

Необычные фигуры, появляющиеся в замерзающей воде и плавящемся льду

ДЖИРЛ УОЛКЕР

ВЗГЛЯНИТЕ повнимательней на кусок льда, и вы увидите некоторые удивительные вещи. Почему лед наполнен пузырьками и пронизан трубочками, напоминающими червоточины? Почему диаметр трубочек изменяется, причем явно не случайным образом? От чего зависит распределение пузырьков? Почему кусок льда, когда он плавится, «плюется» воздухом и водой? Предположим, кубик льда выставили на солнце; почему внутри него начнут образовываться пузырьки, шестиугольные фигуры и фигуры, напоминающие лист папоротника? Чтобы ответить на эти вопросы, надо изучить, как образуются кристаллы льда при замерзании воды.

Вода замерзает только после того, как охладится ниже точки замерзания, равной 0 °С. В этом состоянии она представляет собой переохлажденную жидкость. Процесс замерзания начинается с образования зародышей кристаллизации. В большинстве случаев в этой роли выступает кристаллик снега или какая-то примесь, содержащаяся в воде. Молекулы воды присоединяются ко льду, давая начало образованию кристаллической структуры. Кристалл постепенно растет, пока не встретит другой кристалл или стенку сосуда.

Когда вода на поверхности замерзает, процесс распространяется в глубь жидкости. При замерзании и образовании кристаллической структуры молекулы воды теряют энергию. Тепло переносится через слой льда за счет теплопроводности; находящийся выше воздух отводит тепло за счет либо теплопроводности, либо конвекции.

Если вода чистая (идеальный случай), то низшего значения температура достигает в слое льда. На поверхности раздела между льдом и жидкостью температура соответствует точке замерзания воды. Как правило, вода содержит примеси, которые понижают ее точку замерзания в зависимости от их концентрации. Когда вода на поверхности раздела (замерзания) превращается в лед, примеси путем диффузии переносятся в глубь жидкости. Диффузия происходит очень медленно, поэтому около поверхности

раздела концентрация примесей оказывается самой высокой.

Это состояние называется структурным переохлаждением. Оно неустойчиво, в результате чего поверхность замерзания движется вниз не как плоскость, а в виде отдельных «выступов», по форме напоминающих различные фигуры. В том случае, когда переохлаждение происходит медленно, образуются ячейки льда гексагональной формы, разделенные водой. При быстром переохлаждении кристаллы льда по форме напоминают листья папоротника. Эта так называемая дендритная (древовидная) структура состоит из «листьев» с острыми кончиками; направление роста каждого листа определяется ориентацией кристаллов льда на поверхности замерзания. Соседние кристаллы, имеющие различную ориентацию, порождают «ветви», разрастающиеся в разных направлениях. Возможен случай, когда ни один из выступов не перпендикулярен поверхности замерзания.

Структурное переохлаждение способствует развитию выступов. Представим себе небольшой начальный выступ, случайно образовавшийся во льду. Он имеет ряд преимуществ по сравнению с плоскими участками поверхности раздела, так как вторгается в область, где вода переохлаждена наиболее сильно. Увеличение площади поверхности, обусловленное ростом выступа, способствует удалению примесей и отводу тепла. Следовательно, вода начинает замерзать около выступа, что приводит к его росту в направлении в глубь жидкости.

Элементарный кристалл льда представляет собой пластинку гексагональной формы. Плоскость пластины называют главной плоскостью; ось, перпендикулярную ей, — осью c . Образующийся кристалл растет гораздо быстрее в главной плоскости, чем в направлении плоскостей, параллельных оси c . Если эта ось расположена вертикально, то кристалл растет в горизонтальном направлении в виде пластины. Если эта ось горизонтальная, то кристалл растет в виде горизонтальной игольчатой структуры либо в виде вертикальной пластины; последняя неустойчива и может за-

нять горизонтальное положение. Однако она может и «застрять» в своем первоначальном положении, если в процессе роста встретит другие кристаллы, которые помешают ей повернуться.

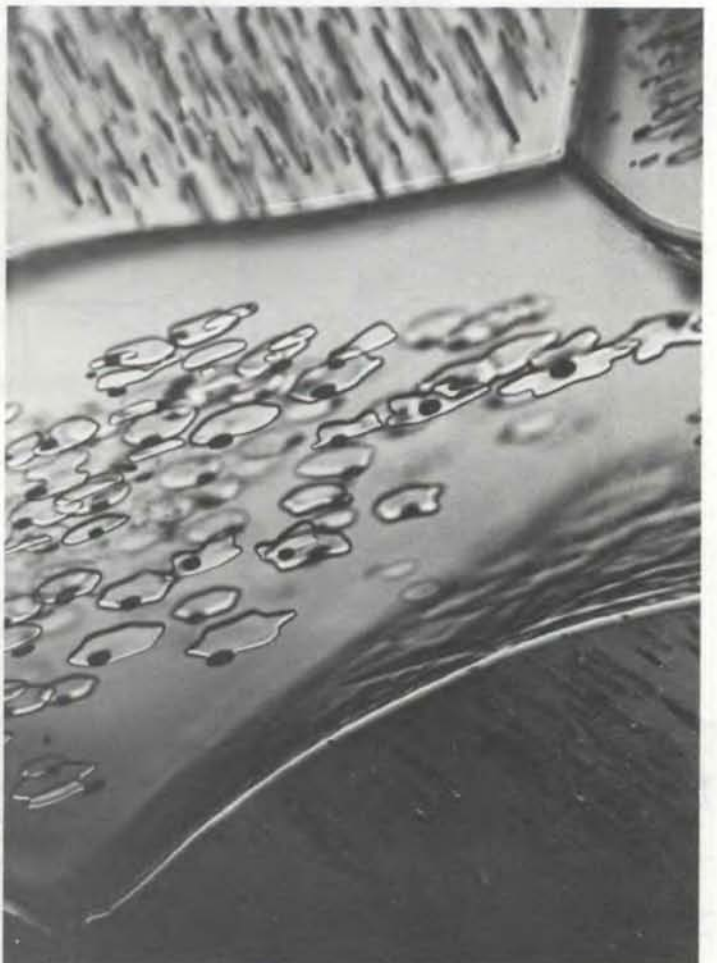
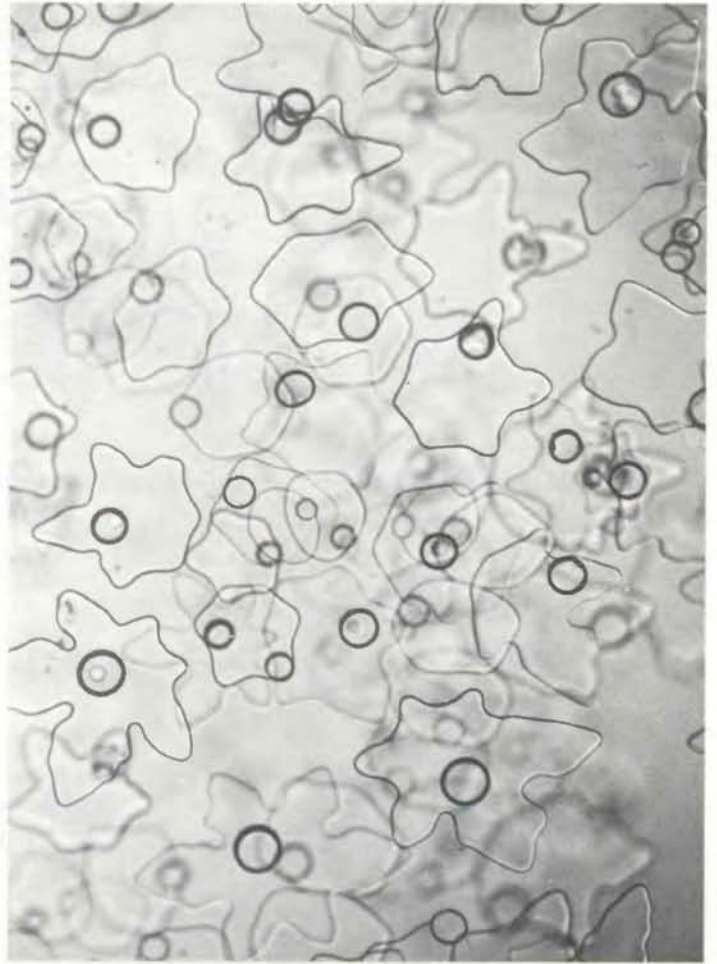
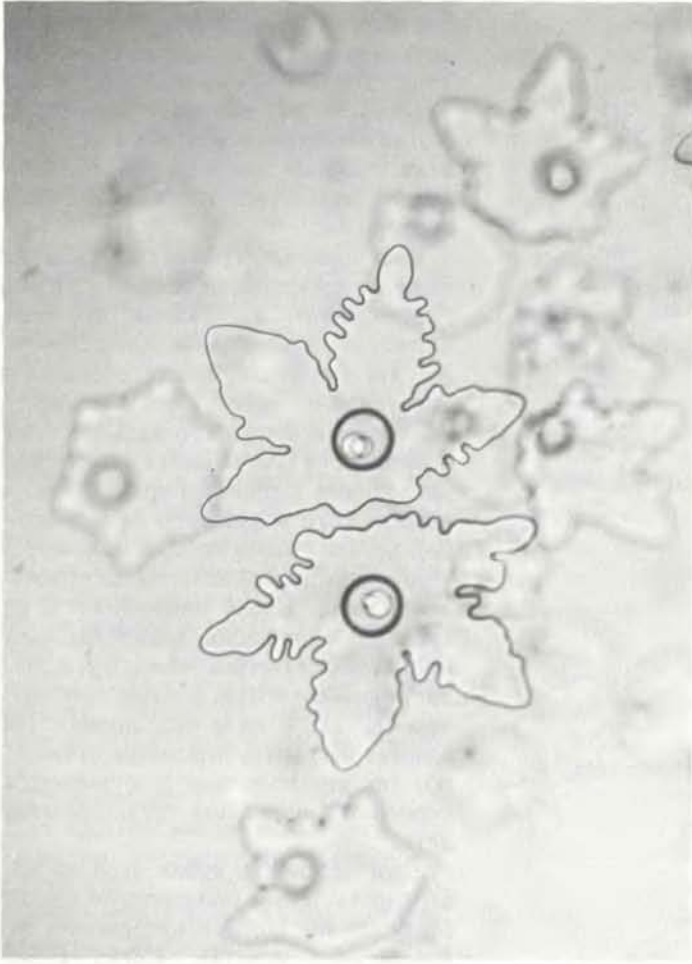
Иногда на поверхности льда можно увидеть ряд таких вертикально расположенных пластин. По мере образования они всплывают, поскольку лед легче воды. Когда поверхностный слой замерзает, верхушки пластин образуют ряд остроконечных холмиков, немного возвышающихся над остальной поверхностью.

Кусок льда чаще всего содержит множество кристаллов, выросших из различных зародышей. Их можно различить, если рассматривать лед в поляризованном свете на смотровом столе по методу, описанному Р. Лоллизом и Р. Барнсом из AT&T Bell Laboratories. Сделайте деревянный короб высотой около полуметра с открытыми боковыми сторонами и верхом (см. нижний рисунок на с. 87). Дно закройте белой бумагой, отражающей свет. Сверху положите стекло. Осветите бумагу ярким светом с обеих сторон.

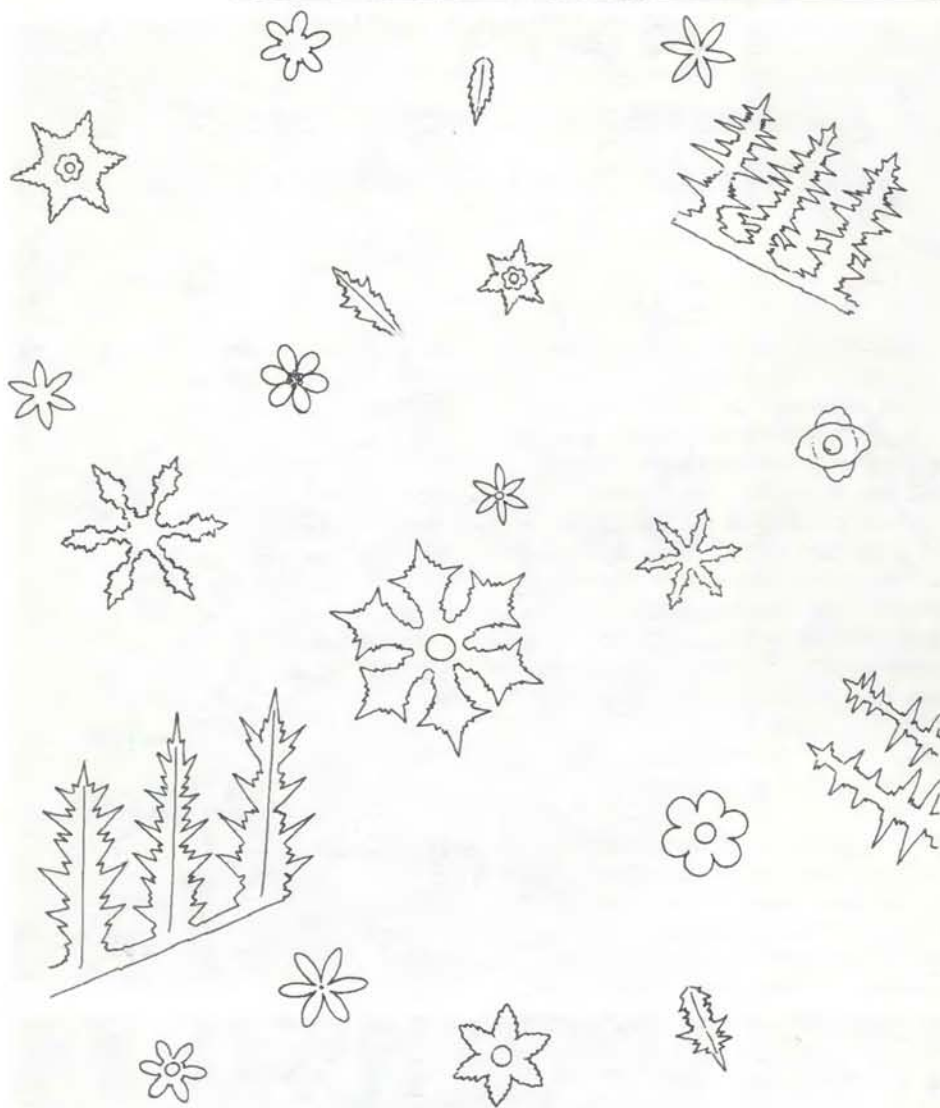
На стекло положите поляризационный фильтр, а на него — тонкую пластинку льда. На лед положите второй поляризационный фильтр, чтобы оси двух фильтров были перпендикулярны друг другу. (Если есть опасность, что лед может повредить фильтры, поместите каждый из них между стеклами и обклейте полученный «сэндвич» по краям клейкой лентой.) Различные кристаллы будут казаться окрашенными в разные цвета (некоторые будут серыми). Цвета будут изменяться, если вращать ледяную пластинку между фильтрами вокруг вертикальной оси. Кристаллы, ось c которых вертикальна (направлена вдоль луча зрения), будут казаться серыми с неизменной яркостью. Кристаллы, ось c которых сильно отклонена от вертикали, при вращении ледяной пластинки меняют яркость, а если пластинка достаточно тонкая, то и цвет.

Небольшое расхождение между осью c и направлением луча зрения можно обнаружить с помощью прозрачного стеклянного шарика, если поместить его между пластинкой льда и верхним фильтром. Шарик должен касаться фильтра, но не льда. Глядя сквозь верхний фильтр и шарик, можно увидеть темный крест. Если ось c совпадает с направлением луча зрения, то крест располагается по центру шарика; с увеличением расхождения между двумя направлениями крест смещается от центра.

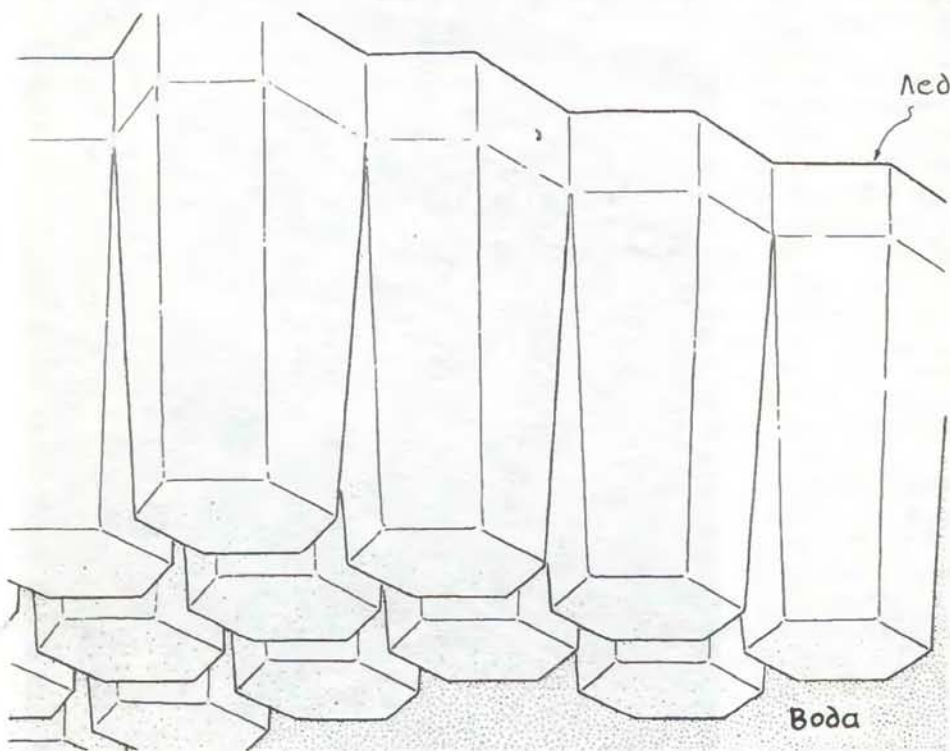
Чтобы получить тонкую ледяную



Фигуры Тиндаля во льду



Возможные фигуры Тиндаля



Рост «выступов» поверхности замерзания

пластинку, достаточно положить кусок льда на металлическую тарелку и оставить его при комнатной температуре. Тепло быстро проходит через тарелку, и лед начинает плавиться. Когда нижняя поверхность куска льда станет ровной, переверните его. Если кусок слишком велик, погрейте его на сковородке.

Как правило, кристаллы льда не бывают идеальными, поскольку в них присутствуют дислокации, которые нарушают кристаллическую структуру. На границах между соседними кристаллами также имеются «несовпадения» атомов. Чтобы выявить на поверхности кубика льда направления дислокаций и границы кристаллов, я нагревал его излучением от настольной лампы. Через несколько минут я убирал лампу и рассматривал поверхность льда. Вдоль дислокаций и на границах кристаллов плавление льда происходит быстрее, чем в других областях поверхности, в результате чего там остаются узкие «царапины». Не следует нагревать лед слишком быстро, так как поверхность становится неровной и царапины трудно разглядеть.

Если положить кубик льда на поверхность, плохо проводящую тепло, он будет постепенно нагреваться от комнатного воздуха. Когда кубик примет температуру, равную температуре таяния, на границах между кристаллами и в направлении дислокаций образуются тонкие трубочки, которые я назвал «червоточинами». По этим трубочкам изнутри кубика к поверхности поднимаются вода и пузырьки воздуха; на поверхности вода и воздух с брызгами вырываются наружу, что можно уловить на слух, особенно если кубик лежит на тарелке.

Чтобы изучить этот процесс, я положил кубик льда на описанный выше смотровой стол для наблюдений, подобный тому, что сделали Лодиз и Барнс. Лист стекла я положил одним концом на картонную коробку, а другим на миску. Стекло было наклонено так, что тающая вода стекала в миску. От скольжения кубик удерживали несколько капель клея, нанесенных на стекло. Свет от настольной лампы отражался от белой бумаги под стеклом и проходил через лед.

Пузырьки воздуха, находившиеся в «червоточинах», блестели, сильно контрастируя со льдом. Вода была заметна хуже. По-видимому, воздух и вода проталкиваются через трубочки под давлением, создающимся в мутной сердцевине кубика. По мере таяния льда на стенках трубочек последние увеличиваются в диаметре, при этом находящиеся в них воздушные

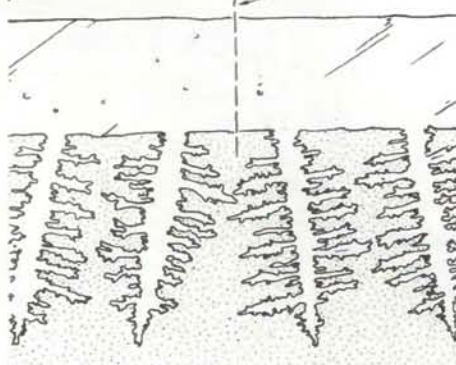
пузырьки и вода замедляют свое движение.

Кубики льда, которые я сделал из водопроводной воды, содержали множество мелких пузырьков и трубочек, наполненных воздухом. Когда вода на шести гранях кубика замерзает и лед продвигается вглубь, растворенный в воде воздух выделяется и соединяется в пузырьки. Пузырек, образующийся на нижней грани кубика, обычно отрывается и всплывает к верхнему слою льда. Здесь поверхность раздела вода — лед может обогнуть его, оставляя пузырек почти сферическим. В другом случае по мере продвижения этой поверхности пузырек может «тащить» за собой воздух; так образуются трубочки. Трубочка вытянута примерно параллельно направлению распространения поверхности раздела и, как правило, направлена к центру кубика. Трубочка заканчивается в том месте, где поверхность раздела обходит ее, прекращая доступ воздуха от оставшейся жидкости.

Образование трубочки зависит от двух противодействующих факторов: скорости продвижения поверхности раздела вода — лед и скорости, с которой растворенный воздух диффундирует к такому месту, где находится трубочка, и соединяется с содержащимся в ней воздухом. Скорость продвижения поверхности раздела определяется тем, насколько быстро тепло передается от поверхности раздела окружающему воздуху через лед. Чем глубже в кубик льда продвигается поверхность раздела, тем толще слой льда, через который должно пройти тепло, и тем меньше скорость теплопередачи. Кроме того, с уменьшением количества воды, содержащейся в кубике, диффузия воздуха в пузырек, находящийся в трубочке, может возрасть. Эти изменения приводят к тому, что большая часть трубочек расширяется по направлению к сердцевине кубика. У внешних концов трубочек заметны небольшие закручивания, связанные, возможно, с тем, что скорость продвижения поверхности раздела не равномерна.

У многих трубочек диаметр периодически меняется. Эти вариации возникают, вероятно, из-за циклических изменений температуры окружающего воздуха. В моем морозильнике температура изменяется в пределах от -6 до -14 °C. В «теплый» период цикла замедляется передача тепла через лед, а значит, и продвижение поверхности раздела. Диффузия воздуха в трубочку вызывает увеличение диаметра воздушного пузырька на входе в трубочку, и поэтому ее диаметр возрастает. В «холодный» период цикла

Граница между двумя кристаллами

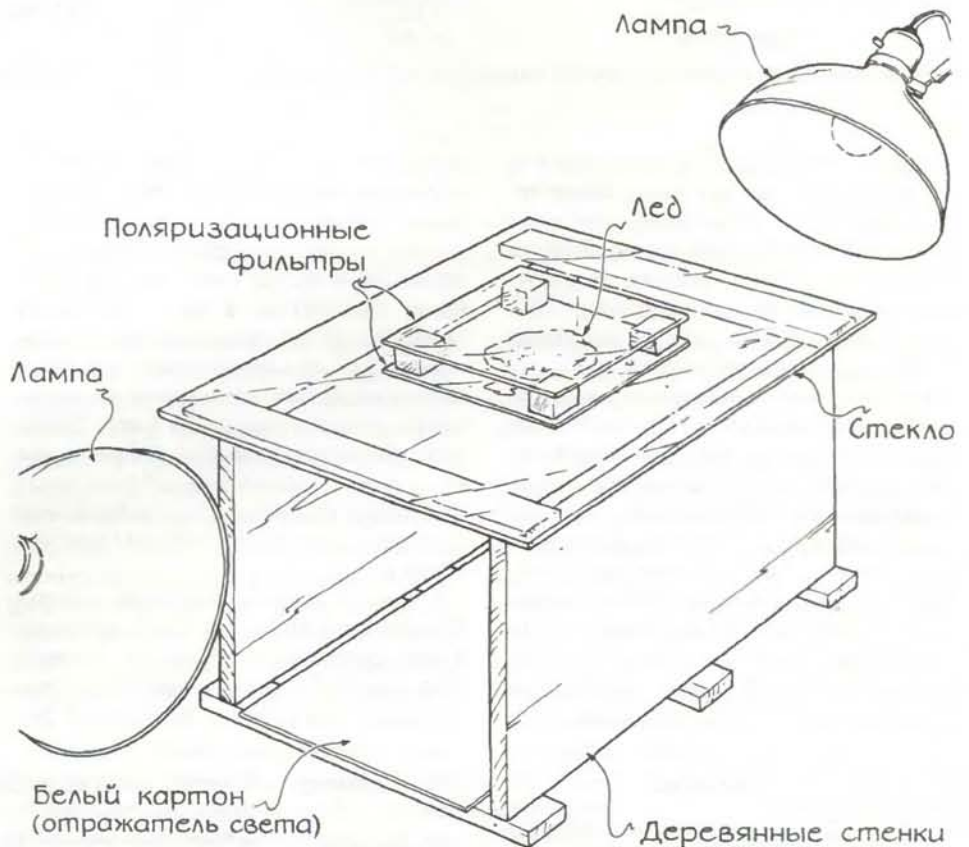


Дендритный рост двух кристаллов

Ось с



Геометрия кристаллов льда



Смотровой стол, сделанный Р. Лодизом и Р. Барнсом

передача тепла идет быстро; продвижение поверхности раздела опережает диффузию воздуха в пузырек на входе в трубочку, поэтому трубочка становится уже. Периодичность этих вариаций диаметров трубочек усложняется многими факторами, включая увеличение расстояния, которое тепло должно пройти во льду.

Трубочки, которые образуются во льду, замерзающем снизу, вертикальные, узкие и мало изменяются в диаметре. Такая однородность — следствие двух факторов. Передача тепла через нижний слой льда обычно подвержена влиянию изменений температуры воздуха в морозильнике. В допол-

нение к этому пузырьки, образующиеся на входе в трубочку, по достижении определенного размера лопаются, благодаря чему все трубочки оказываются примерно одинакового диаметра.

Когда замерзание достигает середины кубика, образование воздушных пузырьков и захват льдом примесей усиливаются. Сердцевина кубика кажется мутной именно потому, что воздушные пузырьки и примеси интенсивно рассеивают свет. Толщина этой области обычно меньше ее ширины, поскольку замерзание идет быстрее сверху, чем с боков или нижней грани кубика.



Давление воздуха в пузырьках и расширение воды при замерзании часто разрушают кубик льда. Для того чтобы получить кубик, свободный от пузырьков, и избежать его разрушения, делайте лед из дистиллированной воды, прокипятив ее не менее 5 мин для удаления воздуха.

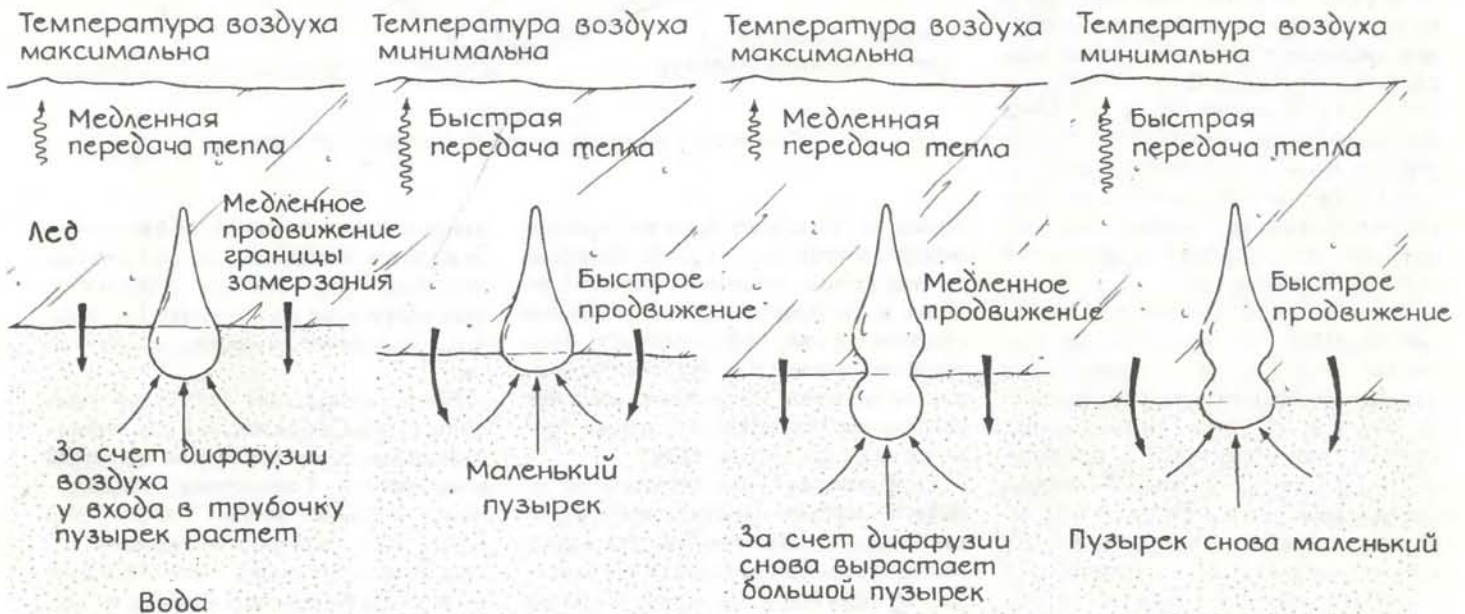
Кубики, которые я делаю в ванночке для льда, имеют четыре-пять мутных слоев, наклоненных относительно горизонтальной плоскости к углу ванночки. Их образование связано, скорее всего, с циклическим изменением температуры в морозильнике. Когда воздух в морозильнике охлаждается наиболее сильно, быстрая теплопередача через лед заставляет поверхность раздела вода — лед быстро продвигаться в глубь жидкости свер-

ху и с боковых сторон, граничащих со стенками ванночки. Быстрое продвижение поверхности раздела приводит к вмерзанию пузырьков воздуха и примесей в лед до того, как они успевают выделиться в воду. Во время «теплой» фазы продвижение поверхности раздела замедляется, пузырьки воздуха и примеси получают возможность выделиться в воду и лед становится более прозрачным. Ориентация воздушных пузырьков вблизи мутных слоев указывает на продвижение поверхности раздела в разных направлениях.

Если лед освещается ярким солнечным светом, он может таять изнутри, а его поверхность остается заморозной. На этот процесс впервые обратил внимание в 1858 г. английский фи-

зик Джон Тиндаль, известный своими работами в области акустики. Он считал, что тепловое излучение Солнца расплавляет некоторые области внутри льда. Поскольку при таянии происходит уменьшение объема льда, в жидкости образуются маленькие пузырьки водяного пара. Рассеяние света на этих пузырьках приводит к тому, что лед как бы вспыскивает блестящими точками.

Тиндаль обнаружил, что тонкие области (пятна) внутреннего таяния могут принимать различную форму. Наиболее часто встречаются овальные пятна, более редко — пятна с гексагональной симметрией типа снежинок. Другие области по форме напоминают листья папоротника, и тогда в них выделяют собственно лист и



Изменение диаметров трубочек в плавящемся льду

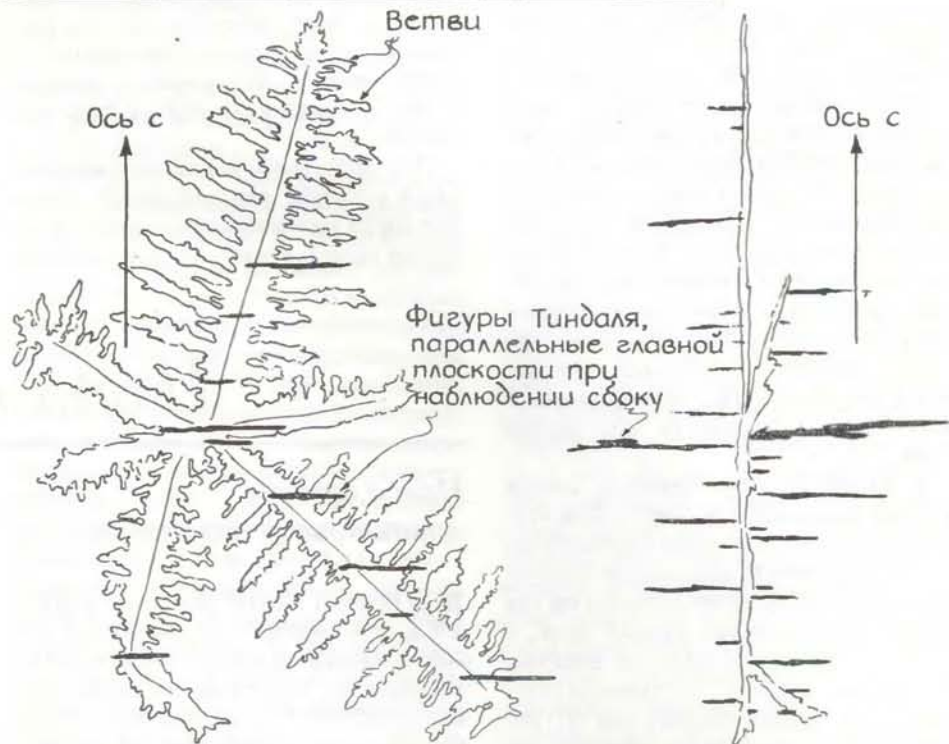
стебель, к которому этот лист прикреплен. Тиндаль назвал эти пятна «жидкими цветами», но сейчас их называют «фигурами Тиндаля».

Тиндаль наблюдал эти фигуры непосредственно под ледяной поверхностью замерзшего пруда, освещенной ярким солнечным светом. Невооруженным глазом он мог легко разглядеть самые большие фигуры длиной несколько миллиметров; чтобы увидеть более мелкие фигуры, требовалось увеличительное стекло. Большинство фигур было расположено параллельно поверхности пруда. По мнению Тиндаля, предпочтительность этой ориентации связана с тем, что поверхность раздела лед — вода всегда приблизительно горизонтальна.

В 1964 г. К. Хигути из Университета г. Хоккайдо предложил иное объяснение. По его мнению, симметричные фигуры Тиндаля лежат в плоскостях, параллельных главной плоскости того кристалла льда, в котором они образуются. Что касается папоротникообразных фигур Тиндаля, то они лежат в плоскостях, которые перпендикулярны главной плоскости и, следовательно, параллельны оси c кристалла льда. Таким образом, расположение фигур по отношению к поверхности пруда зависит от ориентации кристаллов в момент их образования. Хигути сообщил также, что листья папоротникообразных фигур Тиндаля лежат под углом примерно 45° к оси c . В некоторых фигурах листья перпендикулярны стеблю, в других они расположены под острым углом к нему. Пока не известно, от чего зависит величина угла.

Все фигуры Тиндаля образуются, по-видимому, в тех местах, где имеются дефекты кристалла льда или содержатся примеси. Неоднородность таких областей увеличивает поглощение света, что приводит к таянию. Однако механизм образования фигур Тиндаля пока еще понят плохо. Ч. Найт и Н. Найт из Национального центра атмосферных исследований в Боулдере (шт. Колорадо) предположили, что нагревание ведет сначала к испарению. После этого лед, окружающий полость, в которой содержится пар, начинает таять и образуются фигуры Тиндаля. Наличие папоротникообразных фигур Тиндаля означает, что процесс таяния является обратным по отношению к обычному древообразному процессу замерзания.

Супруги Найт открыли также фигуру Тиндаля, в которой пузырьки водяного пара отсутствуют. В тех местах, где лед сжат с обеих сторон от плоскости, вдоль которой проходит трещина, нагревание вызывает таяние и



Папоротникообразные фигуры Тиндаля, которые наблюдал К. Хигути

образуются тонкие изогнутые линзы воды. Каждая линза приблизительно параллельна главной плоскости кристалла. При образовании линзы поверхности таяния движутся в противоположных направлениях от плоскости, в которой находится трещина. Молекулы воды, находящиеся на поверхности раздела, из-за сжатия движутся в основном к этой плоскости. Таким образом, изменения объема, которое приводит к возникновению пузырьков водяного пара, не происходит.

Супруги Найт выращивали кристаллы льда, замораживая дистиллированную воду в ведре. Затем прямоугольные пластинки со стороной несколько сантиметров оставались на 5 мин на воздухе при комнатной температуре, чтобы они нагревались до температуры таяния. После этого каждая пластинка подвешивалась перед кварцево-йодистой лампой мощностью 1000 Вт с рефлектором. Под действием излучения лампы в кристаллах появлялись фигуры Тиндаля.

Когда пластинку льда облучали с наибольшей интенсивностью, во всем объеме льда образовывалось «облако» мельчайших фигур Тиндаля, распространявшееся со скоростью 2 см/с. Каждый элемент в «облаке» представлял собой гексагональную полость, заполненную водой, с пузырьком водяного пара. Полости не были соединены между собой; поэтому казалось удивительным, что они образуются вместе. Исследователи

предположили, что они порождаются механически под действием напряжения, сопровождающего процесс таяния.

С. Мае из Университета г. Нагойя в Японии изучал образование обычных фигур Тиндаля на границе зерен льда, который он делал из дистиллированной, дегазированной и деионизованной воды. Для исследования образца он оставлял его при комнатной температуре, пока не замечал, что вдоль границ между кристаллами возникают струйки воды. Это означало, что лед принял температуру таяния. По-



Плавление вокруг пузырька, вмерзшего в лед

сле этого он фокусировал свет от маленькой лампы на область размером несколько миллиметров внутри льда.

Среди прочих фигур Тиндаля, возникавших под действием лампы, была одна напоминающая цветок с 12 лепестками. Остается неясным, как могла возникнуть симметрия 12-го порядка, если кристалл льда обладает симметрией 6-го порядка. Мне наблюдал также образование папоротникообразных фигур Тиндаля. Они, подобно фигурам, увиденным Хигути, лежали в плоскостях, перпендикулярных главной плоскости кристаллов льда.

Я изучал фигуры Тиндаля, сделал кубики льда в морозильнике. Для этого я взял воду, которую прокипятил, чтобы уменьшить количество растворенного в ней воздуха. Перед тем как начать исследование кубика льда, я оставлял его в комнате на воздухе, чтобы он нагрелся до температуры таяния. В первый момент над его поверхностью возникало облачко из сконденсировавшегося пара, но через несколько минут поверхность покрывалась слоем тающей воды и вновь становилась прозрачной. К этому времени через «червоточины» начинали выходить вода и воздух. Я клал лед на стекло смотрового стола и изучал его с помощью часовой лупы.

В первых опытах я в течение нескольких минут нагревал кубик с помощью настольной лампы. В большинстве случаев области внутреннего таяния имели форму овалов, но я заметил также несколько папоротникообразных фигур и одну яркоосвещенную великолепную гексагональную фигуру. У меня было подозрение, что настольная лампа — слишком слабый источник тепла для этих опытов. Тогда я взял кварцевый нагреватель мощностью 1500 Вт и поднес к нему кубик льда, защитив руку толстым куском ткани. Через несколько минут я рассмотрел кубик.

Награда не заставила себя ждать. Таявший лед содержал шестиугольные звезды и папоротникообразные структуры, а также фигуры с резкими границами, которые плохо поддавались описанию. Я находил фигуры, вначале фокусируя линзу на какой-нибудь пузырек, а затем осторожно изменяя расстояния от линзы до льда, чтобы в фокус попала соответствующая область таяния. Одновременно я регулировал освещение кубика и его положение на стекле, чтобы улучшить контрастность при наблюдении.

Фигуры, которые я видел, были довольно тонкими. Рассматривая их с боку под другим углом, я увидел, что они представляли собой тонкие лин-

зы воды. Многие необычные фигуры меняли свою форму, превращаясь в тонкие овалы. Возможно, я прервал их рост, когда клал лед на стол для наблюдений.

Под действием тепла лед расплавлялся и вокруг тех пузырьков, которые были уже заморожены в лед. Наблюдая сквозь верхнюю грань кубика,

я видел эти пузырьки, окруженные каждый овальной областью таяния. Часто один пузырек имел две перекрывающиеся овальные области. Одна располагалась сверху пузырька, а другая — внизу; это можно было установить, если наблюдать их под другим углом.

Наука и общество

Новое оружие против раковых клеток

МНОГИЕ ВИДЫ раковых опухолей, вначале поддающиеся лечению каким-то определенным цитотоксическим средством, в конце концов становятся устойчивыми не только к нему, но, к несчастью, и к другим, даже иным по химической природе препаратам, которых больной прежде не получал. Почему? Данные нескольких различных линий исследований позволяют создать единую картину универсального защитного механизма, который активируется при лечении лекарствами.

Две группы — одна под руководством А. Пастана и М. Готтесмана в Национальном институте рака и вторая под руководством И. Ронинсона в Медицинском колледже Иллинойского университета — сконцентрировали усилия на изучении генетической основы множественной устойчивости клеток человека к лекарственным препаратам. Работая с культурами раковых клеток, исследователи изучили специфический сегмент ДНК под названием *mdr 1*. Ранее на линии клеток китайского хомячка были получены данные, указывающие на то, что последовательность *mdr 1*, возможно, играет ключевую роль в возникновении множественной устойчивости к препаратам.

Ронинсон, работавший в то время в Массачусетском технологическом институте, в сотрудничестве с группой из того же института, возглавляемой Д. Хаусманом, сравнил генетический материал из легочных клеток хомячка, приобретших устойчивость к определенному цитотоксическому препарату, и из исходных клеток, чувствительных к нему. Цель эксперимента заключалась в том, чтобы обнаружить те последовательности ДНК, которые в устойчивых клетках имеются в большем числе копий, чем в чувствительных. Предполагалось, что такие амплифицированные после-

довательности могут иметь отношение к способности клеток противостоять цитотоксическим препаратам. В двух линиях устойчивых клеток были найдены сходные амплифицированные последовательности.

Ронинсон и его коллеги выделили и клонировали амплифицированную последовательность и, используя ее, сконструировали ДНК-пробу, способную специфически связываться с близкими по структуре последовательностями в суммарной ДНК из линии раковых клеток человека. ДНК-проба связывалась с двумя разными сегментами ДНК, которые в устойчивых клетках были амплифицированы. Эти сегменты в свою очередь были выделены; их использовали в качестве пробы для специфического связывания матричной РНК (мРНК) в клетках человека. Присутствие в клетках мРНК, комплементарной той или иной последовательности ДНК, показывает, что эта последовательность транскрибируется и, возможно, кодирует белок. В данном случае экспрессировалась, по-видимому, лишь одна из последовательностей ДНК, обозначенная *mdr 1*.

Пастан, Готтесман и их коллеги в сотрудничестве с Ронинсоном установили, что количество мРНК *mdr 1* в культивируемых опухолевых клетках человека, соответствующих нескольким различным типам рака, коррелирует со степенью устойчивости этих клеток к лекарственным средствам. В своем сообщении, опубликованном в журнале «Science», они приводят данные о том, что тысячекратному увеличению устойчивости к колхицину (это цитотоксический препарат, который обычно применяют при подагре) отвечает увеличение количества мРНК *mdr 1* в 820 раз. В линиях клеток, которые обладали высокой устойчивостью к колхицину и обычным противораковым средствам, амплифицирована сама последовательность ДНК *mdr 1*; в клетках с меньшей устойчивостью количество копий гена *mdr 1* не больше, чем в нормаль-