

## ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЛЬДА С ПОМОЩЬЮ ДИФФРАКЦИИ НЕЙТРОНОВ

Кристаллическая структура льда исследовалась многими авторами в течение довольно длительного периода времени (первые работы относятся к 1921 г.).

В результате работ, проведённых методом рентгено-структурного анализа, выяснилось, что монокристалл льда обладает гексагональной симметрией, причём атомы кислорода расположены в вершинах и в центре тетраэдра (расстояние между соседними атомами кислорода составляет 2,76 Å). Что же касается водородных атомов, то их местоположение с помощью дифракции рентгеновских лучей, очевидно, установлено быть не может. В связи с этим было предложено несколько гипотез относительно возможной локализации водородных атомов в кристаллической решётке льда. В 1929 г. Барнес<sup>1</sup> предположил, что атомы водорода находятся в середине прямолинейного отрезка, соединяющего два соседних атома кислорода (см. рис. 1, А), причём единичная кристаллическая ячейка состоит из четырёх молекул  $H_2O$ . В 1933 г. Бернал и Фаулер<sup>2</sup> высказали мысль о том, что в кристалле льда молекулы  $H_2O$  имеют приблизительно такую же структуру, как и молекулы водяного пара. О структуре «свободной» молекулы  $H_2O$  можно судить

по сведениям, получаемым из спектроскопических данных, и по величине дипольного момента. При этом оказывается, что расстояние  $O-H$  приблизительно равно  $0,96 \text{ \AA}$ , а угол между «линиями связи» атомов водорода с кислородным атомом составляет около  $105^\circ$ .

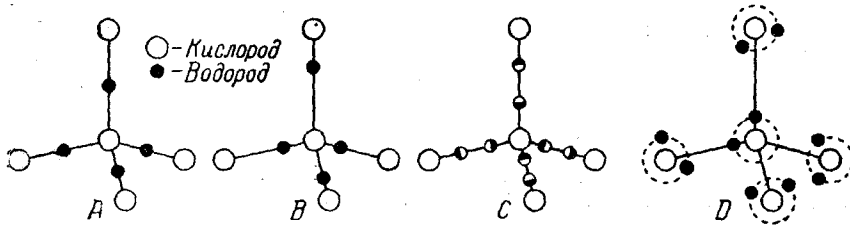


Рис. 1.

Если принять такую же структуру для молекул кристалла льда и считать, что каждая единичная кристаллическая ячейка состоит из 12 молекул  $H_2O$ , то получим схему, изображённую на рис. 1, B. Однако гипотеза Бернала и Фаулера не согласуется с тем экспериментальным фактом, что энтропия кристалла не стремится к нулю при охлаждении его до весьма низких температур. Это противоречие устраняется, если принять, что существуют несколько устойчивых состояний кристалла, в которых водородный атом может занимать различные положения вдоль прямой, соединяющей два атома кислорода (условно изображено полужагрёнными кружками на рис. 1, C), причём максимумы амплитуды вероятности соответствуют расстоянию  $0,96 \text{ \AA}$  от какого-либо из атомов кислорода<sup>3</sup>. Наконец, возможен четвёртый вариант — вращение атомов водорода вокруг атомов кислорода (рис. 1, D).

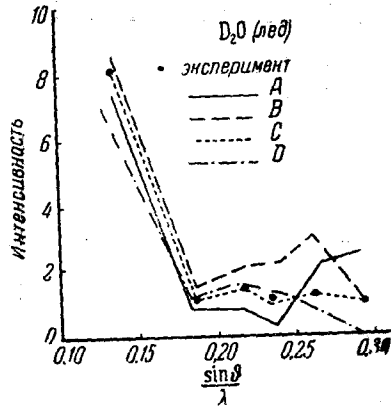


Рис. 2.

В майском номере журнала The Physical Review за 1949 г. опубликована экспериментальная работа<sup>4</sup>, результаты которой позволяют сделать однозначный выбор из перечисленных выше структурных схем. Строение кристаллической решётки льда исследовалось с помощью дифракции медленных монохроматических нейтронов, источником которых служил урановый котёл (см. обзор<sup>5</sup>). Измерения производились с образцами тяжёлого льда ( $D_2O$ ), температура которого во время опытов с помощью специальной охлаждающей смеси была понижена до  $-90^\circ \text{ C}$ . Тяжёлый лёд был взят вместо обычного ( $H_2O$ ) по двум причинам: во-первых, эффективное сечение когерентного рассеяния, рассчитанное на одно ядро дейтерия ( $\approx 5 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ ), больше такового для водорода ( $\approx 2 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ ), во-вторых, отношение эффективных сечений когерентного и некогерентного рассеяний для  $D_2O$  больше, чем молекулы  $H_2O$ . Результаты

этих опытов и сравнение их с различными теоретическими кривыми представлены на рис. 2.

На оси абсцисс отложена величина  $\frac{\sin \vartheta}{\lambda}$  ( $\vartheta$  — угол диффракции,  $\lambda = \text{const} = 1,06 \text{ \AA}$  — длина волны нейтронов), по оси ординат — интенсивность пучка (в произвольных единицах), соответствующая данному  $\vartheta$ .

Как видно из графика, полученные результаты убедительно свидетельствуют в пользу схемы, изображённой на рис. 1, С.

*И. Ш.*

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Barnes, Proc. Roy. Soc. A **125**, 670 (1929).
2. J. D. Bernal and R. H. Fowler, J. Chem. Phys. **1**, 515 (1933).
3. L. Pauling, J. Chem. Soc. **57**, 2680 (1935).
4. E. O. Wollan, W. L. Davidson and C. G. Shull, Phys. Rev. **75**, 1343 (1949).
5. Р. П. Озеров, УФН, **38**, 413, (1949).