

Кристаллические водные льды

Е.А.Желиговская, Г.Г.Маленков

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (495)952–5308*

Проведен анализ последних работ по исследованию строения известных к настоящему времени кристаллических фаз водных льдов. Рассмотрены взаимные превращения кристаллических и аморфных льдов. Перечислен ряд гипотез о существовании льдов высокого давления в природных условиях.

Библиография — 149 ссылок.

Оглавление

| | |
|---|----|
| I. Введение | 64 |
| II. Общие замечания | 64 |
| III. Новые данные о структуре и протонной упорядоченности кристаллических водных льдов. Фазовые переходы между кристаллическими льдами | 66 |
| IV. Спектры некогерентного неупругого рассеяния нейтронов водными льдами | 78 |
| V. Компьютерное моделирование кристаллических льдов | 79 |
| VI. Льды высокого давления в природе | 82 |
| VII. Приложение | 83 |

I. Введение

Свойства кристаллических и аморфных водных льдов вызывают устойчивый интерес широкого круга исследователей, что обусловлено следующими причинами. Во-первых, вода играет важнейшую роль в биологических процессах, и знание характерных структур, образуемых молекулами H_2O , может помочь в определении структур связанной воды в системах с белками и другими биологическими молекулами. Во-вторых, вода — одно из наиболее распространенных веществ во Вселенной, и изучение состояний, в которых она в принципе может находиться на других небесных телах или в межзвездном пространстве, представляет несомненный интерес. В-третьих, исследование воды имеет общетеоретическое значение, так как позволяет понять основные особенности строения и многообразия кристаллических форм многих других веществ с тетраэдрической координацией молекул (атомов), а также причины многообразия аморфных форм одного и того же вещества и закономерности фазовых переходов между ними, природу аморфизации кристаллов под давлением, природу твердотельной кристаллизации из аморфного состояния и многие другие вопросы общего характера.

Е.А.Желиговская. Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории математического моделирования физико-химических процессов ИФХЭ РАН. Телефон: (495)955–4421, e-mail: lmm@phyc.ace.ru

Область научных интересов: структуры и превращения водных фаз.
Г.Г.Маленков. Доктор химических наук, заведующий той же лабораторией. Телефон: (495)955–4421, e-mail: lmm@phyc.ace.ru
Область научных интересов: структура и динамика молекулярных систем с водородными связями.

Дата поступления 24 мая 2005 г.

Настоящий обзор посвящен исследованиям строения кристаллических водных льдов. Нами рассмотрены данные о строении кристаллических льдов и переходах между ними, полученные за последние 10–15 лет, а также затронуты некоторые смежные вопросы, касающиеся аморфизации кристаллических льдов и их кристаллизации из аморфных фаз. При необходимости приводятся ссылки на некоторые более ранние работы. Подробный обзор работ, вышедших до 1974 г., можно найти в монографии¹.

II. Общие замечания

В настоящее время достоверно известно тринадцать различных кристаллических модификаций водных льдов (рис. 1 и Приложение, нумерация кристаллических фаз воды проводилась в порядке их открытия). Для этих льдов разработаны методы получения, они охарактеризованы спектроскопически; с использованием методов рентгеновской и нейтронной дифракции определены их кристаллические структуры. Некоторые из известных кристаллических модификаций льда имеют области стабильности на фазовой диаграмме воды, другие (Ic, IV, IX и XII) существуют исключительно в метастабильном состоянии. Интересно, что недавно открытый метастабильный лед XII может образовываться в двух не связанных областях фазовой диаграммы.

В структурах всех известных кристаллических льдов каждая молекула воды образует с соседними молекулами четыре водородные связи, направленные к вершинам правильного или немного искаженного тетраэдра. Во всех случаях, кроме льда X, молекула H_2O сохраняет свою целостность, в двух из четырех водородных связей являясь донором, а в двух других — акцептором атома водорода.

В кристаллических фазах нормального давления (Ih, Ic, XI) ближайшее окружение молекул воды почти идеально тетраэдрическое. В фазах, соответствующих более высокому давлению (II, III, IX, V, IV, XII, VI), атомы кислорода

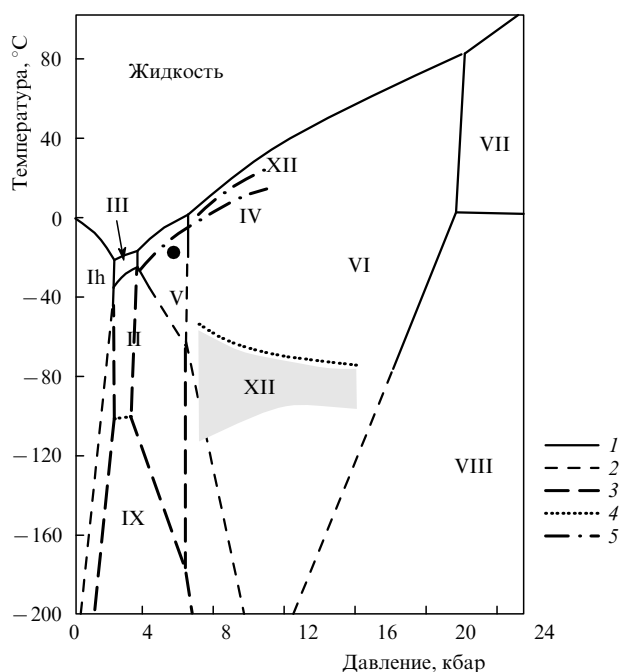


Рис. 1. Низкотемпературная часть фазовой диаграммы воды в интервале давлений до 2.5 ГПа.

1 — экспериментально определенные линии стабильных фазовых равновесий; 2 — вычисленные и экстраполированные линии стабильных фазовых равновесий; 3 — экспериментальные и вычисленные линии метастабильных фазовых равновесий; 4 — экспериментальная кривая² максимальной скорости перехода льда III в лед IX в области стабильности льда II и кривая перехода³ метастабильного льда XII в стабильный лед VI; 5 — экспериментально определенные кривые плавления метастабильных льдов IV⁴ и XII⁵; жирная точка — область, в которой лед XII был получен впервые⁶ путем кристаллизации из жидкости; серым цветом выделена вторая область³ существования метастабильного льда XII при его кристаллизации из аморфного льда высокой плотности (АЛВП, см. раздел III.6).

соседних молекул, связанных водородными связями с данной молекулой H_2O , лежат в вершинах искаженного тетраэдра. При этом, начиная с давлений ~ 0.5 ГПа, каркас водородных связей становится самозацепленным (льды IV и V), т.е. представляет собой единую сетку, в которой по крайней мере некоторые элементарные циклы водородных связей оказываются зацепленными друг за друга. При еще более высоких давлениях образуются кристаллические льды VI, VII и VIII, состоящие из двух независимых взаимозацепленных каркасов водородных связей. В отличие от самозацепленных каркасов, в таких льдах имеется уже две взаимопроникающие, но не соединенные друг с другом сетки водородных связей. При давлениях порядка 2 ГПа и выше (льды VII, VIII) восстанавливается почти идеальная тетраэдрическая координация молекул воды. При дальнейшем увеличении давления кислородный каркас льдов VII и VIII сохраняется, а атомы водорода смещаются в нем к середине связей $O-H\cdots O$. В итоге, начиная с давлений ~ 50 ГПа, каждый атом H перестает принадлежать определенному атому O и структура кристаллического льда из молекулярной становится каркасной (лед X). Описанная ситуация сохраняется в исследованном к настоящему времени интервале давлений до 200 ГПа.

В кристаллических водных льдах протоны могут занимать соответствующие положения около атомов O как упорядоченным, так и неупорядоченным образом. Для протоноупорядоченных льдов известно, с какими из четырех ближайших молекул данная молекула воды образует донор-

ные, а с какими — акцепторные водородные связи (иными словами, каким образом молекула H_2O ориентирована относительно своих ближайших соседей). При этом два из четырех возможных положений атома H в окружении атома O имеют заселенности, близкие к единице (при полной упорядоченности в точности равные 1), а два других — заселенности, близкие к нулевым (при полной упорядоченности в точности равные нулю). В случае протононеупорядоченных льдов молекула H_2O в каждой из четырех своих водородных связей может выступать и как донор, и как акцептор атома H, а заселенности каждой из четырех возможных позиций атома H при атоме O близки к 0.5. В этом смысле молекулы воды в таких модификациях льда имеют произвольную ориентацию относительно своих ближайших соседей в кристалле. В тех случаях, когда заселенность какой-либо из позиций атомов водорода достоверно отличается от 0, 0.5 или 1, говорят о частичной протонной (не)упорядоченности. Льды II и VIII являются полностью протоноупорядоченными; лед IX частично протоноупорядочен; протоноупорядоченный лед XI получен только в виде нанокристаллитов в матрице льда Ih, и поэтому о полноте его упорядоченности судить трудно; остальные льды полностью или частично протононеупорядочены.

Поскольку во всех водных льдах, кроме льда X, молекулы воды сохраняют свою целостность и образуют две донорные и две акцепторные водородные связи с соседними молекулами воды, то разупорядоченность в расположении протонов в кристаллах протононеупорядоченных льдов должна подчиняться правилам Бернала–Фаулера:⁷ 1) около каждого атома O находится два и только два атома H (которые связаны с этим атомом ковалентными связями); 2) на каждой водородной связи размещается один и только один атом водорода. При нарушении первого из этих правил возникают ионные дефекты (когда вместо молекул H_2O образуются ионы H_3O^+ и OH^-), а при нарушении второго — дефекты Бьеррума (когда на месте водородной связи расположены два атома водорода или же атом H отсутствует).

Среди известных полиморфов льда можно выделить пары кристаллических модификаций, имеющие одинаковые структуры кислородных каркасов и различающиеся только степенью протонной упорядоченности. Таковы протононеупорядоченные льды Ih, III и VII и их протоноупорядоченные аналоги XI, IX и VIII соответственно. Поскольку в каждой такой паре кристаллических льдов ориентация молекул H_2O относительно соседних молекул различна, различаются и их динамические характеристики, а следовательно, и колебательные спектры. Эти различия проявляются в ИК-спектрах и спектрах КР, а также в спектрах некогерентного неупругого рассеяния нейтронов (ННРН).

Для некоторых водных льдов имеются близкие структурные аналоги среди других кристаллических веществ, построенных из тетраэдрически координированных атомов. Так, лонсдейлит (гексагональная модификация алмаза), вюрцит (ZnS) и высокотемпературный тридимит (SiO_2) изоструктурны льду Ih; алмаз, кремний, германий, серое олово, высокотемпературный кристобалит (SiO_2) и сфалерит (ZnS) изоструктурны льду Ic; германий высокого давления и китит (SiO_2) изоструктурны льдам III и IX, а алюмосиликатный каркас эдингтонита $Ba(Al_2Si_3O_{10})$ изоструктурен одному из двух одинаковых независимых взаимозацепленных каркасов льда VI. Отметим, что в каркасах вюрцита и сфалерита атомы Zn и S чередуются в позициях, занимаемых в соответствующих им льдах Ih и Ic атомами кислорода, а в модификациях SiO_2 , изоструктурных кристаллическим льдам, вместо каркасов из атомов кислорода, связанных водородными связями, присутствуют подобные каркасы из атомов кремния, соединенных ковалентными связями $Si-O-Si$.

Наиболее ярким достижением последних лет в изучении кристаллических водных льдов следует, видимо, признать

открытие новой кристаллической фазы воды — метастабильного льда XII. Была определена структура этой фазы, не имеющая аналогов среди других веществ с тетраэдрической координацией атомов, установлены две области ее существования на фазовой диаграмме воды и обнаружена параллельная кристаллизация льдов IV и XII из аморфного льда высокой плотности. Помимо этого, в работах последнего десятилетия уточнялись наличие и степень протонной упорядоченности различных водных льдов, границы областей их стабильности и метастабильности на фазовой диаграмме, а также термодинамические характеристики этих фаз. Были исследованы фазовые переходы между различными льдами. Для известных фаз льда получены ИК-спектры и спектры КР и ННР. Колебательные спектры различных льдов также рассчитывались методом решеточной динамики. Наконец, проводилось моделирование существующих и гипотетических кристаллических водных льдов методом молекулярной динамики. Далее мы рассмотрим результаты этих исследований.

III. Новые данные о структуре и протонной упорядоченности кристаллических водных льдов. Фазовые переходы между кристаллическими льдами

1. Льды Ih, Ic и XI

К кристаллическим водным фазам нормального давления (1 бар) относятся гексагональный лед Ih, его протоноупорядоченный низкотемпературный аналог лед XI и метастабильный кубический лед Ic. Наиболее известной из перечисленных модификаций кристаллической воды является лед Ih, образующийся при замерзании воды под давлением от 0 до ~0.2 ГПа. Метастабильный лед Ic, структура которого связана со структурой льда Ih так же, как структуры алмаза и лонсдейлита, можно получить при осаждении водяного пара на холодную ($163 < T < 183$ К) металлическую пластину,⁸ а также быстрым охлаждением эмульсии из микрокапель воды до $150 < T < 190$ К (скорость охлаждения $10^6 - 10^7$ К·с⁻¹),⁹ замораживанием воды в капиллярах^{10,11} (см. далее в этом разделе) и нагреванием при давлении 1 бар закаленных кристаллических льдов высокого давления¹²⁻¹⁸ (см. раздел III.8) и аморфных водных льдов¹⁹⁻²¹ (см. раздел III.6). Независимо от метода получения, при нагревании льда Ic происходит его необратимое превращение в лед Ih. Температура этого перехода зависит от скорости нагревания и предыстории образца и лежит в интервале от 140 до 230 К.

Для льдов Ih(H₂O) и Ih(D₂O) методом порошковой рентгенографии с использованием синхротронного излучения в широком интервале температур от 10 до 265 К при давлении 100 Торр были измерены²² параметры элементарной ячейки *a* и *c*. Во всем интервале температур размеры элементарной ячейки у льда Ih(D₂O) несколько выше, чем у льда Ih(H₂O). Отношение *a/c* практически не зависит от температуры, поэтому термическое расширение льда Ih можно считать изотропным. Ниже 75 К коэффициенты линейного термического расширения льдов Ih(H₂O) и Ih(D₂O) (α_{H_2O} и α_{D_2O}) отрицательны, т.е. эти модификации расширяются с понижением температуры. Подобное поведение характерно и для других веществ с тетраэдрической координацией атомов.²² Ниже 100 К коэффициенты линейного термического расширения α_{H_2O} и α_{D_2O} одинаковы, а выше 100 К α_{D_2O} растет быстрее, чем α_{H_2O} .

Коэффициенты линейного термического расширения льдов Ih и Ic были рассчитаны теоретически с использованием потенциала взаимодействия между молекулами воды

TIP4P²³ и усреднением по большому числу возможных конфигураций расположения протонов.²⁴ По результатам этих расчетов коэффициент α у льда Ic, как и у льда Ih, при низких температурах должен быть отрицательным. Аналогичные расчеты²⁵ для льдов Ic и VII с использованием потенциала Карраветта–Клементи²⁶ также показали, что у льда Ic при низких температурах $\alpha < 0$, в то время как у льда VII, представляющего собой два вставленных друг в друга независимых каркаса льда Ic, коэффициент линейного термического расширения всегда положителен.

Как известно, лед Ih является протононеупорядоченным, причем эта разупорядоченность по положению протонов сохраняется при охлаждении вплоть до 0 К.⁷ Вместе с тем, в соответствии с третьим законом термодинамики, для каждого значения давления при *T* около 0 К должна существовать лишь одна термодинамически устойчивая структура с определенным расположением протонов. Осуществить переход химически чистой воды в эту равновесную структуру не удастся, так как при низких температурах ориентационная подвижность молекул H₂O в кристалле льда Ih близка к нулю. Если же ввести в воду некоторое количество гидроксид-ионов, это приведет к образованию дефектов в каркасе водородных связей и тем самым облегчит переход кристаллического льда Ih в упорядоченное состояние. Подобный переход наблюдали при 72 К в калориметрических экспериментах и при измерении диэлектрических свойств.²⁷ Новой фазе льда, являющейся протоноупорядоченным низкотемпературным аналогом льда Ih, присвоили²⁷ номер XI, так как фазы II–X были к тому времени уже известны.

Структура фазы XI(D₂O) с добавками KOD была исследована методом порошковой нейтронной дифракции.²⁸ Методом нейтронной порошковой дифрактометрии высокого разрешения были также проведены исследования структуры льда XI(H₂O) с добавками KOH.²⁹ Полученные дифракционные данные не противоречили ромбической структуре с пространственной группой *Cmc*2₁, в которой протоны упорядочены в сегнетоэлектрическую фазу. Отметим, что эта структура была предложена ранее на основании теоретического анализа.^{28,29} Тем не менее доля упорядоченной фазы в нейтронографических исследованиях^{28,29} была невелика, и основная часть структурной информации, полученной в этих экспериментах, относилась все же к неупорядоченному льду Ih. Таким образом, вопрос о структуре льда XI в цитируемых работах не был решен окончательно. Более того, другие теоретические исследования³⁰⁻³² упорядоченных структур с каркасом из молекул воды на основе льда Ih в цитируемых работах не был решен окончательно. Более того, другие теоретические исследования³⁰⁻³² упорядоченных структур с каркасом из молекул воды на основе льда Ih показали, что наиболее устойчивой в этом случае должна быть структура, соответствующая пространственной группе *Pna*2₁, с антисегнетоэлектрическим упорядочением протонов и элементарной ячейкой, содержащей восемь молекул воды. Поэтому результаты работ^{28,29} были поставлены под сомнение, а вопрос о характере упорядочения протонов в кристаллах льда XI до недавнего времени оставался открытым.

Недавно с помощью нового метода термически стимулированной деполяризации, основанного на явлении испускания тока при переходе поляризованного льда в разупорядоченное состояние в ходе нагревания, было показано,^{33,34} что в структуре льда XI упорядочение протонов соответствует сегнетоэлектрику с ненулевым дипольным моментом вдоль оси *c* и нулевым дипольным моментом в перпендикулярных направлениях. Дальнейшие исследования структуры льда XI(D₂O) методом порошковой нейтронной дифрактометрии высокого разрешения³⁵ и льда XI(H₂O) методом дифракции нейтронов на квазиоднокристалле,³⁶ полученном из исходного монокристалла льда Ih, в котором произошли превращения Ih → XI и содержание фазы XI составило около 37%, также подтвердили ромбическую

структуру льда XI с пространственной группой $Cmc2_1$. Соседние гексагональные слои в этой структуре несколько сдвинуты друг относительно друга, что, возможно, играет решающую роль в стабилизации сегнетоэлектрической структуры. Показано, что дифрактограмма льда XI содержит отражение (131), отсутствующее у льда Ih (в аналогичной ромбической установке).

Процесс образования льда XI из монокристалла Ih (D_2O), выращенного из 0.1 М раствора KOD, в ходе выдерживания в течение 520 ч при 62 К и 88 ч при 68 К также исследовали методом дифракции нейтронов.³⁷ (Для льда Ih (D_2O) с добавками KOD температура перехода в лед XI составляет 76 К.) Глубину превращения контролировали по изменению интенсивности отражения (131), которая возрастала сначала быстро, потом медленнее и в итоге становилась постоянной. Была получена зависимость доли превращенного льда от времени и установлена предельная глубина превращения при $t \rightarrow \infty$ (38.2% при 62 К и 47.9% при 68 К для 0.1 М раствора KOD в D_2O , из которого выращивали монокристалл Ih). Эти данные можно объяснить возникновением многочисленных центров нуклеации льда XI в кристалле льда Ih (возможно, вокруг ионов OD^-) и ростом областей упорядоченного льда XI вокруг таких центров. Характерный размер областей льда XI, зависящий от температуры, длительности выдержки и концентрации исходного раствора KOD, в изучаемых условиях составлял³⁷ не более 60 Å. Однако остается непонятным, почему в указанных условиях не происходило почти полного превращения образца в лед XI, состоящий из граничащих между собой разориентированных доменов. Выдерживание льда Ih, допированного KOD, при 51 К в течение 40 ч не приводило к образованию сколько-нибудь заметного количества льда XI.

В структуре льда Ih возможны две различные взаимные ориентации молекул воды, связанных водородной связью и лежащих в соседних гексагональных слоях (рис. 2, *a, b*), и еще две различные взаимные ориентации молекул воды, соединенных водородной связью и лежащих в одном гексагональном слое (рис. 2, *c, d*). Из-за электростатического отталкивания протонов энергия пар молекул на рис. 2, *b* и 2, *d* выше, чем в случаях на рис. 2, *a* и 2, *c* соответственно. Для льдов Ih и Ic была предложена³⁸ модель, в которой связи

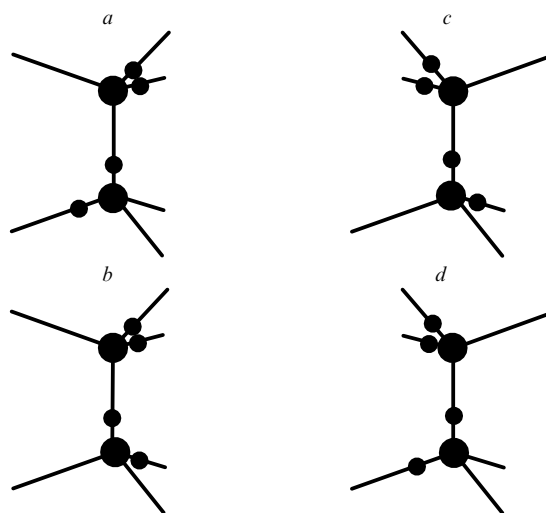


Рис. 2. Типы водородных связей в структурах льдов Ih и Ic: сильная (*a*) и слабая (*b*) водородные связи между гексагональными слоями льда Ih; сильная (*c*) и слабая (*d*) водородные связи внутри гексагонального слоя в структурах льдов Ih и Ic.³⁸

второго типа называются сильными, а связи первого типа — слабыми с соответствующим различием между описываемыми их силовыми константами. В разделе IV обсуждается применение этой модели для описания спектров ННРН разных кристаллических льдов.

В рамках модели двух силовых констант при неизменных геометрических параметрах кислородного каркаса наиболее устойчивой должна быть структура с наибольшей долей сильных водородных связей. В работе³⁹ было предложено такое распределение протонов в структуре льда Ih, при котором все водородные связи в ней сильные. В этой структуре расположение протонов неупорядочено в гексагональном слое и упорядочено вдоль оси c .³⁹ Для льда Ic также были построены структуры, содержащие только сильные водородные связи.^{40, 41} Одна из них неупорядочена вдоль направления [111] кубической ячейки, но состоит из упорядоченных слоев, а другая является бездефектным аксиальным двойником со ступенчатой упорядоченностью протонов. Отметим, однако, что протоноупорядоченный лед Ic если и наблюдался, то только в виде частично поляризованных тонких пленок⁴² на подложке, вызывающей эту поляризацию (см. далее в этом разделе), а в реальном протоноупорядоченном кристалле XI на каждую сильную водородную связь приходится три слабых. Таким образом, решающую роль в стабилизации протоноупорядоченной структуры XI играет все же не доля сильных связей (вычисленная в рамках модели двух силовых констант), а, как уже сказано выше, изменение геометрических параметров, в частности сдвиг гексагональных слоев относительно друг друга.^{35, 36}

В ряде работ было показано, что частичное упорядочение протонов в структуре льда, приводящее к ее поляризации, может происходить за счет поверхностных эффектов. В частности, упорядоченное расположение протонов, порождающее поляризованную структуру, наблюдалось в тонких пленках льда Ih (1–80 монослоев), полученных осаждением паров воды на поверхность платины Pt(111) при 137 К в вакуумной камере.⁴³ Показано, что напряжение, возникающее в первом монослое из-за несоответствия параметров кристаллической решетки платины и льда Ih, исчезает уже к пятому монослою. Предпочтительная ориентация молекул H_2O в монослое, лежащем на кристаллографической грани Pt(111), вызывает поляризованное упорядочение молекул воды в последующих слоях. Однако с удалением от поверхности платины степень ориентационного упорядочения падает (в ~ 2.7 раз на расстоянии 30 монослоев).

В работе⁴² сообщалось о частичной поляризации тонких пленок льда Ic (от 2000 до 100 000 монослоев), полученных по аналогичной методике осаждением паров воды на поверхность Pt(111) при температуре от 135 до 145 К. Степень упорядоченности пленки составляла 0.2% и, в отличие от данных, приведенных в работе⁴³, не уменьшалась с удалением от подложки. Молекулы H_2O ориентированы атомами кислорода от подложки. Как и авторы работы⁴³, авторы исследования⁴² считают, что частичная упорядоченность в этом случае возникает при росте кристалла льда из-за взаимодействия осаждающихся молекул воды на границе с подложкой или с поверхностью растущего кристалла.

В последнее время был проведен ряд исследований процесса замерзания воды в узких порах стеклообразных силикатных материалов. В этом случае на процесс кристаллизации сильное влияние оказывают гидрофильные стенки пор. Оказалось,¹⁰ что в полностью заполненных порах диаметром 50 Å воду можно переохладить до $-18^\circ C$, в наполовину заполненных (примерно три молекулярных слоя воды на стенках пор) — до $-27^\circ C$, а в порах, заполненных водой на 25% (что соответствует примерно монослою H_2O на их стенках), признаков кристаллизации не наблюдалось до

–196°C. Температура нуклеации кристаллической фазы зависит как от степени заполнения пор водой, так и от размера пор: она снижается с уменьшением размера пор, т.е. в более узких порах воду можно переохлаждать до более низких температур.¹¹ Кроме того, в достаточно узких порах при неполном их заполнении водой кристаллизуется лед Ih, а при полном заполнении наблюдается образование льда Ic.^{10,11}

2. Лед II. Переход Ih → II

Для образования кристаллических водных льдов II–X и XII необходимы соответствующие высокие давления, поэтому эти фазы называются льдами высокого давления.

Многие льды высокого давления можно сохранить в метастабильном состоянии при давлении 1 бар. Для этого после получения льда при соответствующем высоком давлении его нужно охладить до температуры жидкого азота и при этой температуре снизить давление до атмосферного. Подобные метастабильные состояния воды называют закаленными льдами. Структуры различных льдов высокого давления впервые были определены именно для закаленных льдов при атмосферном давлении. Однако таких измерений недостаточно, так как они не позволяют выявить изменения параметров структуры с изменением давления или температуры (в частности, зависимость степени протонной упорядоченности от этих термодинамических параметров, модуль объемного сжатия, тензор упругих постоянных и др.). В последнее время была выполнена серия структурных исследований различных кристаллических фаз льда при разных давлениях и температурах внутри областей их термодинамической стабильности и(или) внутри областей существования этих льдов в метастабильной форме.

Кристаллическая структура льда II была впервые определена⁴⁴ в 1964 г. методом рентгеновской дифракции на монокристалле для закаленного образца при атмосферном давлении. Лед II ромбоэдрический, его структурным элементом являются гексагональные колонки (рис. 3), вытянутые вдоль оси *c* гексагональной ячейки или вдоль направления [111] в ромбоэдрической ячейке и составленные из чередую-

щихся шестизвенных циклов в конформации кресло, различающихся степенью уплощения. Более гофрированные циклы составлены из молекул воды с атомами кислорода O(1), а более плоские — из молекул воды с атомами O(2). Каждая колонка окружена шестью такими же параллельными колонками, сдвинутыми друг относительно друга вдоль оси *c* на 1/3 периода. Диаметр каналов внутри колонок составляет около 3 Å, что позволяет проникать туда атомам гелия или неона и молекулам водорода.⁴⁵ Получающиеся в результате этого нестехиометрические твердые растворы инертных газов и водорода в матрице льда II можно рассматривать также как гидраты с водным каркасом льда II в качестве «хозяина» и молекулами газа в качестве «гостей».

Наличие растворенного газа существенно изменяет термодинамические характеристики льда. Например, если при кристаллизации льда из воды давление создается гидростатически в атмосфере гелия, то при давлениях 0.28–0.50 ГПа в ходе охлаждения жидкости до температуры замерзания (~250–270 К) образуется гидрат гелия на основе льда II, а не льды III и V, находящиеся в этой области фазовой диаграммы (см. рис. 1).^{45–47} Структура гидрата гелия с водным каркасом на основе льда II, образующегося в указанных условиях, была определена методом порошковой нейтрографии.⁴⁷ Как и лед II, данный гидрат гелия протонупорядочен, причем это единственный известный случай образования протонупорядоченного кристаллического водного каркаса непосредственно из жидкой фазы. Структура не содержащего газ льда II в области его термодинамической стабильности впервые была определена в работе⁴⁸ (также методом порошковой нейтрографии), что позволило изучить влияние включенного газа на геометрию водного каркаса льда II.

Атомы He в гексагональных каналах льда II испытывают отталкивание от атомов дейтерия D(4) при атомах O(1), составляющих гофрированные кольца (см. рис. 3). Поэтому в элементарной ячейке соответствующего гидрата атом гелия находится не точно посередине между уплощенным и гофрированным кольцами, а сдвинут ближе к плоскому кольцу (см. рис. 3).⁴⁷ Отталкивание атомов He от атомов O(2) плоского кольца приводит к увеличению диаметра этих колец по сравнению со структурой льда II, не содержащего гелий.⁴⁸ При этом диаметр гофрированных колец практически не изменяется. Параметры *a* и *c* элементарной ячейки при включении He в лед II изменяются различным образом.⁴⁸ Расстояние между стенками соседних каналов в структуре гидрата уменьшается из-за увеличения диаметра плоских колец. В то же время расстояние между осями каналов при внедрении He несколько увеличивается, что приводит к увеличению параметра *a*. Параметр *c* при внедрении He несколько уменьшается, так как увеличение ширины каналов должно сопровождаться сокращением их длины.

При увеличении давления как в структуре льда II, не содержащего He, так и в гидрате гелия на основе льда II диаметр плоских гексагональных колец изменяется очень слабо, а диаметр гофрированных колец уменьшается.⁴⁸ При увеличении давления от 0.28 до 0.48 ГПа расстояние между осями каналов сокращается. Как и должно быть, модуль объемного сжатия He-содержащего льда II меньше, чем у льда II, не содержащего гелий. Оценка⁴⁸ изотермического модуля объемного сжатия чистого льда II(D₂O) при 200 К (14.8 ГПа) хорошо согласуется со значением 14.4 ГПа, полученным ранее⁴⁹ акустическими методами для льда II(H₂O) при 237.5 К.

Структура водного каркаса льда II (без растворенного гелия) при разных значениях температуры и давления была рассчитана методом функционала плотности PW91.⁵⁰ Полученные при этом значения плотности, модуля объемного сжатия, параметров элементарной ячейки и координат

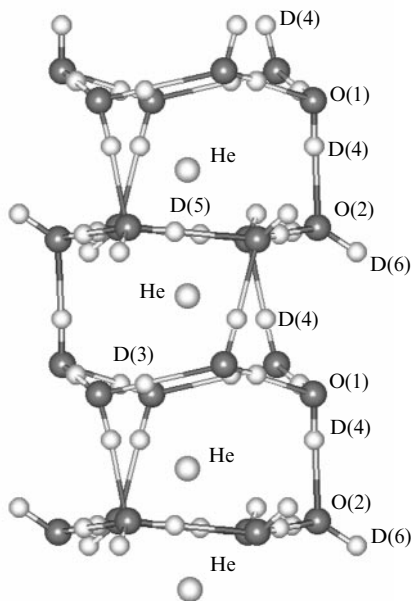


Рис. 3. Гексагональный канал в структуре льда II (вид в направлении, перпендикулярном оси *c*). Показаны также атомы гелия, которые могут проникать в гексагональные каналы льда II.

атомов согласуются с экспериментальными данными работ^{44, 48, 49}. Те же расчеты показали, что возрастание плотности льда II при увеличении давления происходит в результате уменьшения расстояния между осями гексагональных каналов, что также соответствует экспериментальным данным работы⁴⁸.

Еще в ранней работе⁴⁴ по определению структуры закаленного льда II отмечалось, что такую структуру можно получить из структуры льда Ih, если сохранить некоторые гексагональные каналы льда Ih и перестроить систему водородных связей между ними. При этом размеры гексагональных колец в оставшихся каналах несколько увеличиваются, но расстояние между осями этих каналов уменьшается, и плотность получившегося каркаса возрастает. Схема перехода от структуры льда Ih к структуре льда II приведена на рис. 4.⁵¹

Переход льда Ih в лед II под давлением, создаваемым гидростатически в атмосфере гелия, изучали экспериментально методом дифракции нейтронов.⁵² При 120 К внедрение атомов гелия в структуру льда Ih начинается в интервале давлений от 0.25 до 0.31 ГПа. Это приводит к расширению кристаллической решетки в местах нахождения атомов гелия и проявляется как увеличение расстояний между плоскостями ($hh0$). Нагревание до 180 К при 0.31 ГПа сопровождается резким фазовым переходом льда Ih с растворенным в

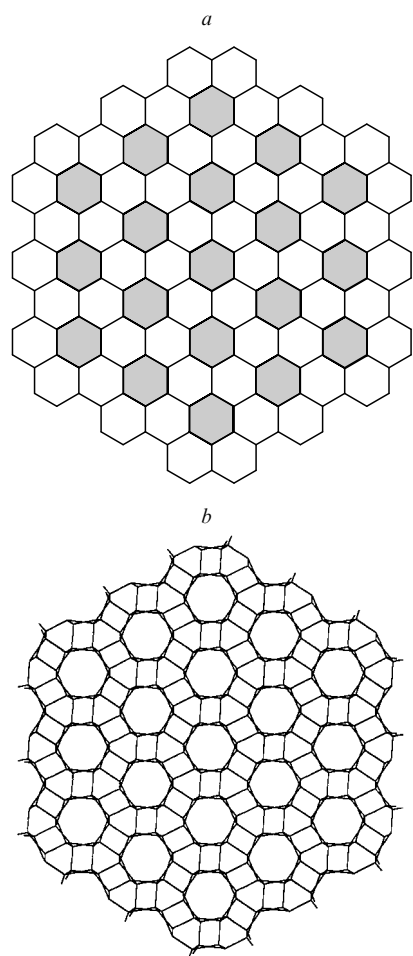


Рис. 4. Преобразование каркаса водородных связей льда Ih (a) в каркас льда II (b). В обоих случаях вид вдоль оси c гексагональной ячейки. Гексагональные каналы в структуре льда Ih, сохраняющиеся при переходе Ih \rightarrow II, выделены серым цветом.

нем гелием в гидрат гелия на основе льда II. При этом из-за большой разницы в плотности льдов Ih и II из монокристалла Ih образуется поликристаллический гидрат гелия на основе льда II. Разупорядоченность в положениях протонов в кристалле льда Ih сохраняется вплоть до перехода в He-содержащий лед II.

3. Льды III и IX. Переход III \rightarrow IX

Структуры льдов III и IX при давлениях 0.28–0.30 ГПа впервые были определены в работе⁵³ методом порошковой нейтрографии. Позднее тем же методом были получены более точные данные по структуре льда III в разных точках области его термодинамической стабильности.⁵⁴ Льды III и IX имеют одинаковый кислородный каркас, но различаются степенью упорядоченности атомов водорода (рис. 5). Еще в 1968 г. путем измерения диэлектрической проницаемости было установлено,² что при охлаждении льда III под давлением 0.23 ГПа в интервале температур от 208.0 до 164.5 К в нем происходит постепенное упорядочение расположения протонов. Максимальное изменение статической диэлектрической проницаемости (а следовательно, и степени упорядоченности) с температурой наблюдается при ~ 173 К. Вместе с тем каких-либо указаний на изменение структуры кислородного каркаса получено не было. Таким образом, лед IX является низкотемпературным протоноупорядоченным аналогом льда III.² Отметим, что обычным способом получить закаленный лед III при атмосферном давлении не удастся, так как охлаждение льда III всегда сопровождается его переходом в лед IX. В кристаллической структуре закаленного льда IX, определенной⁵⁵ при атмосферном давлении методом нейтронной дифракции на монокристалле, заселенность наименее занятых позиций атомов водорода составляет в среднем 4%. Изменение энтропии при переходе III \rightarrow IX составляет⁵⁶ 1.34 ± 0.29 Дж \cdot К⁻¹ \cdot моль⁻¹. В то же время в предположении полной протонной разупорядоченности льда III и полной протонной упорядоченности льда IX изменение энтропии при переходе III \rightarrow IX должно составлять⁵⁴ 3.37 Дж \cdot К⁻¹ \cdot моль⁻¹, что в 2.5 раза превышает приведенное выше экспериментальное значение (см.⁵⁶). Объяснить такое большое различие только частичным разупорядочением протонов во льду IX не удастся, поэтому было высказано предположение о частичном протонном упорядочении в структуре льда III. Правильность этого предположения была подтверждена экспериментально при определении структуры льда III.^{53, 54}

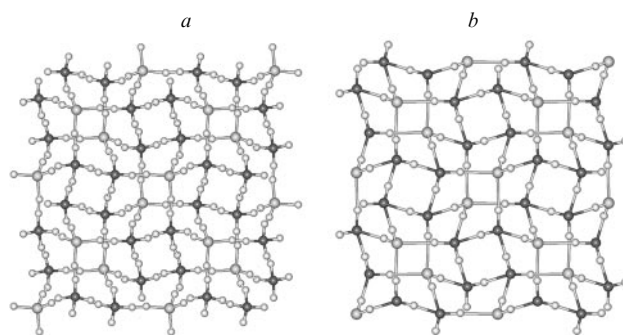


Рис. 5. Структуры протононеупорядоченного льда III (a) и его протоноупорядоченного аналога льда IX (b). Вид вдоль оси c . В структуре льда III показаны все возможные положения атомов водорода; их заселенность близка к 0.5. Атомы O(1), образующие спирали вдоль оси c , показаны черным цветом; атомы O(2), объединяющие эти спирали в единый каркас — серым цветом.

При давлении 0.28 ГПа заселенности наименее занятых позиций протонов в кристалле льда IX примерно такие же, как при атмосферном давлении (в среднем 4%).⁵³ В области термодинамической стабильности льда III также не наблюдается сколько-нибудь заметного изменения его степени упорядоченности по положению протонов (заселенности наименее занятых позиций составляют в среднем чуть больше 40%).⁵⁴ Однако изменение конфигурационной энтропии при переходе III → IX, оцененное исходя из этих величин заселенности позиций атомов водорода во льдах III и IX, также превышает экспериментальное значение. Таким образом, величина ΔS этого перехода не определяется исключительно изменением конфигурационной энтропии при различном упорядочении протонов, а зависит и от других факторов.⁵⁴

Параллельно с процессом протонного упорядочения при охлаждении льда III происходит изменение параметров a и c , а следовательно, и объема его элементарной ячейки. Интересно, что относительное уменьшение объема льда при переходе III → IX на порядок выше, чем при аналогичных переходах в упорядоченное состояние с неизменным кислородным каркасом Ih → XI и VII → VIII.⁵³ Отношение c/a у льда III выше, чем у льда IX.^{53, 54} Хотя значения параметров a и c зависят от предыстории образца, в целом как охлаждение, так и увеличение давления сопровождаются анизотропным сжатием льдов III и IX, при котором параметр c уменьшается быстрее, чем a . Кроме того, для льда IX при снижении давления до атмосферного наблюдается обратный процесс анизотропного расширения. В структуре льдов III и IX молекулы воды с атомом кислорода O(1) образуют спирали, вытянутые вдоль оси c , а молекулы воды с атомом кислорода O(2) соединяют соседние спирали в единый каркас (см. рис. 5). Меньшую жесткость параметра c можно объяснить легкостью сжатия и растяжения спиралей вдоль своей оси.⁵⁴

4. Лед V

В отличие от перехода протоннеупорядоченного льда III в почти полностью упорядоченный лед IX, в ходе которого ориентационное упорядочение молекул воды не приводит к утрате каких-либо элементов симметрии и пространственная группа $P4_12_1$ сохраняется, упорядочение протонов в структуре льда V должно сопровождаться понижением симметрии. Структурные исследования льда V при различных температурах и давлениях (в частности, внутри области его термодинамической стабильности), выполненные впервые в работе⁵⁴, показали, что степень протонной упорядоченности льда V в целом увеличивается с понижением температуры или с ростом давления. Тем не менее полного упорядочения не происходит, и указанное понижение симметрии и, соответственно, изменение пространственной группы не наблюдается.⁵⁴ Структура закаленного льда V при атмосферном давлении⁵⁷ отвечает той же пространственной группе $A2/a$, что и при 0.4–0.5 ГПа.⁵⁴

В структуре льда V углы $O \cdots O \cdots O$ (от 86° до 132°) сильно отличаются от валентного угла $H-O-H$ свободной молекулы воды (около 105°), что приводит к изгибу водородной связи $O-H \cdots O$. Прямолинейная водородная связь энергетически более выгодна, чем изогнутая. Поэтому с уменьшением температуры доля молекул H_2O , занимающих в кристалле высокоэнергетические позиции с сильно изогнутыми водородными связями, должна уменьшаться, приводя к увеличению степени ориентационной упорядоченности структуры.

При увеличении давления, с одной стороны, происходит деформация водного каркаса (с дальнейшим искажением водородных связей), с другой стороны, возрастает плотность, т.е. уменьшается объем, приходящийся на одну молекулу воды в кристалле. Последнее обстоятельство уве-

личивает вклад ван-дер-ваальсова отталкивания, способствующего определенной ориентации соседних молекул воды, не соединенных водородными связями. По-видимому, именно этот фактор способствует упорядочению протонов с ростом давления, так как проведенные оценки показывают, что изменение энергии, вызванное первым фактором, невелико.⁵⁴

Результаты измерений⁵⁸ спектров диэлектрической релаксации льда V согласуются с наблюдаемым протонным упорядочением. При уменьшении температуры от 266 до 133 К увеличение диэлектрической проницаемости льда V составляет 77% от величины, рассчитанной из уменьшения объема и тепловой энергии. Авторы исследования⁵⁸ связывают это различие с ориентационным упорядочением молекул H_2O при уменьшении температуры.

Некоторые эндотермические эффекты на кривых, полученных методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), при нагревании со скоростью 30 К·мин⁻¹ при атмосферном давлении образцов метастабильного льда V, не выдержанных и предварительно выдержанных при достаточно высокой температуре, также можно объяснить кинетическим размораживанием ориентационного перехода протонный порядок – беспорядок.⁵⁹ При охлаждении льда V с некоторой заданной скоростью (например, 30 К·мин⁻¹), начиная с некоторой температуры, время ориентационной релаксации, необходимое для достижения равновесного значения протонной упорядоченности, становится больше продолжительности эксперимента. Это приводит к кинетическому замораживанию при низкой температуре избыточного беспорядка в расположении протонов. При последующем нагревании с той же скоростью структура с запаздыванием откликается на повышение температуры, так как вначале ориентационная подвижность слишком мала, и поэтому протонный беспорядок в системе выше равновесного при заданном значении T . С ростом температуры ориентационная подвижность молекул увеличивается и, начиная с некоторых температур, становится достаточно высокой, чтобы структура успевала отрелаксировать к степени разупорядоченности, равновесной для достигнутой температуры. При этом переход порядка – беспорядок в расположении протонов льда V размораживается.

Найденный в работе⁵⁹ эндотермический эффект с началом при 130 К и шириной 20 К на кривой ДСК образцов льда V, не выдержанных при достаточно высокой температуре, и с началом при 125 К и шириной также порядка 20 К для выдержанных либо повторно нагреваемых образцов соответствует достижению ориентационной релаксации к термодинамическому равновесию при используемой скорости нагревания (30 К·мин⁻¹). Оценка времени ориентационной релаксации τ в структуре льда V при атмосферном давлении, полученная из кривых ДСК,⁵⁹ составляет около 70 с при 130 К и 7 с при 140 К. Это согласуется с оценками величины τ для льда V при давлениях 0.50 и 0.61 ГПа, полученными соответственно в работах^{54, 58}.

5. Льды VI, VII, VIII и X и переходы между ними

Структуры льдов VI, VII и VIII (включая степень протонного упорядочения) в областях их термодинамической стабильности были в общих чертах определены в работах^{60–62}. Лед VI состоит из двух одинаковых и независимых взаимопроницающих водных каркасов, каждый из которых является структурным аналогом алюмосиликатного каркаса $(Al, Si)O_2$ в минерале эдингтоните (рис. 6).^{60, 63} По имеющимся данным,⁶⁰ структура льда VI полностью протоннеупорядоченная во всей области его термодинамической стабильности, и какого-либо упорядочения протонов с понижением температуры в ней не выявлено. Кристаллические структуры льдов

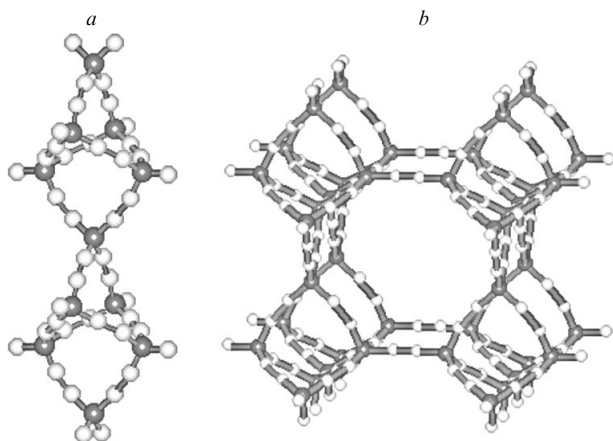


Рис. 6. Структура одного из двух одинаковых независимых взаимопроницающих каркасов льда VI.

a — основной элемент структуры льда VI — цепочка из молекул воды, вытянутая вдоль оси *c*; *b* — объединение цепочек в единый каркас.

Цепочки, образующие второй, не изображенный здесь каркас, проходят через полости первого каркаса. Показаны все возможные положения атомов водорода; их заселенность равна 0.5.

VII и VIII представляют собой вставленные друг в друга каркасы льда Ic. В первом приближении можно считать, что в структуре льда VII атомы кислорода занимают узлы объемно-центрированной кубической (ОЦК) решетки. Лед VII характеризуется полной протонной неупорядоченностью,^{60,61} а лед VIII, наоборот, полностью протонупорядочен.^{60,62} В структуре льда VIII дипольные моменты всех молекул одного независимого каркаса типа Ic ориентированы вдоль направления [001], а всех молекул другого независимого каркаса — вдоль направления [00 $\bar{1}$] тетрагональной ячейки. Таким образом, дипольные моменты этих независимых каркасов скомпенсированы в каждой элементарной ячейке льда VIII. Взаимодействие молекул с противоположно направленными дипольными моментами приводит к сдвигу независимых каркасов типа Ic в структуре льда VIII относительно друг друга вдоль оси *c* (на 0.27 Å), отчего ОЦК-мотив из атомов кислорода в нем также немного искажен. Из-за этого сдвига для любого атома кислорода льда VIII расстояние до двух из четырех не связанных с ним соседних атомов O больше (3.32 Å), а до двух других меньше (2.74 Å), чем длины водородных связей с четырьмя остальными соседними атомами O (2.89 Å).^{60,62} Наличие в структурах льдов VI, VII и VIII двух одинаковых взаимопроницающих водных каркасов, не имеющих общих водородных связей, позволяет рассматривать эти льды как самоклатраты.

В отличие от перехода III \rightarrow IX (см. раздел III.3) между льдами VII и VIII наблюдается четкий обратимый переход, причем превращение VII \rightarrow VIII происходит при температуре примерно на 10 K ниже, чем обратное превращение VIII \rightarrow VII.^{60,64} Плотности льдов VII и VIII при одинаковых температурах в области перехода очень близки.⁶⁰

По данным порошковой нейтронографии,^{60,62} длина ковалентной связи O—D и величина валентного угла D—O—D в молекуле воды в составе льда VIII (соответственно 0.97 Å и $\sim 105^\circ$) близки к значениям¹ для свободной молекулы (0.958 Å и 104.5°). В то же время уточнение структуры льда VII по нейтронодифракционным данным в предположении, что атомы кислорода находятся в узлах ОЦК-решетки, приводит к слишком малой длине связи O—D (0.89 Å (см.⁶⁰) или 0.943 Å (см.⁶¹)) и слишком большой величине угла D—O—D (109.5°). Были высказаны предположения

о разупорядоченности в структуре льда VII равновесных позиций атомов кислорода вокруг узлов ОЦК-решетки с величиной отклонения $\delta(O)$ ⁶⁰ или позиций атомов дейтерия на расстояниях $\gamma(D)$ вокруг позиций (x, x, x) .⁶¹ При уточнении этих моделей удалось добиться более реалистических значений длины ковалентной связи O—D и угла D—O—D, однако полученные при этом величины $\delta(O)$ и $\gamma(D)$ не превосходили амплитуд соответствующих тепловых колебаний.^{60,61} В связи с этим были предприняты новые попытки определения структур льдов VII и VIII.

В работе⁶⁵ структуры льдов VII и VIII определяли методом нейтронной дифракции при одинаковых *P* и *T* в интервалах давлений от 3.3 до 20.6 ГПа и температур между температурами переходов VII \rightarrow VIII и VIII \rightarrow VII (т.е. в условиях, при которых могут существовать обе фазы). В случае льда VII уточнение атомных параметров проводили для трех разных моделей отклонения равновесных положений атомов O от позиций в узлах ОЦК-решетки: 1) 6 возможных положений при отклонениях вдоль семейства симметрически связанных направлений $\langle 100 \rangle$, 2) 12 возможных при отклонениях вдоль семейства направлений $\langle 110 \rangle$ и 3) два набора из 4 положений в вершинах правильного тетраэдра при отклонениях вдоль семейств направлений $\langle 111 \rangle$ или $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$. Для атомов D также рассматривались три разные модели отклонения равновесных положений перпендикулярно направлениям $\langle 111 \rangle$: 1) 3 положения $(x+u, x, x)$, $(x, x+u, x)$, $(x, x, x+u)$, где $u = \gamma/\sqrt{2}a$; 2) 3 положения $(x-u, x, x)$ и т.д. и 3) 6 положений $(x+v, x-v, x)$ и т.д., где $v = \gamma/\sqrt{6}a$, *a* — параметр кубической ячейки. Выбирались те комбинации возможных положений O и D, которые после уточнения атомных параметров приводили к значениям расстояний O—D и углов D—O—D, наиболее близким к средним значениям для льда VIII при тех же *P* и *T*. Наиболее правдоподобной оказалась модель разупорядочения атомов O вокруг узлов ОЦК-решетки вдоль направлений $\langle 111 \rangle$ и атомов D по трем позициям $(x+u, x, x)$ и т.д. В ее рамках средняя длина валентной связи O—D (0.977(7) Å) и среднее значение валентного угла D—O—D ($107(1)^\circ$) для льда VII при 5.1 ГПа были очень близки к соответствующим величинам для льда VIII (0.97 Å, 107.3°). Вследствие отклонения положений атомов O от узлов ОЦК-решетки в структуре льда VII возникали две разные водородные связи длиной ~ 2.75 и ~ 2.93 Å.⁶⁵ При возрастании давления до 20.6 ГПа длина связи O—D увеличивалась до 0.98 (лед VIII, 230–250 K) и 0.99 Å (лед VII, 260–280 K).⁶⁵

Систематическое изучение структуры льда VIII методом порошковой нейтронной дифракции при давлениях от 2 до 10 ГПа и температуре 265 K подтвердило^{66,67} тетрагональную кристаллическую структуру с единственным независимым атомом кислорода в позиции $(0, 1/4, z)$ и атомом дейтерия в позиции $(0, y, z)$. Было показано, что с ростом давления длина ковалентной связи O—D линейно увеличивается, а величина смещения ϵ независимых каркасов водородных связей относительно друг друга уменьшается (в интервале от 2 до 3 ГПа быстро и нелинейно, а в интервале от 3 до 10 ГПа по линейному закону).

Лед VIII термодинамически стабилен при давлениях выше 2 ГПа. Вместе с тем при температурах ниже 125 K структура льда VIII не разрушается при снятии давления. Было замечено, что многие свойства этой фазы в интервале от атмосферного давления до 2 ГПа изменяются нелинейно (например, положения полос в спектрах КР⁶⁸). То же самое справедливо для частот трансляционных колебаний в спектрах ННР⁶⁸ и в ИК-спектрах.^{68,69} Нейтронографические исследования льда VIII при 85 K в интервале давлений от 7 до 0 ГПа показали,⁶⁸ что указанная нелинейность связана с резким увеличением сдвига ϵ независимых водных каркасов льда VIII относительно друг друга при уменьшении давления

вследствие ослабления электростатического взаимодействия между ними. При 85 К нелинейный рост ϵ с уменьшением давления начинается при 7 и заканчивается при ~ 1 ГПа.⁶⁸ Как указано выше, при 265 К этот переход начинается в интервале между 3 и 2 ГПа, но при данной температуре он прерывается последующим переходом VIII \rightarrow VI.^{66,67} Резкое ослабление электростатического взаимодействия между независимыми водными каркасами льда VIII при понижении давления авторы работы⁶⁸ объясняют резким уменьшением эффективных зарядов на атомах O и D, что должно привести к усилению ковалентной связи O–D и, соответственно, уменьшению ее длины. Имеющиеся экспериментальные данные позволяют предположить, что с понижением давления в структуре льда VIII действительно происходит уменьшение длины ковалентной связи O–D.⁶⁸

В отличие от льда VIII стандартным образом получить закаленную форму льда VII (как и льда III) при атмосферном давлении нельзя, так как при охлаждении он всегда переходит в упорядоченный лед VIII. При давлениях от 2 до 15 ГПа это происходит примерно при 273 К. Тем не менее в последнее время была открыта низкотемпературная метастабильная форма льда VII, получаемая изотермическим сдавливанием при температуре ниже 150 К различных кристаллических льдов и аморфного льда высокой плотности (АЛВП) и существующая в области стабильности льда VIII. Снижение давления при низкой температуре позволяет получить из этой формы закаленный лед VII при атмосферном давлении.

Низкотемпературную метастабильную форму льда VII часто обозначают как лед VII'. Впервые этот лед был получен изотермическим сдавливанием льда Ih при 77 К (см.⁷⁰). Сначала (при 1.0 ГПа) наблюдался переход Ih \rightarrow АЛВП (рассмотренный далее в разделе III.6, посвященном аморфным льдам), а затем при ~ 4 ГПа переход АЛВП \rightarrow VII'. При изобарическом нагревании лед VII' переходил в лед VIII. Различные фазы льда в цитируемой работе идентифицировали по спектрам КР.

В работе¹² наблюдали переход льда VI(D₂O) в лед VII'. Лед VI получали охлаждением жидкой D₂O до 300 К при 1.5 ГПа. Далее температуру снижали до 95 К и при этой температуре лед VI сжимали до 5.4 ГПа. В ходе сжатия при $P = 3.8$ ГПа наблюдали резкий скачок давления, соответствующий переходу в новую фазу. Исследования методом нейтронной дифракции показали, что полученная фаза имеет структуру льда VII, сохраняющуюся после изотермического (при 100 К) снижения давления до атмосферного. Нейтронографическое исследование закаленного льда VII' при $P = 1$ бар подтвердило его идентичность со льдом VII. Выдерживание образца при 77 К и атмосферном давлении в течение шести месяцев не сопровождалось изменениями его структуры, что также подтверждено нейтронографическими исследованиями.¹²

Сдавливанию льда II при низкой температуре также приводит к образованию метастабильной фазы со структурой льда VII.⁷¹ В отличие от льда VII', полученного из льда VI, дифрактограммы фаз VII', полученных из других льдов, содержат некоторые особенности, не характерные для чистого льда VII. В то же время ИК-спектры и спектры КР фаз VII', полученных из разных льдов, одинаковы.^{70,71}

Границы области метастабильности низкотемпературной фазы VII' были определены в работе⁷¹. Лед VII' в этой работе получали посредством изотермического сдавливания льдов II и VI до 4–10 ГПа при температурах ниже 120 К. Фазы льда идентифицировали по ИК-спектрам. Сдавливанию льда VI в интервале температур 200–273 К приводит к переходу в лед VIII при давлении 1.9–2.1 ГПа. В процессе изотермического сдавливания льда VI при $T < 150$ К на границе между областями VI и VIII, полученной путем

экстраполяции ее экспериментально установленной высокотемпературной части, переход в лед VIII не наблюдается, а дальнейшее повышение давления приводит к переходу в лед VII'. Давление, соответствующее переходу VI \rightarrow VII', растет с уменьшением температуры от 2.8 ГПа (120 К) до 7.9 ГПа (40 К). Похожие закономерности отмечались также при сдавливании льда II (см.⁷¹) и АЛВП (см.⁷⁰). Ниже 100 К дальнейшее повышение давления приводит к переходу льда VII', полученного описанным способом, в лед VIII при давлении 30 ГПа, не зависящем от температуры. Изобарическое нагревание льда VII' также приводит к переходу в лед VIII, причем ширина температурного интервала этого перехода составляет от 10 до 20 К, а температуры начала и конца перехода уменьшаются с ростом давления. Таким образом, метастабильный лед VII' существует в интервале давлений от 2.8 до 30 ГПа при температуре не выше 180 К.

Переход льда VII' в упорядоченное состояние при нагревании объясняется⁷¹ размораживанием ориентационной подвижности, которая позволяет молекулам воды перестроиться в более термодинамически устойчивую упорядоченную фазу VIII. Переход VII' \rightarrow VIII в процессе изотермического сдавливания при температурах ниже 100 К осуществляется за счет туннельных ориентационных перескоков молекул воды, поскольку в этих условиях их вращательная подвижность заморожена.⁷¹ Вероятность туннельного перескока определяется длинами водородных связей, которые в рассматриваемых условиях существенно зависят от давления и слабо зависят от температуры. Поэтому давление перехода VII' \rightarrow VIII, вызванного изотермическим сдавливанием при $T < 100$ К, также практически не зависит от температуры.⁷¹

С ростом давления в структурах льдов VII и VIII происходят определенные изменения, приводящие в итоге к образованию новой, каркасной кристаллической фазы — льда X, в котором, как и в структуре льда VII, атомы кислорода образуют ОЦК-решетку, а протоны водородных связей находятся на серединах отрезков между соответствующими атомами O.

В структурах льдов VII и VIII с увеличением давления расстояние между соседними атомами кислорода (как соединенными, так и не соединенными водородными связями) уменьшается. Это приводит к затруднению вращения молекул воды, с одной стороны, вследствие усиления водородных связей и, с другой стороны, из-за стерического отталкивания от соседних несвязанных атомов кислорода. Таким образом, при увеличении давления изменение ориентации молекул воды путем вращения вокруг атома кислорода затрудняется. Вместе с тем начинает играть все большую роль другой механизм разупорядочения по положению протонов. При сближении атомов O, соединенных связью O–H \cdots O, уменьшается расстояние между двумя минимумами потенциальной энергии для атома H на этой связи. Одновременно уменьшается высота барьера между ними и растет частота туннельных переходов атома водорода из одного минимума в другой. В случае протоноупорядоченного льда VIII это должно приводить к разупорядочению по положению протонов и переходу в лед VII. Помимо этого, в результате таких переходов молекулы воды начинают диссоциировать с образованием дефектов типа H₃O⁺ и OH⁻. Когда плотность вероятности обнаружения протона на середине связи O \cdots O сравняется с плотностью вероятности его обнаружения в минимумах потенциальной энергии этой водородной связи, лед VII перейдет в новую форму с симметричной водородной связью (лед X). При дальнейшем уменьшении расстояния между атомами кислорода плотность вероятности обнаружения протона в данной точке будет иметь только один максимум на середине связи. Начиная с определенного давле-

ния, два минимума потенциальной энергии в системе $O-H-O$ сливаются в один, и водородная связь тем более остается симметричной.

Предположение о том, что при больших давлениях водородная связь $O-H\cdots O$ в структуре льда становится симметричной с единственным минимумом потенциальной энергии, было высказано более 30 лет назад.⁷² Было предложено и другое определение: водородная связь считается симметричной, если плотность вероятности обнаружения протона в данной точке на водородной связи имеет всего один максимум, лежащий на середине этой связи.⁷³ Лед с двумя минимумами потенциальной энергии протона на водородной связи и одним максимумом функции распределения протона, лежащим на середине отрезка $O\cdots O$, было предложено называть протоноразупорядоченным симметричным льдом, а лед с одним минимумом потенциальной энергии, лежащим на середине водородной связи, — соответственно протонупорядоченным симметричным льдом.⁷⁴

Описанная выше картина изменения структур льдов VII и VIII с увеличением давления была подтверждена квантово-химическими расчетами.^{74–76} Использовался метод молекулярной динамики с рассмотрением ядер атомов в квантовомеханическом приближении. В расчетную ячейку помещали 16 молекул воды. Моделирование проводили в *NPT*-ансамбле.[†] Вычислялись интегралы по путям без понижения размерности и без привлечения каких-либо других приближений, в том числе квазиклассических и квазигармонических, в пренебрежении обменом идентичных частиц. Силы, действующие на ядра, вычислялись для каждой конкретной конфигурации в приближении Борна–Оппенгеймера, исходя из электронных структур, определенных в рамках неэмпирического метода функционала плотности. В ходе подобного моделирования химические связи могли и образовываться, и разрываться.

Для температуры 100 К была получена следующая последовательность переходов с увеличением давления: лед VIII — лед VII (вследствие трансляционных туннельных переходов протона на водородной связи) — протоноразупорядоченный лед X — протонупорядоченный лед X.⁷⁴ Для давления перехода льда VII (H_2O) в лед с двумя минимумами потенциальной энергии протона на водородной связи и одним максимумом функции распределения протона на середине этой связи при 300 К была получена⁷⁶ оценка 55 ГПа. Для давления последующего перехода при 300 К в лед с одним минимумом потенциальной энергии протона, лежащим на середине водородной связи, была получена оценка 110 ГПа.⁷⁶

Использование алмазных ячеек в последние десятилетия позволило получать указанные сверхвысокие давления экспериментально и проводить в этих условиях спектроскопические и рентгеноструктурные исследования. Так, согласно рентгенодифракционным данным,⁷⁷ полученным с использованием синхротронного излучения (СИ), атомы кислорода продолжают занимать узлы ОЦК-решетки по крайней мере до давления 128 ГПа. Более позднее рентгеноструктурное исследование монокристалла льда VII (H_2O) при 300 К и давлениях до 170 ГПа с использованием СИ показало,⁷⁸ что кислородный каркас льда VII сохраняется и в этих условиях, а симметризация водородной связи происходит в интервале давлений от 60 до 150 ГПа. Хотя локализация атомов водорода по рентгенодифракционным данным связана с боль-

шими методическими трудностями, упорядочение протонов в цитируемой работе контролировали по интенсивности рефлекса (111) и симметрически связанных с ним рефлексов, запрещенных в идеальной ОЦК-структуре с полностью разупорядоченными позициями атомов водорода. По мере увеличения давления интенсивность этих рефлексов сначала возрастала, при 60 ГПа выходила на плато, а затем, начиная с 150 ГПа, вновь быстро увеличивалась. Это согласуется с двумя предсказанными^{74–76} переходами льда VII сначала в протоноразупорядоченный и затем протонупорядоченный лед X, для которого данные рефлексы разрешены.

Более прямые доказательства перехода к симметричной водородной связи можно было бы получить по данным нейтронной дифракции, позволяющей локализовать ядра атомов D. Однако из-за малого сечения рассеяния нейтронов для подобных экспериментов требуются достаточно большие образцы, поэтому проводить нейтронографические исследования при сверхвысоких давлениях пока не представляется возможным. Как упоминалось выше, определение структуры льдов VII (D_2O) и VIII (D_2O) методом нейтронной дифракции в области давлений до 20 ГПа показало некоторое увеличение длины ковалентной связи $O-D$.^{66,67} Это согласуется с результатами квантово-химических расчетов.⁷⁶

Переход льдов VII и VIII в форму с симметричными водородными связями можно также наблюдать методами колебательной спектроскопии, поскольку при этом переходе три типа полос, соответствующие трем типам колебаний молекул H_2O в молекулярном кристалле, должны переходить в два типа полос каркасного кристалла. Исследования ИК-спектров льда VII (H_2O) при комнатной температуре в интервале давлений до 110 ГПа показали, что симметризация водородной связи происходит между 59.5 и 64.7 ГПа.⁷⁹ Более подробные ИК-спектроскопические исследования⁸⁰ льдов VII и VIII (H_2O и D_2O) при температурах от 85 до 300 К в интервале давлений до 210 ГПа также показали, что переход к симметричной водородной связи происходит соответственно при 60 (H_2O) и 70 (D_2O) ГПа. В обоих случаях речь идет о переходе в протоноразупорядоченный симметричный лед X, а полученные значения давления перехода хорошо согласуются с теоретической оценкой.⁷⁶ Кроме того, наблюдались⁸⁰ изменения ИК-спектров в интервале давлений от 150 до 160 ГПа, указывающие на последующий структурный переход к протонупорядоченному льду X, в котором отсутствуют туннельные переходы протонов между двумя минимумами потенциальной энергии.

Исследования⁸¹ льдов VII, VIII и X методом спектроскопии КР при давлениях до 100 ГПа показали, что до 12 ГПа переход между льдами VII и VIII происходит при 273 К, а с дальнейшим ростом давления температура этого перехода резко снижается, приближаясь к 0 К вблизи 60 ГПа. Другие исследования⁸² этим же методом позволили получить фазовую диаграмму льдов H_2O в области переходов VII–VIII–X и показать, что переход в протонупорядоченный симметричный лед X происходит при $P > 100$ ГПа.

Систематическое изучение фазовой диаграммы льдов H_2O и D_2O в области переходов VII–VIII, VII–X и VIII–X было проведено также методом ИК-спектроскопии в работе⁸³. Исследования перехода в протоноразупорядоченный симметричный лед X проводились в интервалах температур 12–298 К и давлений 2–100 ГПа. При давлениях ниже ~15 ГПа переход VII–VIII происходил около 273 К для H_2O (277 К для D_2O), а далее с ростом давления температура перехода снижалась почти линейно до ~100 К при 62 ГПа (H_2O) и 75 ГПа (D_2O). Для переходов VII–X и VIII–X наблюдалась лишь очень слабая зависимость давления от температуры: 60 ГПа при 300 К, 62 ГПа при 12 К для H_2O и 72 ГПа при 298 К, 77 ГПа при 16 К для D_2O . Найденные⁸³ значения давлений и температур переходов VII–VIII–X

[†] *NPT*-Ансамбль — это термодинамический ансамбль с постоянными числом частиц N , давлением P и температурой T ; далее будут упоминаться также термодинамические ансамбли *NVE* (с постоянными числом частиц N , объемом V и полной энергией E) и *NVT* (с постоянными числом частиц N , объемом V и температурой T).

согласуются с полученными ранее методами ИК-спектроскопии^{79,80} и спектроскопии КР (см.^{81,82}). Для координат тройной точки VII–VIII–X были получены значения 100 К, 62 ГПа (H₂O) и 100 К, 75 ГПа (D₂O).⁸³ В соответствии с теоретическими предсказаниями,^{74–76} изотермическое сдавливание льда VIII при температурах от 100 до 273 К приводит сначала к переходу в лед VII и лишь затем в лед X.

В работе⁸⁴ была определена кривая плавления льдов VII(H₂O) и X(H₂O) в интервале давлений от 20 до 90 ГПа. При давлении около 43 ГПа на этой кривой имеется излом, который, по-видимому, соответствует тройной точке VII–X–жидкость (около 43 ГПа и 1600 К). Диссоциация молекул H₂O в жидкой фазе становилась заметной только при температурах, на 200–400 К превышающих температуру плавления.⁸⁴

Отметим, что возникновение симметричных водородных связей при переходе VII → X приводит к изменению механизма диффузии протонов в кристалле. Если в структуре обычного льда диффузия происходит в две стадии (протон может переходить в соседний минимум вдоль данной водородной связи или «перепрыгивать» на другую связь), то в случае льда с симметричной водородной связью диффузия может осуществляться только за счет прыжков между связями. Поэтому можно было ожидать, что у льда X коэффициент диффузии протона будет выше, чем у льда VII. Кроме того, поскольку при сдавливании льда VII возрастает число ионных дефектов, следовало также ожидать увеличения коэффициента диффузии протона с повышением давления. Однако измерения коэффициента диффузии протона для льда VII внутри области его термодинамической стабильности при 400 К и давлениях от 10.2 до 63 ГПа показали,⁸⁵ что в этих условиях коэффициент диффузии протона с ростом давления уменьшается от 10^{-15} до 10^{-17} м²·с⁻¹.

6. Виды аморфных льдов. Аморфизация кристаллических льдов под давлением и кристаллизация различных льдов из аморфных водных фаз при нагревании

Выше мы уже упоминали о переходе льда Ih при изотермическом сдавливании в АЛВП и последующем переходе АЛВП при дальнейшем сдавливании в кристаллический лед VII'. Существуют и другие переходы между аморфными и кристаллическими льдами. В этом разделе перечислены известные к настоящему времени виды аморфных водных льдов и рассмотрена их взаимосвязь с кристаллическими льдами.

Впервые аморфный водный лед был получен осаждением водяного пара на медную пластину при температурах ниже 163 К (см.⁸). Плотность аморфного льда, получающегося этим методом,⁸⁶ равна 0.94 г·см⁻³. В некоторых работах этот вид аморфного льда называют аморфной твердой водой (АТВ). Аморфный лед близкой плотности получали также быстрым охлаждением (со скоростью более 10^5 К·с⁻¹) водной эмульсии с размером капель воды порядка нескольких микрометров.¹⁹ Его назвали сильно переохлажденной стеклообразной водой (СПСВ). Исследования показали, что термодинамические свойства АТВ и СПСВ очень близки, поэтому их можно считать одной и той же аморфной фазой.⁵⁹ При нагревании АТВ и СПСВ превращаются в лед Ic, который при дальнейшем нагревании переходит в лед Ih.

Изучение фаз, образующихся при осаждении водяного пара на холодную металлическую подложку, показало,⁸⁶ что вид полученной фазы зависит от температуры подложки и скорости поступления вещества. Так, при скорости осаждения 10 мг·ч⁻¹ и температуре подложки 77 К был получен аморфный лед с плотностью 0.94 г·см⁻³, а при скорости осаждения пара 4 мг·ч⁻¹ и температуре подложки 10 К —

другой аморфный лед с плотностью 1.1 г·см⁻³. Рентгенодифракционные исследования показали, что в первом случае среднее расстояние между атомами кислорода составляет 2.76 Å, ближайшее окружение молекулы воды правильное тетраэдрическое (углы O··O··O близки к 109°). Во втором случае среднее расстояние между ближайшими атомами кислорода также составляет около 2.76 Å, но структура ближайшего окружения молекулы воды гораздо сложнее, чем в первой фазе. Таким образом, при низкой температуре подложки (ниже 55 К) и малой скорости поступления пара получается аморфный лед, отличающийся от АТВ более высокой плотностью и другими структурными и термодинамическими характеристиками.⁸⁶

В работе²⁰ был использован принципиально иной метод получения аморфного льда — изотермическое (77 К) сдавливание льда Ih. При этом до давлений ~ 1.0 ГПа наблюдалось плавное уменьшение объема образца, а в интервале от 1.0 до 1.5 ГПа — его резкое уменьшение. При дальнейшем увеличении давления до 1.6 ГПа объем опять уменьшался плавно. В ходе последующего изотермического снижения давления до атмосферного при 77 К исследуемый образец упруго расширялся, а его объем плавно увеличивался. При 1.0 ГПа плотность образца составила 1.31 г·см⁻³, а при атмосферном давлении — 1.17 г·см⁻³. Исследования полученного льда методом порошковой рентгенографии при атмосферном давлении показали его аморфный характер. Последующее нагревание этого льда при атмосферном давлении привело к образованию еще одной аморфной фазы, имеющей плотность 0.94 г·см⁻³. Более тяжелую аморфную фазу назвали АЛВП (см. предыдущий раздел), а менее тяжелую — аморфным льдом низкой плотности (АЛНП). Термодинамические свойства АЛНП отличаются от свойств АТВ и СПСВ.^{20,59} Подобно АТВ и СПСВ при нагревании АЛНП переходит в кубический лед Ic. В настоящее время нет единого мнения о том, следует ли, с одной стороны, АТВ и СПСВ и, с другой стороны, АЛНП считать одной и той же аморфной фазой.^{59,87} Вопрос о взаимосвязи АЛВП и аморфного льда плотности 1.1 г·см⁻³, полученного⁸⁶ осаждением водяного пара на холодную подложку, пока также остается открытым.

Как и лед Ih, АЛНП в ходе изотермического сдавливания при 77 К превращается в АЛВП, однако переход АЛНП → АЛВП начинается при более низких давлениях (около 0.6 ГПа),²¹ чем переход Ih → АЛВП. Отметим, что переходы Ih → АЛВП и АЛНП → АЛВП необратимы, но по скачкообразным изменениям характеристик образца они напоминают фазовые переходы первого рода.^{20,21}

Сдавливание льда Ic также приводит к образованию АЛВП.⁸⁸ В последнем случае можно построить замкнутый цикл из следующих переходов: 1) Ic → АЛВП в процессе изотермического (77 К) сдавливания до 0.8 ГПа, 2) упругое расширение полученного АЛВП в ходе изотермического (77 К) снижения давления до атмосферного, 3) АЛВП → АЛНП в результате нагревания при атмосферном давлении, 4) АЛНП → Ic в ходе дальнейшего нагревания в тех же условиях.⁸⁸

В предыдущем разделе мы уже упоминали о том, что при изотермическом (77 К) увеличении давления АЛВП переходит в лед VII' при 4 ГПа.⁷⁰ Изотермическое сдавливание при более высокой температуре (около 140 К) приводит к переходу АЛВП в лед VIII. В то же время при изобарическом нагревании АЛВП может переходить в различные кристаллические льды в зависимости от давления и скорости нагревания. Так, сообщалось⁷⁰ о переходе АЛВП во льды Ih (через стадии АЛНП и Ic), VI и VIII при $T \leq 160$ К. Последовательное изучение превращений АЛВП в ходе изобарического нагревания при различных давлениях показало, что при $P \approx 0.2$ ГПа АЛВП переходит⁸⁹ в АЛНП, а при более высо-

ких давлениях⁹⁰ — в кристаллический лед III' (~0.2–0.3 ГПа), смесь льдов IV, V и XII (~0.4–0.7 ГПа) и смесь льдов VI и XII (~1.0–1.2 ГПа). Упомянутый здесь кристаллический лед III' представляет собой лед III с более высокой степенью протонной упорядоченности и при последующем изобарическом нагревании (~0.2–0.3 ГПа) переходит в лед IX, а затем в лед II. Особенности перехода⁹¹ АЛВП во льды IV и XII при изобарическом нагревании обсуждаются в следующем разделе.

В ходе изобарического нагревания АЛВП при 1.1 или 1.9 ГПа его плотность увеличивается. Если нагрев прекратить еще до кристаллизации из АЛВП льдов IV или XII, затем охладить образец до 77 К и при этой температуре уменьшить давление до атмосферного, получается аморфная фаза с плотностью $1.25 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, отличающаяся от уже перечисленных аморфных льдов.⁹² Эта фаза получила название аморфного льда сверхвысокой плотности (АЛСВП). В процессе нагревания при атмосферном давлении АЛСВП переходит непосредственно в АЛНП без промежуточного превращения в АЛВП.⁹² Отметим, что структуры АЛВП и АЛСВП, определенные при одинаковых плотностях, очень близки, поэтому, возможно, не следует считать АЛСВП независимой аморфной фазой.⁹³

В разделе III.8 рассмотрен еще один вид переходов между кристаллическими и аморфными льдами — переход закаленных льдов VII' и VIII в АЛНП при нагревании.¹²

В настоящее время исследования аморфных льдов направлены на решение следующих вопросов.

1. Насколько сильно и по каким свойствам различаются между собой разные аморфные фазы воды? В частности, чем отличаются локальные структуры аморфных льдов? Какова природа многообразия водных аморфных фаз?

2. Какие из упомянутых аморфных фаз являются термодинамическим продолжением переохлажденной жидкой воды в область еще более низких температур?

3. Каковы термодинамические свойства переходов между аморфными льдами? В частности, существует ли вторая критическая точка воды, соответствующая экспериментально наблюдаемому псевдопереходу первого рода АЛНП → АЛВП, и каковы ее координаты P и T ?

4. Каков механизм аморфизации льдов Ih и Ic под давлением, возможна ли подобная аморфизация других кристаллических льдов?

5. Каков механизм твердотельной кристаллизации аморфных льдов при их нагревании до 150–170 К?

Обсуждение перечисленных вопросов можно найти, в частности, в обзорах^{87,94,95}. Альтернативный (по сравнению с работой⁹⁴) метод определения координат второй критической точки воды предложен в работе⁹⁶ и применен автором работы⁹⁷ к исследованию неравновесных фазовых диаграмм других веществ. Неравновесные переходы между кристаллическими или между кристаллическими и аморфными водными фазами в низкотемпературной области фазовой диаграммы подробно изучены в работах^{98,99}. Наконец, опубликован детальный обзор¹⁰⁰ экспериментальных данных по переходам между неупорядоченными конденсированными фазами (жидкими или аморфными) различных веществ. В указанном обзоре также рассмотрены основные варианты теоретического описания подобных переходов.

7. Льды IV и XII

Продолжим обсуждение свойств кристаллических льдов и переходов между ними.

Выше мы рассматривали некоторые свойства льдов Ic и IX, не имеющих областей стабильности на фазовой диаграмме водных льдов. Кроме них известны еще две кристаллические фазы (льды IV и XII), также существующие только в

метастабильном состоянии внутри областей стабильности других льдов.

О существовании метастабильного кристаллического льда IV упоминалось еще в самых первых работах^{101,102} по фазовой диаграмме водных льдов. Известно, что он существует в области стабильности льда V и получается при переохлаждении воды в соответствующем интервале давлений.^{4,102} Была определена структура закаленного льда IV при атмосферном давлении и 10 К (рис. 7).¹⁰³ Имеются также данные о структуре льда IV при 210 К и 0.7 ГПа, т.е. в области его метастабильного существования.⁹⁰

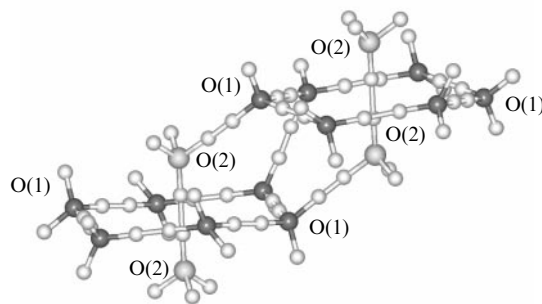


Рис. 7. Два одинаковых связанных между собой элемента структурного мотива льда IV. Показаны все возможные положения атомов H (они заняты с вероятностью 0.5).

Отметим, что в экспериментах⁴ по определению линии переходов IV–VI и жидкость–лед IV и координат тройной точки жидкость–IV–VI при температуре около 248 К лед IV существовал от нескольких секунд до нескольких минут, после чего самопроизвольно переходил в более стабильную фазу. При исследовании перехода жидкость–лед IV в области стабильности льда V наблюдали образование и других метастабильных кристаллических льдов, однако как-либо охарактеризовать их в то время не удалось, так как вероятность их образования была ниже, а превращались они в более стабильную фазу еще быстрее, чем лед IV.⁴

Надежный способ получения одной из таких метастабильных кристаллических фаз — льда XII — был разработан⁶ совсем недавно. Лед XII был впервые получен⁶ медленным охлаждением жидкого D₂O в атмосфере аргона при давлении 0.55 ГПа и температуре 260 К, т.е. также в области стабильности льда V. В этих условиях были определены его структура (рис. 8) и плотность, оказавшаяся очень близкой к плотности льда IV и несколько более высокой, чем у льда V.

Вскоре та же фаза льда была получена¹⁰⁴ при изотермическом сжатии льда Ih до давления 1.8 ГПа при $T < 150 \text{ К}$, т.е. в совершенно другой области фазовой диаграммы воды. В предшествовавших исследованиях^{20,70} сжатие льда Ih в подобных условиях до указанных давлений вызывало образование АЛВП, а не кристаллического льда. Таким образом, причины образования именно льда XII, а не АЛВП, оставались неясными. Дальнейшие исследования показали,¹⁰⁵ что образование льда XII при сжатии льда Ih происходит только через промежуточную стадию АЛВП. Лед XII кристаллизуется не непосредственно из льда Ih, а из АЛВП, причем при достаточно больших давлениях и только при нагревании. Так, в работе¹⁰⁴ лед XII получался в ходе сжатия льда Ih при 77 К до $P > 1.1 \text{ ГПа}$ только в случае внезапных скачков давления, вызванных несовершенством механики, а в отсутствие скачков давления образование льда XII не происходило. Резкие изменения давления вызывали звуковой удар, приводящий к кратковременному локальному нагреву обра-

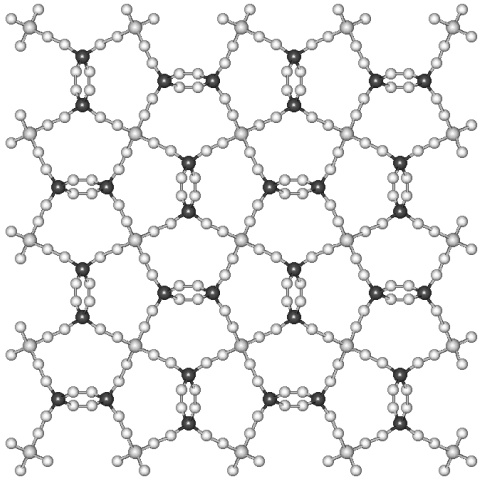


Рис. 8. Лед XII (вид вдоль оси c). Позиции атомов Н заняты с вероятностью, близкой к 0.5.

зда вплоть до 260 К, что и делало возможным нуклеацию и рост кристаллов льда XII.¹⁰⁵ В свете этих данных требовалось уточнить область существования льда XII, определенную в работе¹⁰⁴ в условиях скачков давления.

В работе³ было обеспечено плавное сжатие льда Ih при превращении в АЛВП и исследованы переходы АЛВП → лед XII → стабильный кристаллический лед в ходе изобарического нагревания при разных давлениях. Уточненная³ таким образом вторая область существования метастабильного льда XII лежит в поле стабильности льда VI и простирается от 158 до 212 К и от 0.7 до 1.5 ГПа. Интересно, что не существует прямых путей перевода льда XII из одной его области метастабильности в другую. Так, при охлаждении льда XII, полученного из жидкости при 260 К, он превращается⁶ в стабильный лед V, а при нагревании льда XII, полученного из АЛВП, выше 212 К он переходит³ в лед VI. Отметим, что при нагревании переход АЛВП в лед XII протекает гораздо быстрее, чем последующий переход между кристаллическими льдами XII и VI. Высказано предположение,³ что это связано с наличием ядер кристаллизации льда XII в структуре самого АЛВП.

Дальнейшее изучение свойств льда XII методом ДСК и их сравнение со свойствами льда V позволили предположить,⁵⁹ что некоторые особенности кривых ДСК льдов XII и V объясняются кинетическим размораживанием протонного перехода порядок–беспорядок и появлением частичного упорядочения протонов в этих льдах в результате выдерживания их при 110–115 К. В то же время имеющиеся данные^{6,104} по дифракции нейтронов указывают на полное протонное разупорядочение в структуре льда XII. Авторы работы⁵⁹ объясняют это расхождение следующим образом. В работе⁶ структуру льда XII определяли при 260 К, т.е. выше температуры предполагаемого перехода порядок–беспорядок. В исследовании¹⁰⁴ лед XII получали в условиях низкой температуры и резких скачков давления. Быстрое остывание образца, нагретого за счет звукового удара, могло в этом случае привести к замораживанию беспорядка в расположении протонов.

Определенная в работе³ нижняя граница области существования льда XII, полученного из АЛВП, обусловлена кинетикой перехода АЛВП → XII, но, в принципе, лед XII, полученный из АЛВП, можно охлаждать до очень низких

температур. В частности, структура льда XII была определена при 1.5 К и атмосферном давлении.¹⁰⁴ (Образцы получали из АЛВП при разных давлениях, затем охлаждали до 77 К, при этой температуре давление снижали до атмосферного, после чего температуру вновь снижали до 1.5 К.) Высказывалось предположение,³ что лед XII при низких температурах может оказаться более термодинамически устойчивым, чем лед VI, в области термодинамической стабильности которого он получен в ходе нагревания АЛВП. Однако в работе¹⁰⁶ было показано, что при 1.1 ГПа и 100 К свободная энергия Гиббса у льда XII выше, чем у льда VI; таким образом, стабильной фазой является лед VI.

В некоторых случаях в ходе нагревания АЛВП наряду со льдом XII отмечалось³ образование небольшого количества льда IV. Последующее изучение⁹¹ кристаллизации АЛВП при изобарическом нагревании ($P = 0.81$ ГПа) до 195 К с разными скоростями подтвердило образование льда IV. В этих условиях АЛВП превращался одновременно в лед XII и лед IV, относительные выходы которых зависели от скорости нагревания.⁹¹ При медленном нагревании (< 0.4 К·мин⁻¹) образовывались чистый лед IV(D₂O) и почти чистый лед IV(H₂O). При скоростях нагревания выше 15 К·мин⁻¹ образовывались чистые льды XII(D₂O) и XII(H₂O). При промежуточных скоростях нагревания получались смеси льдов IV и XII с относительными выходами, определяемыми скоростью нагревания. Таким образом, обе полностью метастабильные фазы льда высокого давления (IV и XII) существуют примерно в одинаковых областях фазовой диаграммы и могут быть получены кристаллизацией из переохлажденной жидкости, а также кристаллизацией из аморфного метастабильного АЛВП при его нагревании.

Отметим, что вскоре после публикации работы⁶ появилось независимое сообщение⁵ о получении новой, неизвестной к тому моменту фазы льда, кристаллизующейся из жидкой воды в области стабильности льдов V и VI. Была определена кривая плавления этой фазы, описана морфология ее кристаллов и получены спектры КР, однако авторы работы⁵ не смогли отождествить новую фазу со льдом XII из-за отсутствия на тот момент многих экспериментальных данных для этой модификации. Недавно изученные¹⁰⁷ спектры КР льда XII показывают большое сходство с ранее опубликованными⁵ спектрами; таким образом, можно предположить, что в работе⁵ был получен именно лед XII.

В статье¹⁰⁸ было проведено сравнение термодинамических свойств метастабильных льдов IV и XII. В частности, из пересечения кривых плавления льдов IV (см.⁴) и XII (см.⁵) были получены координаты тройной точки метастабильных равновесий IV–XII–жидкость (0.5–0.6 ГПа, ~267 К). Поскольку льды IV и XII полностью протоннеупорядочены,^{6,90,103,104} разность их энтропий примерно равна нулю, и, как следует из уравнения Клапейрона–Клаузиуса, граница между фазами IV и XII должна быть почти параллельна оси температур. При $P < 0.5$ –0.6 ГПа более устойчивой фазой является лед IV, так как его кривая плавления в этих условиях лежит выше кривой плавления льда XII.¹⁰⁸ При более высоких давлениях более устойчивой фазой является лед XII. Тем не менее переход XII → IV в процессе нагревания наблюдали⁹⁰ при 0.6–0.7 ГПа, когда, согласно приведенным выше термодинамическим аргументам, более устойчивой должна быть фаза XII. Авторы работы¹⁰⁸ отмечают, что точность измерения давления в работе⁹⁰ составляла около 0.1 ГПа, что и могло вызвать указанное несоответствие: давление наблюдавшегося⁹⁰ перехода XII → IV скорее всего было ниже 0.6–0.7 ГПа, т.е. в той области, где более устойчивой является фаза IV.

8. Превращения закаленных льдов высокого давления, вызванные нагреванием при атмосферном давлении

Уже довольно давно было установлено, что многие льды высокого давления, переведенные в метастабильное закаленное состояние при атмосферном давлении и достаточно низкой температуре, в результате нагревания переходят в лед Ic. В частности, нагревание закаленных льдов II, IX, V и VI при $P = 1$ бар переводит их в метастабильный лед Ic, который при последующем нагревании превращается в термодинамически устойчивый лед Ih.^{13, 14, 109} Скорости данных переходов зависят от температуры и термической предыстории образца. Было предложено использовать эти процессы для получения больших количеств льда Ic.¹³

Однако не все закаленные льды высокого давления переходят в лед Ic в ходе нагревания при атмосферном давлении. Так, закаленный лед VIII сначала превращается в АЛНП, и лишь затем наблюдаются переходы АЛНП → Ic и далее Ic → Ih.¹⁵ Как и в предыдущем случае, температура и скорость перехода зависят от скорости нагревания. В частности, в условиях нагревания со скоростью $10 \text{ K} \cdot \text{ч}^{-1}$ переход VIII → АЛНП проявляется на термограмме в виде максимума при 136 К, а превращения АЛНП → Ic и Ic → Ih при 148 К и 210 К соответственно.¹⁵

Похожие термические превращения характерны и для закаленного льда VII', полученного сдавливанием льда VI при 95 К до 3.8 ГПа и затем до 5.4 ГПа с последующим снижением давления до атмосферного при 100 К.¹² В этом случае медленное увеличение температуры до 115 К вызывает постепенное упорядочение льда VII' в лед VIII, а далее (при $T = 125 \text{ K}$) начинается превращение льдов VII' и VIII в АЛНП, которое полностью завершается в ходе выдержки при 138 К в течение 1.5 ч. Нейтронограмма этого образца, нагретого до 152 К, соответствует льду Ic.¹²

Сообщалось,^{16, 17} что при нагревании закаленного льда VIII со скоростью $1 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ в интервале температур от 130 до 135 К произошло его превращение одновременно в АЛНП и АЛВП. Этот вывод был сделан на основании нейтронографического исследования образца. В более поздней работе¹² были получены аналогичные нейтронограммы, однако вывод^{16, 17} об образовании АЛВП подвергся критике. По мнению авторов работы¹², узкий пик на нейтронограммах, ранее отнесенный^{16, 17} к АЛВП, слишком острый и поэтому не может соответствовать аморфной фазе, а появление его вызвано, по-видимому, примесью неидентифицированной кристаллической фазы. Кроме того, известно,²¹ что выше 125 К происходит необратимое превращение АЛВП в АЛНП. Таким образом, можно сделать вывод, что при нагревании закаленного льда VIII он переходит в АЛНП без образования АЛВП.

Итак, при нагревании закаленные льды VII' и VIII переходят в АЛНП с последующим превращением в лед Ic и затем в лед Ih. Некоторое различие между фазами VII' и VIII состоит в том, что лед VII' в ходе нагревания успевает также частично упорядочиться в лед VIII, а переход VII' → АЛНП начинается при несколько более низкой температуре, чем соответствующий переход VIII → АЛНП.

Согласно последним данным,^{18, 104, 107} закаленный лед XII при нагревании под атмосферным давлением также переходит в лед Ih. Напомним, что закалить удается лед XII, кристаллизующийся в своей низкотемпературной области метастабильности из АЛВП в ходе нагревания. В работе¹⁰⁴, в которой впервые был получен закаленный лед XII при атмосферном давлении, сообщалось о его переходе в лед Ic при нагревании до $T > 135 \text{ K}$. Позднее термический переход закаленного льда XII в лед Ic при $P = 1$ бар был изучен более

подробно.¹⁸ В этом исследовании лед XII нагревали до выбранной (всякий раз более высокой) температуры в интервале от 113 до 183 К и выдерживали при этой температуре в течение 5 мин, а затем образец охлаждали до 93 К и снимали его рентгенограмму.¹⁸ Полученные рентгенограммы соответствовали переходу XII → Ic и не содержали характерных особенностей каких-либо аморфных фаз.

Поскольку кристаллизация льда XII из АЛВП протекает довольно быстро, был сделан³ вывод о возможной взаимосвязи этих структур (см. раздел III.7). Поэтому, несмотря на результаты работы¹⁸, было высказано предположение,¹¹⁰ что, подобно АЛВП, закаленный лед XII при нагревании превращается в АЛНП и только затем в Ic. В работе¹¹⁰ были изучены спектры КР образца льда XII, выдержанного при 12 К, затем нагретого со скоростью $10 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ до 120 К и выдержанного при этой температуре в течение нескольких минут и, наконец, нагретого с той же скоростью до 130 К и выдержанного уже при этой температуре в течение 15 мин. Спектры, полученные при 12 и 130 К, были отнесены к кристаллическим фазам XII и Ic соответственно, а широкий максимум в спектре, полученном при 120 К, авторы работы¹¹⁰ приписали АЛНП. Таким образом, на основании спектров КР был сделан вывод о том, что закаленный лед XII ведет себя аналогично льдам VII' и VIII, т.е. в ходе нагревания при атмосферном давлении превращается в АЛНП, который затем переходит в лед Ic.

В работе¹⁰⁷ были также изучены спектры КР льда XII, нагреваемого от 80 до 150 К со скоростью $2 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$. С ростом температуры наблюдался плавный сдвиг полос, характерных для льда XII; при 140 К появились также полосы, характерные для льда Ic, а вблизи 150 К полосы льда XII исчезли, т.е. переход XII → Ic был завершен. Каких-либо указаний на появление аморфной фазы в этом исследовании не наблюдалось, что согласуется с рентгенографическими данными работы¹⁸. Расхождение с данными исследования¹¹⁰ авторы работы¹⁰⁷ объясняют тем, что исходный образец в работе¹¹⁰ был, по-видимому, не льдом XII, а какой-то другой фазой. Во всяком случае, в цитируемой работе исходный образец не был исследован никакими дифракционными методами, а его спектр отличался от спектра КР рентгенографически охарактеризованного льда XII.¹⁰⁷

Таким образом, можно считать надежно установленным, что в результате нагревания при атмосферном давлении лед XII, как и льды II, IX, V и VI, переходит непосредственно в лед Ic, который, в свою очередь, с повышением температуры переходит в лед Ih. Для закаленного льда IV этот характер превращений установлен¹¹¹ также на основании спектров КР, полученных в интервале температур $80 < T < 145 \text{ K}$ (скорость нагревания $2 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$). Отметим, что льды Ic и Ih нельзя различить по спектрам КР и вывод об образовании именно льда Ic был сделан^{107, 111} по аналогии с поведением других закаленных льдов.

Итак, при нагревании закаленных льдов высокого давления при $P = 1$ бар льды II, IX, V, VI, IV и XII переходят непосредственно в лед Ic, а льды VII' и VIII — в АЛНП с последующим превращением АЛНП → Ic. При дальнейшем нагревании лед Ic переходит в лед Ih. Лед XI, стабильный при атмосферном давлении, при нагревании до 72–74 К переходит в лед Ih.^{33, 34} Лед III не удается закалить непосредственным охлаждением под высоким давлением из-за обязательно протекающего в этом случае перехода III → IX, а превращения при $P = 1$ бар закаленного низкотемпературного льда III', полученного⁹⁰ при изобарическом нагревании АЛВП под давлением 0.2–0.3 ГПа, не изучались. Лед X не удается получить в закаленной форме из-за его перехода в лед VIII при снижении давления.

IV. Спектры некогерентного неупругого рассеяния нейтронов водными льдами

Информацию о потенциале взаимодействия между молекулами воды в водных фазах можно получить из колебательных спектров, так как частоты колебаний молекулы определяются видом потенциальной ямы, в которой она находится. Однако интерпретация классических колебательных ИК-спектров и спектров КР водных фаз в низкочастотной области, где проявляются акустические, трансляционные оптические и либрационные колебания молекул H_2O , соединенных водородными связями, представляет трудную задачу. Наиболее прямую информацию о характеристиках колебаний молекул дает метод ННРН, так как спектр ННРН довольно просто связан с плотностью колебательных состояний молекул.^{38, 112} Спектры ННРН закаленных льдов (H_2O и D_2O) Ih, Ic, II, IX, V, VI, VII, VIII и XI, а также АЛНП и АЛВП при 15 К и атмосферном давлении подробно проанализированы в работе¹¹².

Спектры льдов Ih и Ic практически совпадают.¹¹² Это можно объяснить тем, что колебательные спектры конденсированных фаз воды определяются в основном не дальними взаимодействиями, а взаимодействиями молекул H_2O с ближайшим окружением, которое в этих протоноупорядоченных льдах одинаково: ближайшие атомы кислорода расположены в вершинах почти правильного тетраэдра на расстояниях ~ 2.75 – 2.76 Å. Спектр АЛНП, сходного с Ih и Ic по структуре ближайшего окружения молекул (см. раздел III.6), также очень похож на спектры льдов Ih и Ic.

В области частот трансляционных оптических колебаний молекул спектры ННРН льдов Ih и Ic содержат пики при 28 и 37 мэВ[‡] с относительной интегральной интенсивностью $\sim 1:2$. Эти два максимума, почти одинаково расположенные для образцов H_2O и D_2O , присутствуют как в спектрах поликристаллических образцов, так и в спектрах монокристалла независимо от его ориентации.¹¹² Расчеты методом решеточной динамики или молекулярной динамики с использованием традиционных потенциалов взаимодействия молекул воды не позволяют объяснить наличие двух максимумов в данной области.^{38, 112} В 1993 г. было высказано предположение,³⁸ что расщепление полосы трансляционных колебаний молекул связано с присутствием в указанных льдах двух видов водородных связей (сильной и слабой), различие между которыми возникает из-за различных относительных ориентаций соседних молекул (см. рис. 2).

Поскольку в кристаллах льда Ic возможны только конфигурации связей, изображенные на рис. 2, c и 2, d, при случайном распределении протонов (в соответствии с правилами Бернала – Фаулера) первых конфигураций вдвое больше, чем последних. Поэтому для расчета колебательных спектров льдов Ic и Ih была предложена модель,³⁸ в рамках которой в кристаллах Ih и Ic присутствуют два вида связей с разными силовыми константами: сильные водородные связи и слабые водородные связи в соотношении 2:1.

Отметим, что указанное соотношение сильных и слабых водородных связей, справедливое для льда Ic, в случае Ih должно нарушаться, так как по геометрическим соображениям лишь треть всех водородных связей между гексагональными слоями должны иметь конфигурацию, показанную на рис. 2, a. Тем не менее авторы работ^{38, 112} предположили, что у льда Ih на одну слабую связь также приходится две сильные. Вычисления методом решеточной динамики для расчетной ячейки, содержащей 8 элементарных ячеек льда Ih со случайным распределением сильных и слабых водородных связей (в соотношении 2:1), при опти-

мизации силовых констант дали хорошее согласие теоретических и экспериментальных спектров ННРН, в том числе количественно воспроизвели пики при 28 и 37 мэВ.^{38, 112} Полученные значения силовых констант составили 2.1 для сильной и $1.1 \text{ эВ} \cdot \text{Å}^{-2}$ для слабой водородной связи. Отметим, что соотношение эмпирически подобранных силовых констант 2.1:1.1 гораздо больше того, что может быть получено на основе учета только электростатического отталкивания протонов. Авторы работ^{38, 112} объяснили данное несоответствие тем, что распределение электронной плотности в конкретной молекуле воды существенно зависит от ориентации соседних молекул.

В кристаллической структуре протоноупорядоченного льда VIII в рамках данной модели присутствуют только слабые связи (см. рис. 2, b). Поэтому в колебательном спектре льда VIII должна отсутствовать мода, соответствующая сильным связям. Именно это и наблюдается в экспериментальном спектре ННРН льда VIII.¹¹² Вместе с тем в спектре протоноупорядоченного льда VII должна появиться полоса сильной водородной связи, что также наблюдается в эксперименте.¹¹² Однако спектр ННРН протоноупорядоченного льда XI (содержащего сильные и слабые водородные связи в соотношении 3:1), рассчитанный на основе модели двух силовых констант, сильно отличается от экспериментального, который в области трансляционных колебаний подобен спектру льда Ih.^{112, 113} По-видимому, модель двух силовых констант водородных связей представляет собой лишь удобную параметрическую модель, которая хорошо описывает спектры льдов Ih и Ic, так как используемые в ней параметры (значения силовых констант и относительное число сильных и слабых связей) были подобраны именно для этого случая, но не всегда годится для описания спектров других водных льдов.

Сравнение спектров ННРН льдов Ih и XI, а также льдов VII и VIII показывает,¹¹² что спектры протоноупорядоченных фаз содержат хорошо выраженные узкие пики, в то время как спектры соответствующих протоноупорядоченных фаз более гладкие. Это справедливо также для ИК-спектров и спектров КР. Причина в том, что в протоноупорядоченных льдах молекулы воды с атомами кислорода одного кристаллографического типа имеют одинаковое окружение и находятся в потенциальных ямах одинаковой формы. В то же время в протоноупорядоченных льдах форма потенциальных ям, зависящая как от ближнего, так и от дальнего окружения, несколько различается даже у одинаково ориентированных молекул H_2O с атомами O одного кристаллографического типа. Это и приводит к размыванию пиков колебательных спектров протоноупорядоченных льдов и их общему сглаживанию по сравнению со спектрами протоноупорядоченных льдов.

Модель^{38, 112} двух силовых констант была распространена на случай льда II.¹¹⁴ При расчете трансляционной области его спектра ННРН достаточно точной оказалась модель, в которой молекулы рассматривались как точки. Для описания взаимодействий между ними потребовалось ввести пять силовых констант, две из которых были выбраны одинаковыми и равными силовой константе сильной водородной связи ($2.1 \text{ эВ} \cdot \text{Å}^{-2}$) в модели^{38, 112} для льда Ih. При расчете области либрационных колебаний молекулы уже нельзя рассматривать как точки, и для описания взаимодействий между ними оказалось необходимо ввести девять силовых констант. Проведенные расчеты позволили соотнести наблюдаемые пики в низкочастотной области спектра ННРН с определенными видами трансляционных колебаний молекул воды в кристалле льда II. Характерной чертой спектра ННРН льда II является разделение либрационной полосы на отдельный острый максимум при 68 мэВ и две

‡ 1 мэВ = 8.066 см^{-1} .

более гладкие полосы, напоминающие аналогичную область в спектрах льда Ih.¹¹⁴

Низкочастотная граница либрационной области в спектрах ННРН смещается в сторону более низких энергий в ряду Ih — IX — II — V — VI — VIII.¹¹² Для льдов VI и VIII это смещение максимально и составляет около 12 мэВ. Подобное же смещение величиной около 13 мэВ наблюдается в спектре АЛВП(H₂O). Спектр ННРН льда VI имеет и другие общие черты со спектром АЛВП (лед H₂O рассмотрен в работе¹¹⁵, а лед D₂O — в работе¹¹⁶), из чего авторы работ^{115, 116} сделали вывод, что динамические свойства молекул воды в АЛВП и во льду VI определяются похожим локальным окружением молекулы воды в этих льдах и, следовательно, близкими по форме потенциальными ямами. В частности, предполагается,^{115, 116} что в структуре АЛВП присутствуют области из двух взаимопроникающих, но не связанных друг с другом каркасов водородных связей, подобных наблюдаемым в структуре льда VI. Отметим, что, как и в случае льда II, в либрационной полосе спектра ННРН льда VI можно выделить три области, в том числе отдельный, хорошо выраженный пик, менее острый, чем соответствующий ему пик около 60 мэВ в спектре протоноупорядоченного льда II. Либрационная полоса спектра АЛВП подобного пика не содержит.

Наблюдается корреляция между смещением границы либрационной полосы спектра ННРН в сторону низких энергий и увеличением среднего расстояния O...O в ряду I — IX — II — V — VI — VIII.¹¹⁷ Эта закономерность имеет общий характер. Так, исследование спектров ННРН льда II при разных давлениях показали, что при увеличении давления (приводящем к уменьшению среднего расстояния O...O) низкочастотная граница либрационной полосы смещается в сторону высоких частот.¹¹⁷ Кроме того, хотя общий вид спектра ННРН клатратного гидрата гелия на основе льда II мало отличается от спектра ННРН льда II, не содержащего гелий, средние расстояния O...O в указанном гидрате гелия несколько больше, и низкочастотная граница либрационной области его спектра сдвинута в сторону меньших частот по сравнению со спектром льда II, не содержащего гелий.⁴⁶

При введении в D₂O небольшого количества H₂O в кристаллических льдах появляются молекулы HOD, нарушающие периодичность кристалла. Колебания таких молекул складываются в узкие локализованные дефектные моды, отличающиеся от частот колебаний всей решетки. Для молекулы HOD имеются три характерные дефектные моды, отвечающие различным смещениям ее атома H в решетке D₂O. Мода μ_3 соответствует смещениям атома H вдоль водородной связи; мода μ_2 — колебаниям в плоскости HOD перпендикулярно этой связи, а третья дефектная мода μ_1 соответствует колебаниям в направлении, перпендикулярном первым двум. Подобные колебания атомов H в молекулах HOD были изучены методом ННРН в закаленных льдах D₂O Ih, II, VIII и АЛВП при атмосферном давлении.¹¹⁸

Пик, соответствующий низкочастотной моде μ_1 , в ряду Ih — II — VIII — АЛВП смещается в сторону низких частот. Полоса моды μ_1 льда VIII имеет гауссову форму, а для льда Ih она хорошо аппроксимируется двумя гауссианами в согласии с моделью двух силовых констант водородных связей. Частоты, соответствующие моде μ_2 , слабо различаются для разных фаз льда. Пик высокочастотной моды μ_3 смещается в указанном ряду в сторону высоких частот. Отметим, что форму пиков моды μ_1 можно объяснить, и не привлекая модель двух силовых констант.¹¹⁹

Таким образом, метод ННРН дает существенную информацию о спектре колебаний молекул воды в различных фазах льда, позволяющую сделать выводы о характере межмолекулярных взаимодействий в этих фазах.

V. Компьютерное моделирование кристаллических льдов

Еще одним методом, позволяющим изучать динамические свойства молекул воды в различных фазах, является метод молекулярной динамики (МД).¹²⁰ Это метод численного моделирования состояний многочастичных систем, в основе которого лежит интегрирование уравнений Ньютона для атомов, входящих в состав изучаемой системы. Чтобы использовать метод МД для моделирования водных систем, необходимо знать потенциалы взаимодействий между всеми атомами как внутри одной молекулы, так и между атомами, принадлежащими разным молекулам H₂O. В настоящее время разработано большое число различных потенциалов, используемых для моделирования водных систем, но обзор их в нашу задачу не входит. Достоинства и недостатки некоторых из них обсуждаются в работах^{121–123}.

Область применения метода МД включает как непосредственно расчетные задачи, где основную ценность имеют полученные численные значения искомых величин, так и модельные задачи, где главным результатом является выявление возможных качественных тенденций, а конкретные численные значения уже не столь существенны. К задачам первого типа относится, например, расчет уравнений состояния различных фаз льда. В этом случае полученные численные результаты обычно существенным образом зависят от выбора потенциала. Среди множества разнообразных задач второго типа можно назвать следующие: выяснение устойчивости реальной или гипотетической кристаллической фазы при ее моделировании с использованием некоторого заданного потенциала, выяснение характера движения отдельных атомов или молекул как целого в рассматриваемых фазах, наблюдение за ходом процессов структурных переходов на молекулярном или атомном уровне и др. В подобных исследованиях довольно часто конкретные значения параметров межчастичных взаимодействий менее существенны, чем для задач первого типа, так как при разумном выборе потенциала качественные результаты зависят от него гораздо слабее. В настоящем обзоре мы рассмотрим некоторые работы по моделированию конденсированных водных фаз методом МД, включая задачи как первого, так и второго типов.

В работе¹²⁴ изучена зависимость устойчивости структуры гипотетического протоноупорядоченного аналога льда XII от расположения атомов водорода. Моделируемая структура имела тот же кислородный каркас и ту же элементарную ячейку, что и лед XII. В рассматриваемой элементарной ячейке возможны 90 различных конфигураций протонов, для которых на каждой водородной связи лежит один и только один атом водорода, около каждого атома кислорода находятся только два атома водорода и сохраняется периодичность структуры.¹²⁴ Для каждой из этих конфигураций было проведено моделирование рассматриваемого льда методом молекулярной динамики в течение 100 пс с использованием потенциала TIP4P (см.²³). Устойчивыми оказались 21 конфигурация, а структуры с остальными конфигурациями (как поляризованные, так и неполяризованные) распадались в ходе моделирования. Наиболее устойчивая конфигурация протонов в протоноупорядоченном аналоге льда XII соответствовала поляризованной структуре с направлением поляризации вдоль оси *c*.¹²⁴ Напомним, что после опубликования цитируемой работы методом ДСК были получены экспериментальные указания на частичное упорядочение протонов в процессе выдерживания льда XII при 110–115 К, однако характер этого упорядочения выяснить не удалось⁵⁹ (см. раздел III.7).

В работе¹²⁵ для льдов III и V были рассчитаны зависимости удельного объема v от давления при заданной температуре (246 К для льда III и 238 К для льда V) и от температуры при заданном давлении (0.25 ГПа для льда III и 0.5 ГПа для льда V). Для этого проведено молекулярно-динамическое моделирование в ансамбле NPT с использованием потенциалов TIP4P и TIP5P (см.¹²⁶). При давлениях и температурах из области стабильности изучаемых льдов они не плавилась в ходе компьютерного эксперимента. Однако в окрестности точки $T = 268$ К, $P = 0.5$ ГПа при использовании потенциала TIP4P лед V плавился, а при использовании потенциала TIP5P — нет. Для обоих льдов каждый из использованных потенциалов дал собственную зависимость $v_T(P)$ удельного объема от давления при заданной температуре. Зависимость $v_T(P)$, полученная с использованием потенциала TIP5P, лежала ниже аналогичной зависимости, полученной с использованием потенциала TIP4P, при этом обе находились ниже соответствующих значений $v_T(P)$, рассчитанных из экспериментальных данных работы⁴⁹. При расчете зависимости $v_P(T)$ потенциал TIP5P также дал более низкие значения объема для каждого из рассмотренных льдов.

В работе¹²⁷ изучали различные характеристики переходов жидкость–кристаллическая фаза для нескольких реальных и гипотетических льдов при атмосферном давлении. Лды моделировали методом неравновесной молекулярной динамики с использованием потенциала SPC/E (см.¹²⁸). В отличие от настоящей воды для потенциала SPC/E устойчивой кристаллической фазой при 100 Па оказался не лед Ih, а некоторая новая, экспериментально не наблюдавшаяся, более плотная кристаллическая модификация, названная¹²⁷ лед V. Авторы цитируемой работы предпринимали также попытки вырастить в ходе моделирования различные кристаллические льды из расплава (жидкой воды) на межфазной границе соответствующий лед–расплав. На некоторых участках границы лед II–расплав в компьютерном эксперименте наблюдался небольшой рост кристаллической фазы II, а на других участках — частичное плавление, поэтому сделать однозначный вывод о росте кристалла льда II в изучаемой модельной системе не удалось. В то же время на границе гипотетический лед V–расплав наблюдали отчетливый и стабильный рост кристаллов льда V. Более того, сама фаза V возникла из другого гипотетического льда A (имеющего структуру льда IX с измененным расположением протонов) в ходе моделирования границы фаз лед A–жидкость.¹²⁷ Поскольку потенциал SPC/E очень плохо воспроизводит экспериментальные свойства воды и водных льдов, полученные результаты имеют в основном методическое значение.

Моделирование методом МД льдов II и IX позволило изучить¹²⁹ динамические характеристики молекул H_2O в этих льдах. Взаимодействие между молекулами воды описывали потенциалом Полтева–Маленкова^{130,131} (ПМ); моделирование проводили в ансамбле NVE при двух значениях полной энергии системы, соответствовавших средним температурам 82 и 201 К для льда II и 87 и 203 К для льда IX. Непосредственная визуализация систем, а также анализ водородных связей в них показали, что разрушения структур изучаемых льдов в процессе моделирования с потенциалом ПМ при этих температурах не происходит.

Льды II и IX протоноупорядочены, и в каждой из этих кристаллических фаз имеется две кристаллографически различные молекулы H_2O . Для всей системы в целом были рассчитаны¹²⁹ зависимость среднего квадрата смещения центра масс молекулы воды от времени

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (r_i(t) - r_i(0))^2$$

($r_i(t)$ — радиус-вектор центра масс i -ой молекулы воды в момент времени t ; суммирование производится по всем N молекулам системы), автокорреляционная функция скорости центра масс молекулы воды

$$c(t) = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (v_i(t)v_i(0))}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (v_i(0)v_i(0))}$$

($v_i(t)$ — вектор скорости центра масс i -ой молекулы воды в момент времени t) и (по аналогичной формуле) автокорреляционная функция скорости атомов водорода $c_H(t)$. Эти величины были рассчитаны также отдельно для каждой из подсистем кристаллографически эквивалентных молекул воды.

Различие в окружении кристаллографически неэквивалентных молекул воды приводит к различию их динамических характеристик. В частности, для льда II рассчитанная амплитуда трансляционных колебаний у молекул $H_2O(1)$, составляющих гофрированные шестизвенные кольца, оказалась несколько выше, чем у молекул $H_2O(2)$, составляющих уплощенные циклы (см. рис. 3). Аналогично в случае льда IX амплитуда трансляционных колебаний у молекул $H_2O(1)$, составляющих спирали, оказалась несколько меньше, чем у молекул $H_2O(2)$, соединяющих эти спирали в единый каркас (см. рис. 5, б). Из автокорреляционной функции скорости центра масс молекулы воды были определены плотности трансляционных колебательных состояний, а из автокорреляционной функции скорости атомов H — плотности либрационных колебательных состояний. Как для льда II, так и для льда IX плотности либрационных и трансляционных колебательных состояний кристаллографически неэквивалентных молекул H_2O несколько различались. Сравнение рассчитанной плотности либрационных колебательных состояний с экспериментальными спектрами ННРН показывает,¹³² что для обоих льдов при использовании потенциала ПМ либрационная полоса оказывается несколько сдвинутой в сторону низких частот по сравнению с ее положением в экспериментальном спектре.

Как уже упоминалось выше, в случае протононеупорядоченных льдов динамические характеристики различаются не только у кристаллографически независимых молекул, но и у молекул с кристаллографически неразличимыми атомами O (даже с одинаковым образом ориентированными связями O–H). Влияние протонной упорядоченности на динамические характеристики молекул в кристаллических льдах, а также различие динамических свойств указанных типов молекул были изучены на примере протононеупорядоченного льда III и его протоноупорядоченного аналога льда IX.¹³³ Как и в предыдущем случае,¹²⁹ льды III и IX моделировали методом МД с использованием потенциала ПМ в ансамбле NVE . Те же динамические характеристики, что и в работе¹²⁹, определяли для всех молекул изучаемого льда, отдельно для молекул $H_2O(1)$ и $H_2O(2)$, а в случае льда III для всех молекул с определенным образом ориентированными атомами водорода. Оказалось, что для протоноупорядоченного льда IX динамические характеристики молекул $H_2O(1)$ и $H_2O(2)$ различаются гораздо сильнее, чем в случае протононеупорядоченного льда III. Спектр либрационных колебаний льда III при этом более сглажен по сравнению со спектром льда IX. Это объясняется тем, что в кристалле льда III присутствуют уже не два (как в случае льда IX), а десять различных типов ориентации молекулы воды (шесть у $H_2O(1)$ и четыре у $H_2O(2)$), причем и ближайшее, и дальнейшее окружение могут различаться даже у одинаково ориентированных молекул. Поэтому спектр льда IX представляет собой суперпозицию двух спектров, а спектр льда III — суперпозицию

значительно большего числа спектров молекул с разным окружением, что и приводит к его сглаживанию.

Потенциал ПМ использовали¹³⁴ также для моделирования протоннеупорядоченных метастабильных льдов IV и XII. Как и в работах^{129, 133}, молекулярно-динамическое моделирование проводили в ансамбле *NVE*. Для обоих льдов средняя температура составляла около 70 К. В ходе моделирования происходило частичное разрушение структуры льда IV, тогда как лед XII сохранял свою целостность. Элементом структурного мотива самозацепленного каркаса водородных связей льда IV служит кольцо из шести молекул с атомом кислорода O(1), которое протыкает «спица» из двух связанных водородной связью молекул воды с атомом кислорода O(2) (см. рис. 7). В структуре льда IV водородная связь O(2)⋯O(2) удлинена (2.916 Å), а около каждого атома O(2) имеется шесть атомов O(1), не образующих с атомом O(2) водородных связей и при этом отстоящих от него всего на 3.14–3.29 Å.¹⁰³ Поэтому разрушение кристалла льда IV, как правило, начиналось с разрыва длинной связи O(2)⋯O(2) и образования водородных связей O(2)⋯O(1), отсутствующих в структуре льда IV. При этом шестизвенные циклы льда IV в процессе моделирования в основном сохранялись. Метастабильный лед XII в процессе моделирования не разрушался, что позволило рассчитать динамические характеристики его молекул воды (те же, что и ранее^{129, 133} для льдов II, IX и III). Как и следовало ожидать, вычисленные характеристики кристаллографически независимых молекул H₂O(1) и H₂O(2) льда XII несколько различались.

Согласно недавним расчетам¹³⁵ методом функционала плотности PACHA (Partial Atomic Charges and Hardnesses Analysis), лед IV действительно обладает самой напряженной структурой среди всех известных водных льдов. На основании этих расчетов была даже предложена¹³⁵ «исправленная» структура льда IV, в которой отсутствует удлиненная водородная связь O(2)⋯O(2). (Следует, однако, отметить, что в работе¹⁰³ структура льда IV определена правильно, что подтверждено более поздним исследованием⁹⁰.) Трудности экспериментального получения льда IV и его быстрый самопроизвольный переход при 250 К в более стабильную фазу также указывают на относительно низкую устойчивость этой структуры.⁴ Таким образом, ее распад в компьютерном эксперименте¹³⁴ не представляется слишком неожиданным.

В ряде работ проводилось численное моделирование диффузии атомов инертных газов и внедренных молекул воды, не входящих в кристаллическую решетку, в каркасах кристаллических водных льдов. Так, изучение диффузии молекул воды и атомов гелия в кристалле льда Ih методом МД показало,¹³⁶ что механизмы диффузии атомов He и дополнительных молекул H₂O в каркасе Ih существенно различаются. Атомы гелия мигрируют прыжками из одного устойчивого положения в пустоте каркаса Ih в другую пустоту, практически не влияя на колебания молекул H₂O, образующих этот каркас. В то же время молекулы воды, не входящие в кристаллический каркас, образуют с его молекулами лабильные водородные связи, и поэтому диффузия сопровождается разрывом и образованием новых водородных связей.

Изучение¹³⁷ методом МД динамических характеристик атомов Ag и He в водном каркасе льда II показало, что диффузии атомов Ag вдоль гексагональных каналов льда II или через их стенки не происходит. В то же время при заполнении атомами He только части пустот внутри каналов наблюдались единичные перескоки этих атомов в соседние пустоты того же канала.

Наконец, в работе¹³⁸ впервые в молекулярно-динамическом эксперименте наблюдали кристаллизацию льда из объема жидкой воды. Систему из 512 молекул воды моделировали в ансамбле *NVT* с использованием потенциала TIP4P.

Процесс кристаллизации в системе инициировали в момент времени $t = 0$ резким снижением температуры до 230 К после длительной предварительной термализации системы при 400 К.

Процесс кристаллизации льда из объема воды в обсуждаемом молекулярно-динамическом эксперименте протекал в четыре четко выраженные стадии. На первой стадии в системе отсутствовали устойчивые зародыши кристаллической фазы. Потенциальная энергия системы в течение первой стадии оставалась высокой и почти неизменной. Лабильная сетка водородных связей состояла из пяти-, шести- и семизвенных циклов; доли молекул, входящих в каждый вид циклов, были практически постоянными. Первая стадия завершилась в момент времени $t \approx 256$ нс самопроизвольным образованием локальной устойчивой полиэдрической структуры из долгоживущих водородных связей, более прочных, чем в среднем по системе.

На следующей, второй стадии процесса кристаллизации происходили медленный рост полиэдрической структуры и ее миграция по объему системы с постепенным уменьшением потенциальной энергии. К моменту времени $t \approx 290$ нс этот зародыш кристаллической фазы закрепился в определенном месте и начался его быстрый рост, соответствующий третьей стадии кристаллизации. В ходе этой стадии сетка водородных связей, включаемых в растущий зародыш, состояла в основном из шестизвенных колец, а потенциальная энергия системы быстро понижалась. В конце этого процесса, примерно при $t \approx 320$ нс, зародыш кристаллической фазы охватил собой весь объем системы и началась четвертая стадия кристаллизации, при которой потенциальная энергия системы уменьшалась очень слабо, а структура сетки водородных связей постепенно приближалась к правильной структуре льда Ih.

В работе¹³⁸ не указана длительность счета (иными словами, время работы процессора), потребовавшаяся для проведения данного компьютерного эксперимента, но ясно, что она составила много месяцев. Это обстоятельство, а также случайный характер величины длительности ожидания образования кристаллического зародыша делают данное исследование уникальным и трудновоспроизводимым.

Подчеркнем, что в работе¹³⁸ впервые в компьютерном эксперименте удалось методом МД проследить на молекулярном уровне процесс самопроизвольной кристаллизации в объеме воды. До этого кристаллизацию воды из жидкой фазы наблюдали в компьютерном эксперименте или при наличии уже заданной кристаллической поверхности,¹²⁷ или под воздействием внешнего электрического поля (см.¹³⁹).

К серии работ, в которых кристаллизация воды в компьютерном эксперименте происходит под влиянием моделируемых внешних воздействий или граничных условий, относится наблюдение в молекулярно-динамическом эксперименте кристаллизации воды в узкой щели с гидрофобными стенками.¹⁴⁰ Между двумя параллельными плоскими гидрофобными стенками помещали 960 молекул воды; расстояние между стенками было подобрано таким образом, чтобы вмещать два слоя молекул H₂O, и составляло < 1 нм. Межмолекулярные взаимодействия описывали потенциалом TIP4P, а взаимодействие молекул со стенками — потенциалом типа Леннард–Джонса с показателями степеней 9 и 3. Моделирование проводилось в ансамбле *NPT*. При понижении температуры из жидкой воды в щели толщиной не более двух молекулярных слоев сначала формировалась двуслойная аморфная фаза. Слои молекул, образующие эту аморфную фазу, были почти плоскими, состояли из пяти-, шести- и семизвенных колец и с хорошей точностью связывались плоскостью симметрии, проходящей через середину щели параллельно ее стенкам. Каждая молекула воды в двуслойной аморфной фазе образовывала четыре водородные связи

(три с молекулами своего слоя и одну со своим зеркальным «образом» в другом слое). При дальнейшем охлаждении аморфная фаза переходила в двуслойную кристаллическую фазу из двух гексагональных слоев, расположенных друг под другом и соединенных вертикальными водородными связями. В отличие от льда Ih, где гексагональные слои гофрированы и на каждое шестизвенное кольцо в них приходится одна водородная связь с нижним слоем и одна с верхним, в полученной структуре двуслойного льда¹⁴⁰ гексагональные слои почти плоские и на каждый шестизвенный цикл верхнего слоя приходится две водородные связи с нижним слоем. Этот результат позволяет предположить, что в узких гидрофобных порах под воздействием стенок могут образовываться структуры, не встречающиеся в объемных фазах.

Образование необычных структур при охлаждении воды, заключенной в поры нанометровых размеров, наблюдали в ходе компьютерного эксперимента также в случае стенок, смачиваемых водой. Известно, что вода смачивает углеродные нанотрубки и, таким образом, может попасть внутрь них за счет капиллярного эффекта.¹⁴¹ Моделирование¹⁴¹ методом МД поведения воды внутри углеродных нанотрубок с внутренними диаметрами от 1.1 до 1.4 нм показало, что при достаточно низких температурах внутри углеродной нанотрубки в зависимости от ее диаметра образовывались четырех-, пяти-, шести- и семигранные нанотрубки из молекул H₂O. Напомним, что экспериментальные исследования^{10,11} кристаллизации воды в узких гидрофильных порах силикатных материалов показали, что этот процесс протекает иначе и может приводить к другому результату, чем кристаллизация в объеме воды.

VI. Льды высокого давления в природе

В условиях Земли давление в ледяных пластах не превышает нескольких сотен атмосфер, а температура не опускается ниже 180 К. Поэтому природные льды высокого давления на Земле не встречаются. Замерзшая вода обычно присутствует на Земле в виде гексагонального льда Ih или в составе газовых гидратов, рассмотрение которых выходит за рамки данного обзора.

Лед, находящийся в ледяных пластах Антарктиды и Гренландии, сохраняется при низкой температуре в течение длительного времени. Было высказано предположение,¹⁴² что в этих условиях в нем могло успеть произойти хотя бы частичное упорядочение в расположении протонов, т.е. мог начаться переход к упорядоченному льду XI. Для проверки этой гипотезы были измерены спектры ННРН льдов, взятых из ледника Антарктиды с глубин 200 м (температура 213 К, возраст 8000 лет) и 350 м (214 К, 15 000 лет).¹⁴² Полученные спектры имели общие черты со спектрами ННРН льда XI, из чего был сделан вывод, что в изучаемых образцах льда из ледника Антарктиды произошел переход к упорядоченной фазе XI.¹⁴² Однако спектры ННРН аналогичных льдов, взятых из ледника Гренландии с глубин от 200 м (возраст 1000 лет) до 5500 м (более 10⁶ лет), не отличались¹⁴³ от соответствующих спектров обычного льда Ih. Авторы работы¹⁴³ полагают, что исследованные¹⁴² образцы из ледника Антарктиды также представляют собой обычный лед Ih, а особенности их спектров ННРН объясняются недостаточной статистикой и низким разрешением.

В работе¹⁴⁴ предложена модель геологических процессов, протекающих при субдукции океанической литосферы, где в качестве одного из возможных последствий опускания океанического дна рассматривается образование и накопление большого количества льда VII. Однако это всего лишь одна из многих гипотез о геологических процессах в земной коре.

Образование водного льда возможно также в атмосфере Земли. Многие виды гало вокруг Луны и Солнца и другие сопутствующие им оптические явления объясняются преломлением света при прохождении через кристаллы льда Ih, присутствующего в атмосфере. Однако несколько раз наблюдали редкий вид гало, вызванного отклонением лучей света на 28°, который не удается объяснить преломлением света кристаллами льда Ih.¹⁴⁵ Появление такого гало становится понятным, если предположить возможность образования в атмосфере мелких кристаллов льда Ic октаэдрической формы, так как преломление света этими кристаллами может привести к отклонению лучей как раз на 27.4° (см.¹⁴⁵). Другим свидетельством образования мелких кристаллов льда Ic в земной атмосфере является форма некоторых видов снежинок, в которых оси *c* соседних сросшихся кристаллов льда Ih расположены под углом 70° друг к другу. Эту форму можно объяснить ростом плоскостей (0001) гексагонального льда Ih на семействе симметрически связанных плоскостей {111} октаэдрического кристалла льда Ic, служащего зародышем для образования такой снежинки.¹⁴⁶

Таким образом, достоверно известно о наличии на Земле льда Ih и имеются достаточно убедительные свидетельства в пользу образования в атмосфере Земли мелких кристаллов не только льда Ih, но и льда Ic.

В пределах Солнечной системы имеется 18 небесных тел с радиусом более 100 км, существенной составляющей которых, по-видимому, являются водные льды.¹⁴⁷ Это крупнейшие спутники Юпитера Европа, Ганимед и Каллисто, спутники Сатурна Мимас, Энцелад, Тетис, Диона, Рея, Титан, Гиперион и Япет, спутники Урана Ариэль, Умбриэль, Титания и Оберон, спутник Нептуна Тритон и система Плутон – Харон. Наблюдения упомянутых небесных тел проводились с Земли и в ряде случаев с пролетавших около них космических аппаратов. Наиболее изучены спутники Юпитера и Сатурна.

Вывод о наличии водного льда на поверхности небесных тел делается на основании данных инфракрасной фотометрии и при изучении инфракрасных спектров отражения. Предположение о существовании водной составляющей небесного тела обычно основано на его низкой средней плотности. У всех упомянутых небесных тел, кроме Европы ($\rho = 3.0 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$), средняя плотность не превышает $2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, в то время как плотность всех известных горных пород выше $2.5 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Для четырех крупных спутников Юпитера (Ганимед, Европа, Каллисто и Ио) были рассчитаны модельные сферически симметричные распределения плотности, которые удовлетворяли имеющимся данным по радиусу, средней плотности и моменту инерции каждого из этих спутников.¹⁴⁸ По получившимся значениям плотности делали вывод о составе горных пород, образующих мантию, и возможной толщине внешнего слоя из водных льдов. Далее на основании данных по измерению теплового потока с поверхности спутников, предположения об интенсивности нагрева внутренней части этих спутников вследствие радиоактивного распада и известных значений теплопроводности предполагаемых составляющих мантии и ледяного слоя для Ганимеда и Каллисто строили более точную модель, включающую распределения плотности, давлений и температур внутри этих спутников. Из совокупности этих данных делали вывод о наличии водных льдов высокого давления. Использовали также результаты измерения магнитного поля вблизи спутников, указывающие на наличие или отсутствие железного ядра, создающего собственное магнитное поле спутника, или внутреннего проводящего океана из жидкой воды с раство-

ренными в ней солями, создающего магнитное поле спутника, наведенное магнитным полем Юпитера.

На основании этих расчетов были сделаны следующие выводы.¹⁴⁸ Ио состоит из ядра (из Fe и FeS), радиус которого составляет от 38% до 53% радиуса этого спутника (1821.6 км) и мантии из оливиновых пород. Воды на Ио не обнаружено. Радиус центрального ядра Европы (из чистого железа или железа с примесью FeS) составляет от 10% до 45% радиуса этого спутника (1565 км), мантия состоит из оливиновых пород, а дальше идет поверхностный слой водных льдов толщиной от 120 до 170 км. Радиус ядра Ганимеда составляет от 1/4 до 1/3 радиуса этого спутника (2634 км), мантия состоит также из оливиновых пород, а внешняя оболочка из водных льдов толщиной около 900 км разделена на концентрические слои из льдов VI, V, III и I. На Каллисто (радиус 2410.3 км) водные льды и горные породы, по-видимому, также пространственно разделены, хотя и не полностью, причем из водных льдов могут встречаться льды VI, V, III и I.

Среди исследованных спутников Сатурна плотность Титана составляет $1.9 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, а значения плотности других спутников лежат в интервале от 1.4 до $1.0 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Это позволяет предположить, что все исследованные спутники Сатурна, кроме Титана, состоят почти полностью из водных льдов. Расчеты модели строения Титана показывают, что ядро Титана или состоит полностью из силикатных пород, или представляет собой слоистую структуру с жидким железом в центре и внешним слоем из силикатов.¹⁴⁹ Ядро окружено мантией, внутренний слой которой состоит из льда VI, других льдов высокого давления и клатратных гидратов, затем идет слой жидкой воды, а затем поверхностный слой льда Ih.¹⁴⁹

Таким образом, есть серьезные основания предполагать, что кристаллические водные льды высокого давления присутствуют на спутниках больших планет Солнечной системы.

VII. Приложение

Таблица. Кристаллографические параметры кристаллических льдов.

| Лед | Пространственная группа | T, P^a | Параметры ячейки | Z^b | $\rho, \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ | Степень протонного упорядочения | Ссылки |
|---------------------------------------|-------------------------|-----------------|---|-------|---------------------------------------|----------------------------------|--------|
| Ih(H ₂ O) | $P6_3/mmc$ | 98 К, 1 бар | $a = 4.48 \text{ \AA}, c = 7.31 \text{ \AA}$ | 4 | 0.92 | Полностью разупорядочен | 63 |
| Ic(H ₂ O) | $Fd\bar{3}m$ | 98 К, 1 бар | $a = 6.350 \text{ \AA}$ | 8 | 0.92 | То же | 63 |
| II(H ₂ O) | $R\bar{3}$ | 123 К, 1 бар | $a = 7.78 \text{ \AA}, \alpha = 113.1^\circ$ | 12 | 1.17 | Полностью упорядочен | 44 |
| III(D ₂ O) | $P4_12_12$ | 240 К, 0.25 ГПа | $a = 6.67 \text{ \AA}, c = 6.96 \text{ \AA}$ | 12 | 1.286 | Разупорядочен | 54 |
| IV(D ₂ O) | $R\bar{3}c$ | 110 К, 1 бар | $a = 7.60 \text{ \AA}, \alpha = 70.1^\circ$ | 16 | 1.272 | Полностью разупорядочен | 103 |
| V(H ₂ O) | $A2/a$ | 98 К, 1 бар | $a = 9.22 \text{ \AA}, b = 7.54 \text{ \AA}, c = 10.35 \text{ \AA}, \beta = 109.2^\circ$ | 28 | 1.231 | Разупорядочен | 57 |
| V(D ₂ O) | $A2/a$ | 234 К, 0.5 ГПа | $a = 9.0926 \text{ \AA}, b = 7.5409 \text{ \AA}, c = 10.2547 \text{ \AA}, \beta = 109.14^\circ$ | 28 | 1.400 | То же | 54 |
| VI(H ₂ O) | $P4_2/nmc$ | 98 К, 1 бар | $a = 6.27 \text{ \AA}, c = 5.79 \text{ \AA}$ | 10 | 1.31 | Полностью разупорядочен | 63 |
| VI(D ₂ O) | $P4_2/nmc$ | 225 К, 1.1 ГПа | $a = 6.1812 \text{ \AA}, c = 5.6980 \text{ \AA}$ | 10 | 1.526 | То же | 60 |
| VII(D ₂ O) | $Pn\bar{3}m$ | 295 К, 2.4 ГПа | $a = 3.344 \text{ \AA}$ | 2 | 1.778 | » | 60 |
| VIII(D ₂ O) | $I4_1/amd$ | 10 К, 2.4 ГПа | $a = 4.656 \text{ \AA}, c = 6.775 \text{ \AA}$ | 8 | 1.810 | Полностью упорядочен | 60 |
| IX(D ₂ O) | $P4_12_12$ | 110 К, 1 бар | $a = 6.73 \text{ \AA}, c = 6.83 \text{ \AA}$ | 12 | 1.13 | Упорядочен | 55 |
| X(H ₂ O, D ₂ O) | $Pn\bar{3}m$ | – | – | 2 | – | Протоны на середине связей O...O | |
| XI(D ₂ O) | $Cmc2_1$ | 5 К, 1 бар | $a = 4.502 \text{ \AA}, b = 7.798 \text{ \AA}, c = 7.328 \text{ \AA}$ | 8 | 0.93 | Упорядочен | 28 |
| XII(D ₂ O) | $I\bar{4}2d$ | 260 К, 0.50 ГПа | $a = 8.304 \text{ \AA}, c = 4.024 \text{ \AA}$ | 12 | 1.4365 | Разупорядочен | 6 |
| XII(D ₂ O) | $I\bar{4}2d$ | 1.5 К, 1 бар | $a = 8.2816 \text{ \AA}, c = 4.0361 \text{ \AA}$ | 12 | 1.4397 | То же | 104 |

^a Температура и давление, при которых проводилось определение структуры; ^b число молекул воды (для льда X — число формульных единиц) в элементарной ячейке.

* * *

В течение последних 15 лет твердые фазы воды продолжали привлекать огромное внимание исследователей. Была открыта новая кристаллическая модификация — лед XII, подробно исследованы переходы между кристаллическими льдами, их переходы в аморфные льды и кристаллизация из различных аморфных состояний. Полученные данные подтверждают, что полиморфизм воды исключительно богат, и, пожалуй, ни одно вещество не может сравниться с нею по разнообразию форм. По-видимому, в ближайшее время основное внимание будет уделено исследованию неравновесных фаз воды и переходов между ними.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-03-32227).

Литература

1. P.V.Hobbs. *Ice Physics*. Clarendon Press, Oxford, 1974
2. E.Whalley, J.B.R.Heath, D.W.Davidson. *J. Chem. Phys.*, **48**, 2362 (1968)
3. T.Loerting, I.Kohl, C.Salzmann, E.Mayer, A.Hallbrucker. *J. Chem. Phys.*, **116**, 3171 (2002)
4. H.Engelhardt, E.Whalley. *J. Chem. Phys.*, **56**, 2678 (1972)
5. I.-M.Chou, J.G.Blank, A.F.Goncharov, H.Mao, R.J.Hemley. *Science*, **281**, 809 (1998)
6. C.Lobban, J.L.Finney, W.F.Kuhs. *Nature (London)*, **391**, 268 (1998)
7. L.Pauling. *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2680 (1935)
8. E.F.Burton, W.F.Oliver. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **153**, 166 (1936)
9. I.Kohl, E.Mayer, A.Hallbrucker. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1579 (2000)
10. M.-C.Bellissent-Funel. In *New Kinds of Phase Transitions: Transformations in Disordered Substances. NATO Science Series. II. Mathematics, Physics and Chemistry. Vol. 81.* (Eds V.V.Brazhkin, S.V.Buldyrev, V.N.Ryzhov, H.E.Stanley). Kluwer Academic, Dordrecht, 2002. P. 335

11. J.Dore, B.Webber, P.Behrens, C.Haggenmuller, D.Montague. In *New Kinds of Phase Transitions: Transformations in Disordered Substances. NATO Science Series. II. Mathematics, Physics and Chemistry. Vol. 81.* (Eds V.V.Brazhkin, S.V.Buldyrev, V.N.Ryzhov, H.E.Stanley). Kluwer Academic, Dordrecht, 2002. P. 469
12. S.Klotz, J.M.Besson, G.Hamel, R.J.Nelmes, J.S.Loveday, W.G.Marshall. *Nature (London)*, **398**, 681 (1999)
13. J.E.Bertie, L.D.Calvert, E.Whalley. *J. Chem. Phys.*, **38**, 840 (1963)
14. J.E.Bertie, L.D.Calvert, E.Whalley. *Can. J. Chem.*, **42**, 1373 (1964)
15. D.D.Klug, Y.P.Handa, J.S.Tse, E.Whalley. *J. Chem. Phys.*, **90**, 2390 (1989)
16. А.М.Балагуров, О.И.Баркалов, А.И.Колесников, Г.М.Миронова, Е.Г.Понятовский, В.В.Синицин, В.К.Федотов. *Письма в ЖЭТФ*, **53**, 30 (1991)
17. A.I.Kolesnikov, V.V.Sinityn, E.G.Ponyatovsky, I.Natkaniec, L.S.Smironov, J.-C.Li. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6082 (1997)
18. I.Kohl, E.Mayer, A.Hallbrucker. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 12102 (2000)
19. G.P.Johari, A.Hallbrucker, E.Mayer. *Nature (London)*, **330**, 552 (1987)
20. O.Mishima, L.D.Calvert, E.Whalley. *Nature (London)*, **310**, 393 (1984)
21. O.Mishima, L.D.Calvert, E.Whalley. *Nature (London)*, **314**, 76 (1985)
22. K.Röttger, A.Endriss, J.Ihringer, S.Doyle, W.F.Kuhs. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **50**, 644 (1994)
23. W.L.Jorgensen, J.Chandrasekhar, J.D.Madura, R.W.Impey, M.L.Klein. *J. Chem. Phys.*, **79**, 926 (1983)
24. H.Tanaka. *J. Chem. Phys.*, **108**, 4887 (1998)
25. H.Tanaka. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **461–462**, 561 (1999)
26. V.Carravetta, E.Clementi. *J. Chem. Phys.*, **81**, 2646 (1984)
27. T.Matsuo, Y.Tajima, H.Suga. *J. Phys. Chem. Solids*, **47**, 165 (1986)
28. A.J.Leadbetter, R.C.Ward, J.W.Clark, P.A.Tucker, T.Matsuo, H.Suga. *J. Chem. Phys.*, **82**, 424 (1985)
29. R.Howe, R.W.Whitworth. *J. Chem. Phys.*, **90**, 4450 (1989)
30. E.R.Davidson, K.Morokuma. *J. Chem. Phys.*, **81**, 3741 (1984)
31. G.T.Barkema, J.de Boer. *J. Chem. Phys.*, **99**, 2059 (1993)
32. J.Lekner. *Physica B*, **252**, 149 (1998)
33. S.M.Jackson, R.W.Whitworth. *J. Chem. Phys.*, **103**, 7647 (1995)
34. S.M.Jackson, R.W.Whitworth. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6177 (1997)
35. C.M.B.Line, R.W.Whitworth. *J. Chem. Phys.*, **104**, 10008 (1996)
36. S.M.Jackson, V.M.Nield, R.W.Whitworth, M.Oguro, C.C.Wilson. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6142 (1997)
37. H.Fukazawa, S.Ikeda, M.Oguro, T.Fukumura, S.Mae. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 6021 (2002)
38. J.-C.Li, D.K.Ross. *Nature (London)*, **365**, 327 (1993)
39. М.В.Киров. *Журн. структ. химии*, **37**, 1089 (1996)
40. М.В.Киров. *Журн. структ. химии*, **42**, 701 (2001)
41. М.В.Киров. *Журн. структ. химии*, **42**, 712 (2001)
42. M.J.Iedema, M.J.Dresser, D.L.Doering, J.B.Rowland, W.P.Hess, A.A.Tsekouras, J.P.Cowin. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 9203 (1998)
43. X.Su, L.Lianos, Y.R.Shen, G.A.Somorjai. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 1533 (1998)
44. B.Kamb. *Acta Crystallogr.*, **17**, 1437 (1964)
45. А.Ю.Манаков, Ю.А.Дядин. *Рос. хим. журн.*, **47** (3), 28 (2003)
46. G.G.Malenkov, I.Natkaniec, L.S.Smironov, L.Bobrowicz-Sarga, S.I.Bragin. *High Pressure Res.*, **16**, 201 (1999)
47. D.Londono, J.L.Finney, W.F.Kuhs. *J. Chem. Phys.*, **97**, 547 (1992)
48. C.Lobban, J.L.Finney, W.F.Kuhs. *J. Chem. Phys.*, **117**, 3928 (2002)
49. R.E.Gagnon, N.Kieft, M.J.Clouter, E.Whalley. *J. Chem. Phys.*, **92**, 1909 (1990)
50. A.D.Fortes, I.G.Wood, J.P.Brodholt, L.Vocadlo. *J. Chem. Phys.*, **119**, 4567 (2003)
51. Г.Г.Маленков. Дис. д-ра хим. наук. ИФХ АН СССР, Москва, 1990
52. Y.Wang, J.C.Li. *Can. J. Phys.*, **81**, 409 (2003)
53. J.D.Londono, W.F.Kuhs, J.L.Finney. *J. Chem. Phys.*, **98**, 4878 (1993)
54. C.Lobban, J.L.Finney, W.F.Kuhs. *J. Chem. Phys.*, **112**, 7169 (2000)
55. S.J.La Placa, W.C.Hamilton, B.Kamb, A.Prakash. *J. Chem. Phys.*, **58**, 567 (1973)
56. K.Nishibata, E.Whalley. *J. Chem. Phys.*, **60**, 3189 (1974)
57. B.Kamb, A.Prakash, C.Knobler. *Acta Crystallogr.*, **22**, 706 (1967)
58. G.P.Johari, E.Whalley. *J. Chem. Phys.*, **115**, 3274 (2001)
59. C.G.Salzmann, I.Kohl, T.Loerting, E.Mayer, A.Hallbrucker. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 3507 (2003)
60. W.F.Kuhs, J.L.Finney, C.Vettier, D.V.Bliss. *J. Chem. Phys.*, **81**, 3612 (1984)
61. J.D.Jorgensen, T.G.Worlton. *J. Chem. Phys.*, **83**, 329 (1985)
62. J.D.Jorgensen, R.A.Beyerlein, N.Watanabe, T.G.Worlton. *J. Chem. Phys.*, **81**, 3211 (1984)
63. B.Kamb. *Science*, **150**, 205 (1965)
64. E.Whalley, D.W.Davidson, J.B.R.Heath. *J. Chem. Phys.*, **45**, 3976 (1966)
65. R.J.Nelmes, J.S.Loveday, W.G.Marshall, G.Hamel, J.M.Besson, S.Klotz. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 2719 (1998)
66. R.J.Nelmes, J.S.Loveday, R.M.Wilson, J.M.Besson, Ph.Pruzan, S.Klotz, G.Hamel, S.Hull. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 1192 (1993)
67. J.M.Besson, Ph.Pruzan, S.Klotz, G.Hamel, B.Silvi, R.J.Nelmes, J.S.Loveday, R.M.Wilson, S.Hull. *Phys. Rev. B*, **49**, 12540 (1994)
68. J.M.Besson, S.Klotz, G.Hamel, W.G.Marshall, R.J.Nelmes, J.S.Loveday. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 3141 (1997)
69. M.Kobayashi, T.Nanba, M.Kamada, S.Endo. *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, 11551 (1998)
70. R.J.Hemley, L.C.Chen, H.K.Mao. *Nature (London)*, **338**, 638 (1989)
71. M.Song, H.Yamawaki, H.Fujihisa, M.Sakashita, K.Aoki. *Phys. Rev. B*, **68**, 024108 (2003)
72. W.B.Holzappel, *J. Chem. Phys.*, **56**, 712 (1972)
73. K.S.Schweizer, F.H.Stillinger. *J. Chem. Phys.*, **80**, 1230 (1984)
74. M.Benoit, D.Marx, M.Parrinello. *Nature (London)*, **392**, 258 (1998)
75. J.Teixeira. *Nature (London)*, **392**, 232 (1998)
76. M.Benoit, A.H.Romero, D.Marx. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 145501 (2002)
77. R.J.Hemley, A.P.Jephcoat, H.K.Mao, C.S.Zha, L.W.Finger, D.E.Cox. *Nature (London)*, **330**, 737 (1987)
78. P.Loubeyre, R.LeToullec, E.Wolanin, M.Hanfland, D.Hausermann. *Nature (London)*, **397**, 503 (1999)
79. K.Aoki, H.Yamawaki, M.Sakashita, H.Fujihisa. *Phys. Rev. B*, **54**, 15673 (1996)
80. A.F.Goncharov, V.V.Struzhkin, M.S.Somayazulu, R.J.Hemley, H.K.Mao. *Science*, **273**, 218 (1996)
81. P.Pruzan, J.C.Chervin, B.Canny. *J. Chem. Phys.*, **99**, 9842 (1993)
82. A.F.Goncharov, V.V.Struzhkin, H.K.Mao, R.J.Hemley. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 1998 (1999)
83. M.Song, H.Yamawaki, H.Fujihisa, M.Sakashita, K.Aoki. *Phys. Rev. B*, **68**, 014106 (2003)
84. B.Schwager, L.Chudinovskikh, A.Gavriliuk, R.Boehler. *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, S1177 (2004)
85. E.Katoh, H.Yamawaki, H.Fujihisa, M.Sakashita, K.Aoki. *Science*, **295**, 1264 (2002)
86. A.H.Narten, C.G.Venkatesh, S.A.Rice. *J. Chem. Phys.*, **64**, 1106 (1976)
87. P.G.Debenedetti. *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, R1669 (2003)
88. G.P.Johari. *J. Phys. Chem.*, **94**, 1212 (1990)
89. O.Mishima. *J. Chem. Phys.*, **100**, 5910 (1994)
90. S.Klotz, G.Hamel, J.S.Loveday, R.J.Nelmes, M.Guthrie. *Z. Kristallogr.*, **218**, 117 (2003)
91. C.G.Salzmann, T.Loerting, I.Kohl, E.Mayer, A.Hallbrucker. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 5587 (2002)
92. T.Loerting, C.Salzmann, I.Kohl, E.Mayer, A.Hallbrucker. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 5355 (2001)
93. S.Klotz, G.Hamel, J.S.Loveday, R.J.Nelmes, M.Guthrie, A.K.Soper. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 285502 (2002)
94. O.Mishima, H.E.Stanley. *Nature (London)*, **396**, 329 (1998)
95. G.P.Johari. *Phys. Chem. Phys.*, **2**, 1567 (2000)
96. E.G.Ponyatovsky, V.V.Sinityn. *Physica B*, **265**, 121 (1999)
97. E.G.Ponyatovsky. *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 6123 (2003)
98. E.L.Gromnitskaya, O.V.Stal'gorova, V.V.Brazhkin, A.G.Lyapin. *Phys. Rev. B*, **64**, 094205 (2001)
99. А.Г.Ляпин, О.В.Стальгорова, Е.Л.Громницкая, В.В.Бражкин. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **121**, 335 (2002)

100. V.V.Brazhkin, A.G.Lyapin. *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 6059 (2003)
101. P.W.Bridgman. *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, **47**, 441 (1912)
102. P.W.Bridgman. *J. Chem. Phys.*, **3**, 597 (1935)
103. H.Engelhardt, B.Kamb. *J. Chem. Phys.*, **75**, 5887 (1981)
104. M.M.Koza, H.Schober, T.Hansen, A.Tölle, F.Fujara. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 4112 (2000)
105. I.Kohl, E.Mayer, A.Hallbrucker. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 602 (2001)
106. G.P.Johari. *J. Chem. Phys.*, **118**, 242 (2003)
107. C.Salzmann, I.Kohl, T.Loerting, E.Mayer, A.Hallbrucker. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1 (2002)
108. C.G.Salzmann, E.Mayer, A.Hallbrucker. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 1269 (2004)
109. Y.P.Handa, D.D.Klug, E.Whalley. *Can. J. Chem.*, **66**, 919 (1988)
110. C.A.Tulk, D.D.Klug. *Phys. Rev. B*, **63**, 212201 (2001)
111. C.G.Salzmann, I.Kohl, T.Loerting, E.Mayer, A.Hallbrucker. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 2802 (2003)
112. J.Li. *J. Chem. Phys.*, **105**, 6733 (1996)
113. H.Fukazawa, S.Ikeda, S.Mae. *Chem. Phys. Lett.*, **282**, 215 (1998)
114. S.L.Dong, Y.Wang, A.I.Kolesnikov, J.C.Li. *J. Chem. Phys.*, **109**, 235 (1998)
115. A.I.Kolesnikov, V.V.Sinityn, E.G.Ponyatovsky, I.Natkaniec, L.S.Smironov. *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**, 375 (1994)
116. A.I.Kolesnikov, J.C.Li, N.C.Ahmad, C.-K.Loong, J.Nipko, D.Yocum, S.F.Parker. *Physica B*, **263–264**, 650 (1999)
117. L.S.Smironov, A.N.Ivanov, A.I.Kolesnikov, I.Natkaniec. *High Pressure Res.*, **16**, 187 (1999)
118. J.C.Li, Y.Wang, S.L.Dong, P.Zhang, A.I.Kolesnikov. *J. Chem. Phys.*, **119**, 3332 (2003)
119. J.S.Tse, D.D.Klug. *Phys. Lett. A*, **198**, 464 (1995)
120. *Метод молекулярной динамики в физической химии.* (Под ред. Ю.К.Товбина). Наука, Москва, 1996
121. В.Е.Петренко, М.Л.Дубова, Ю.М.Кесслер, М.Ю.Перова. *Журн. физ. химии*, **74**, 1957 (2000)
122. В.Е.Петренко, Ю.М.Кесслер, М.Л.Антипова, А.Ю.Никифоров, Н.А.Абакумова. *Журн. физ. химии*, **76**, 271 (2002)
123. Ю.М.Кесслер, В.Е.Петренко, М.Л.Антипова, А.В.Боровков. *Журн. физ. химии*, **76**, 1924 (2002)
124. I.Borzsák, P.T.Cummings. *Chem. Phys. Lett.*, **300**, 359 (1999)
125. R.B.Ayala, V.Tehijov. *Can. J. Phys.*, **81**, 11 (2003)
126. M.W.Mahoney, W.L.Jorgensen. *J. Chem. Phys.*, **112**, 8910 (2000)
127. L.A.Báez, P.Clancy. *J. Chem. Phys.*, **103**, 9744 (1995)
128. H.J.C.Berendsen, J.R.Grigera, T.P.Straatsma. *J. Phys. Chem.*, **91**, 6269 (1987)
129. Е.А.Желиговская, Г.Г.Маленков, А.А.Аверкиев. *Журн. структ. химии*, **42**, 10 (2001)
130. V.I.Poltev, T.I.Grokhlina, G.G.Malencov. *J. Biomol. Struct. Dyn.*, **2**, 413 (1984)
131. V.I.Poltev, G.G.Malencov, E.J.Gonzalez, A.V.Teplukhin, R.Rein, M.Shibata, J.H.Miller. *J. Biomol. Struct. Dyn.*, **13**, 717 (1996)
132. G.G.Malencov, Е.А.Zheligovskaya, А.А.Averkiev, I.Natkaniec, L.S.Smironov, L.Bobrovicz-Sarga, S.I.Bragin. *High Pressure Res.*, **17**, 273 (2000)
133. Е.А.Желиговская. *Журн. структ. химии*, **44**, 897 (2003)
134. Е.А.Желиговская, Г.Г.Маленков. *Журн. структ. химии*, **46**, 284 (2005)
135. M.Henry. *ChemPhysChem*, **3**, 607 (2002)
136. T.Ikeda-Fukazawa, S.Horikawa, T.Hondoh, K.Kawamura. *J. Chem. Phys.*, **117**, 3886 (2002)
137. G.G.Malencov, Е.А.Zheligovskaya. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.*, **48**, 45 (2004)
138. M.Matsumoto, S.Saito, I.Ohmine. *Nature (London)*, **416**, 409 (2002)
139. I.M.Svishchev, P.G.Kusalik. *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 975 (1994)
140. K.Koga, H.Tanaka, X.C.Zeng. *Nature (London)*, **408**, 564 (2000)
141. K.Koga, G.T.Gao, H.Tanaka, X.C.Zeng. *Nature (London)*, **412**, 802 (2001)
142. H.Fukazawa, S.Mae, S.Ikeda, O.Watanabe. *Chem. Phys. Lett.*, **294**, 554 (1998)
143. Y.Wang, J.C.Li, A.I.Kolesnikov, S.Parker, S.J.Johnsen. *Physica B*, **276**, 282 (2000)
144. C.R.Bina, A.Navrotsky. *Nature (London)*, **408**, 844 (2000)
145. E.Whalley. *J. Phys. Chem.*, **87**, 4174 (1983)
146. T.Kobayashi, Y.Furukawa, T.Takahashi. *J. Cryst. Growth*, **35**, 262 (1976)
147. G.J.Consolmagnò. *J. Phys. Chem.*, **87**, 4204 (1983)
148. F.Sohl, T.Spohn, D.Breuer, K.Nagel. *Icarus*, **157**, 104 (2002)
149. O.Grasset, C.Sotin, F.Deschamps. *Planet. Space Sci.*, **48**, 617 (2000)

CRYSTALLINE WATER ICES

E.A.Zheligovskaya, G.G.Malencov

*A.N.Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences
31, Leninskii prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)952–5308*

Recent publications dealing with the structure of the crystalline phases of water ices known to date are analysed. The interconversions of crystalline and amorphous ices are considered. A number of hypotheses concerning the existence of high-pressure ices in nature are outlined.

Bibliography — 149 references.

Received 24th May 2005