936.

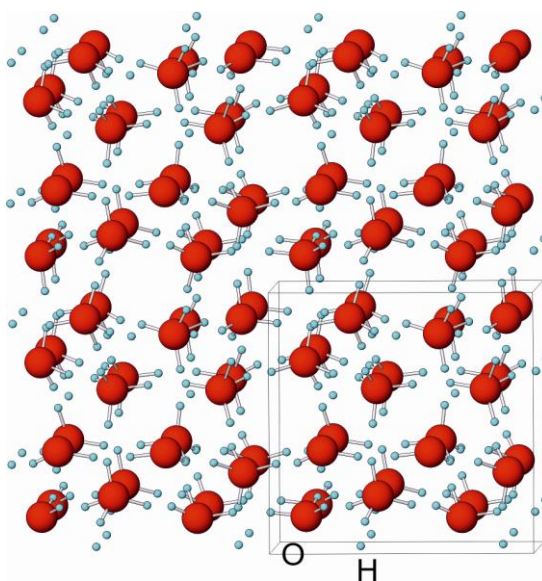


Рис.5 лёд III (построено в "Atoms")

IV – Метастабильная тригональная кристаллическая разновидность водного льда. Можно получить медленно нагревая (0,4 К/мин) аморфный лёд высокой плотности от температуры 145 К при постоянном давлении 0,81 ГПа в присутствии нуклеирующей затравки. Информация взята из статьи Engelhardt, H.; Kamb, W. 'Journal of Glaciology' 1978.

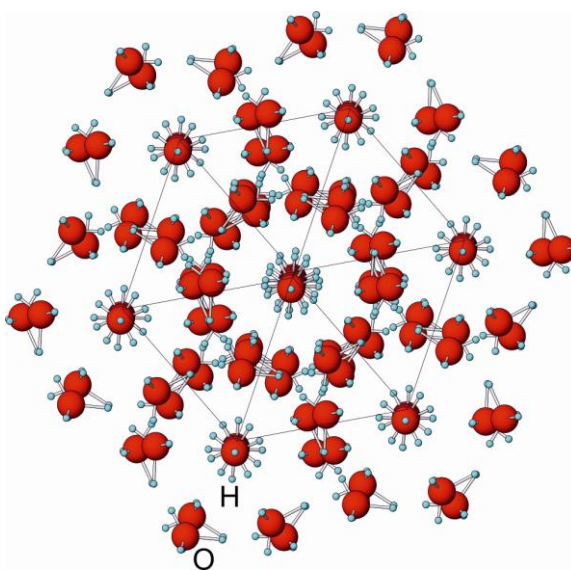


Рис.6 лёд IV (построено в "Atoms")

V – Моноклинный кристаллический лёд. Образуется при охлаждении воды до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 500 МПа. Обладает самой сложной структурой по сравнению со всеми другими модификаций. Информация взята из статьи Kamb, B.; Prakash, A.;Knobler, C. Acta Crystallographica 1967

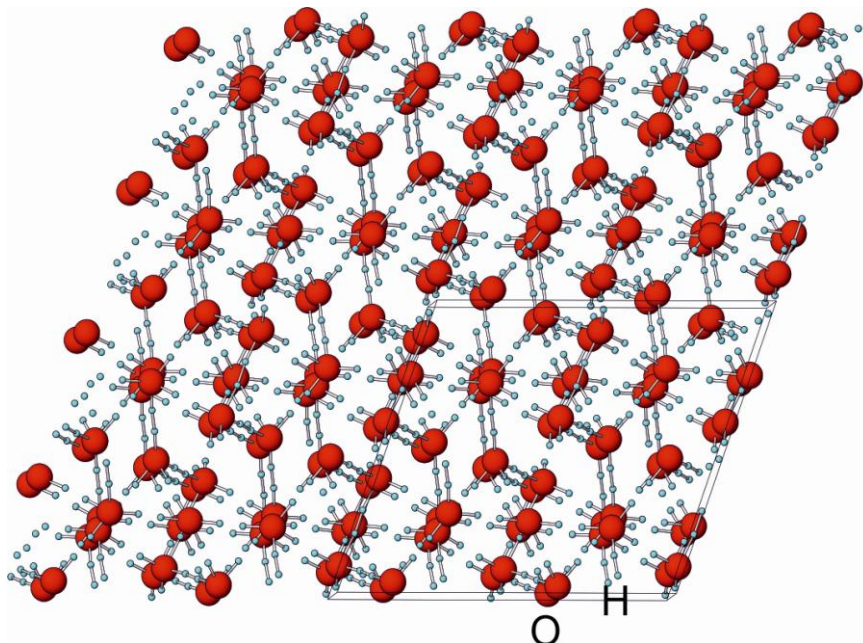


Рис.7 лёд V (построено в “Atoms”)

VI – Тетрагональный кристаллический лёд. Образуется при охлаждении воды до $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 1,1 ГПа. В нём проявляется дебаевская релаксация. Информация взята из статьи Kamb, B. Science 1965.

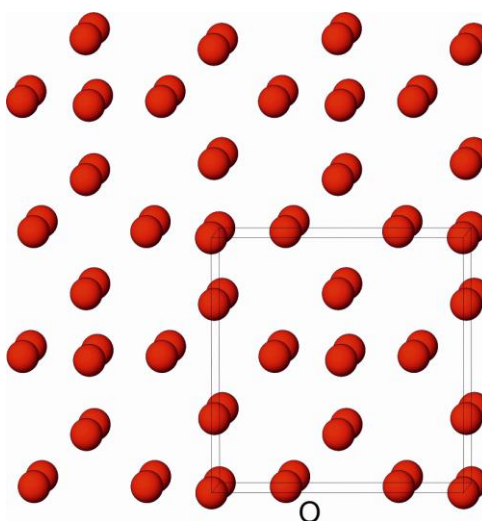


Рис.8 лёд VI (построено в “Atoms”)

VII – Кубическая модификация льда. Он кристаллизуется при температуре 715 К и 10 ГПа. Информация взята из статьи Kamb, B.; Davis, B.L. Proceedings of the National Academy of Sciences, U.S.A.

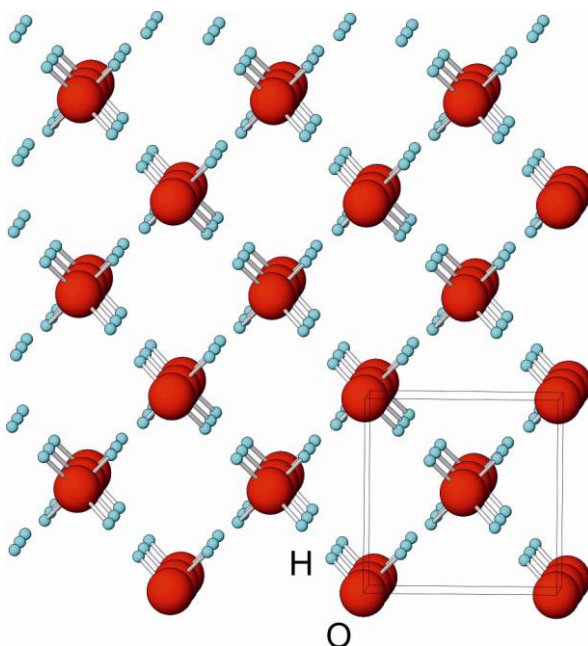


Рис.9 лед VII (построено в “Atoms”)

VIII – Тетрагональная кристаллическая форма льда, которую получают охлаждая лёд VII ниже +5 °С. Его структура более упорядочена, чем у льда VII, поскольку атомы водорода очевидно занимают фиксированные положения.

IX – Тетрагональная метастабильная модификация. Образуется в результате охлаждения изо льда III с –65 °С до –108 °С, стабилен при температуре ниже –133 °С и давлениях между 200 и 400 МПа. Его плотность составляет 1,16 г/см³ она выше, чем у обычного льда.

X – Кубическая кристаллическая форма льда, образующаяся при высоких давлениях около 70 ГПа и температуре 715 К. Это симметричный лёд с упорядоченным расположением протонов.

XI – Ромбическая низкотемпературная равновесная форма гексагонального льда Ih с упорядоченным расположением протонов. Является сегнетоэлектриком (явление возникновения в определенном интервале температур спонтанной поляризации в

кристалле, даже в отсутствии внешнего электрического поля). Судя по проведённым там исследованиям, температура образования льда XI составляет $-36\text{ }^{\circ}\text{C}$.

XII – Тетрагональная метастабильная плотная кристаллическая разновидность водного льда. Впервые был получен путём охлаждения воды до $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ (260 К) при давлении 0,55 ГПа; так же он существует в области фазовой стабильности льда V. Еще его можно получить из льда Ih при температуре $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ путём быстрого сжатия (0,81-1,00 ГПа/мин) или нагрева аморфный лед высокой плотности до $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ в диапазоне давлений между 0,8 и 1,6 ГПа.

XIII – Моноклинная кристаллическая разновидность. Получается при охлаждении воды ниже $-143\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 500 МПа. Разновидность льда V с упорядоченным расположением протонов.

XIV – Ромбическая кристаллическая разновидность, которая получается при температуре ниже $-155\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 1,2 ГПа. Разновидность льда XII с упорядоченным расположением протонов. Информация взята из статьи Tribello, G.A.; Slater, B.;Salzmann, C.G. Journal of the American Chemical Society 2006.

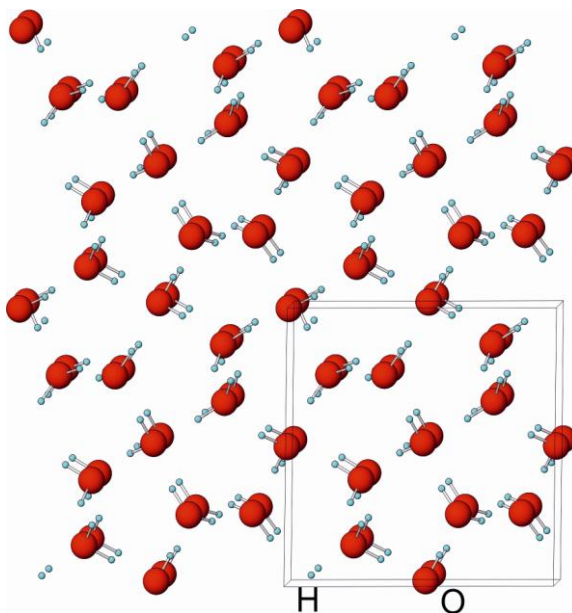


Рис.10 лед XIV (построено в “Atoms”)

XV – Псевдоромбическая кристаллическая разновидность льда VI с упорядоченным расположением протонов, которая получается путём медленного охлаждения льда VI до $-143\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 0,8-1,5 ГПа.

XVI – Лёд XVI был впервые получен в 2014 году с помощью удаления молекул газа из клатрата неона в вакууме при температуре ниже 147 К. Так гидратная структура льда XVI оказалась термодинамически нестабильной в условиях эксперимента, но она может быть сохранена при крайне низких температурах. При температуре выше 145–147 К и «положительном давлении» (т.е. при сжатии) лёд XVI превращается в метастабильную форму льда Ic и далее в обычный лёд Ih.

Новые исследования формирования водяного льда на ровной поверхности меди при температурах от $-173\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-133\text{ }^{\circ}\text{C}$ показали, что сначала на поверхности возникают цепочки молекул шириной около 1 нм не гексагональной, а пентагональной структуры.

Глава III. Лёд и двойная спираль.

Самое удивительное в структуре льда заключается в том, что молекулы воды при низких отрицательных температурах и высоких давлениях внутри нанотрубок могут кристаллизоваться в форме двойной спирали, похожей на ДНК. Это было доказано компьютерными экспериментами американских учёных под руководством Сяо Чэн Цзэна в Университете штата Небраска (США).

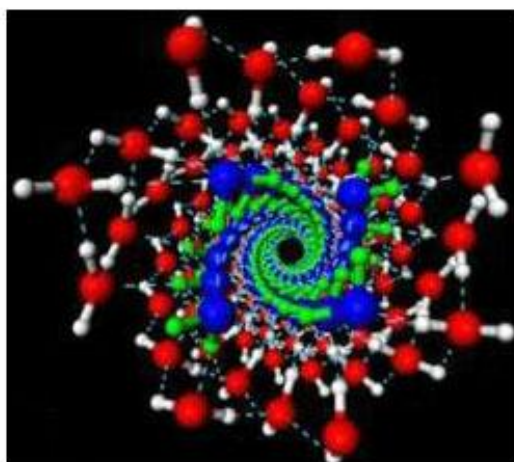


Рис. 11 Общий вид структуры воды (Лёд – таинственный и необыкновенный Мосин О.В.)
Вода в моделируемом эксперименте "помещалась" в нанотрубки под высоким давлением, варьирующимся в разных опытах от 10 до 40000 атмосфер. После этого задавали температуру, которая во всех запусках имела значение -23°C . Запас по сравнению с

температурой замерзания воды делался в связи с тем, что с повышением давления температура плавления водяного льда понижается. Диаметр нанотрубок составлял от 1,35 до 1,90 нм.

Молекулы воды связываются между собой посредством водородных связей, расстояние между атомами кислорода и водорода равно 96 пм, а между двумя водородами - 150 пм. В твёрдом состоянии атом кислорода участвует в образовании двух водородных связей с соседними молекулами воды. При этом отдельные молекулы H_2O соприкасаются друг с другом разноимёнными полюсами. Таким образом, образуются слои, в которых каждая молекула связана с тремя молекулами своего слоя и одной из соседнего. В результате, кристаллическая структура льда состоит из шестигранных "трубок" соединённых между собой, как пчелиные соты.



Рис. 12 Внутренняя стенка структуры воды (Лед – таинственный и необыкновенный Мосин О.В.)

Учёные ожидали увидеть, что вода во всех случаях образует тонкую трубчатую структуру. Однако, модель показала, что при диаметре трубки в 1,35 нм и давлении в 40000 атмосфер водородные связи искривились, приведя к образованию спирали с двойной стенкой. Внутренняя стенка этой структуры является скрученной в четверо спиралью, а внешняя состоит из четырёх двойных спиралей, похожих на структуру молекулы ДНК.

Последний факт накладывает отпечаток не только на эволюцию наших представлений о воде, но и эволюцию ранней жизни и самой молекулы ДНК. Если предположить, что в эпоху зарождения жизни криолитные глинистые породы имели форму нанотрубок, возникает вопрос - не могла ли вода, сорбированная в них служить структурной основой (матрицей) для синтеза ДНК и считывания информации? Возможно, поэтому спиральная структура ДНК повторяет спиральную структуру воды в нанотрубках. Как сообщает журнал *New Scientist*, теперь нашим зарубежным коллегам предстоит подтвердить

существование таких макромолекул воды в реальных экспериментальных условиях с использованием инфракрасной спектроскопии и спектроскопии нейтронного рассеяния.

Глава IV. Заключение.

Таким образом, я узнала много нового о льде и его кристаллических модификациях. Использование данных из научных статей помогло в построении рисунков. К сожалению, не удалось найти информации для всех случаев, но большинство из них получилось визуализировать. Данная работа ознакомила с очень интересной программой “Atoms” и дала опыт в работе с векторной графикой.

Список использованной литературы.

- 1) Максименко О.. Гексагональная тирания. Журнал "Вокруг Света" Декабрь 2006.
- 2) Мосин О.В., Лед таинственный и необыкновенный, 2008
- 3) Пущаровский Д.Ю. Новый взгляд на состав и строение глубинных оболочек планет земной группы, 2015
- 4) Шумский П. А., Основы структурного ледоведения, М., 1955
- 5) Eisenberg D., Kauzmann W., The structure and properties of water, Oxf., 1969
- 6) Engelhardt, H.; Kamb, B. 'Journal of Glaciology' 1978
- 7) Fletcher N. H., The chemical physics of ice, Camb., 1970
- 8) Goto, A.; Hondoh, T.; Mae, S. 'Journal of Chemical Physics' 1990
- 9) Kamb, B. Science 1965
- 10) Kamb, B.; Davis, B.L. Proceedings of the National Academy of Sciences, U.S.A 1964
- 11) Kamb, B.; Prakash, A.; Knobler, C. Acta Crystallographica 1967
- 12) Маено N., «Наука о льде» (в переводе А.И. Леонова), 1988
- 13) McFarlan, R.L. 'Journal of Chemical Physics' 1936
- 14) Pounder E. R., Физика льда, пер. с англ., М., 1967
- 15) Shallcross, F.V.; Carpenter, G.B. 'Journal of Chemical Physics' 1957
- 16) Tribello, G.A.; Slater, B.; Salzman, C.G. Journal of the American Chemical Society 2006