

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В АМОРФНОМ ЛЬДЕ.

В.Б. Ефимов, О.Г. Рыбченко, В.В. Сеницын

АННОТАЦИЯ

В экспериментах по рентгеновским исследованиям фазовых превращений аморфного льда, полученного разложением водно-гелиевого геля, было показано, что такие образцы в значительной степени состоят из недавно открытого аморфного льда средней плотности (*MDA*). Отжиги этого льда при температурах выше 120 К приводят к формированию кристаллов кубической и при более высоких температурах гексагональной фазы в отличие от аморфного льда высокой плотности, переходящего в лед малой плотности.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

ПРИМЕСЬ-ГЕЛИЕВЫЕ ГЕЛИ, АМОРФНЫЙ ЛЕД, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

PHASE TRANSITION IN AMORPHOUS ICE

V.B. Efimov, O.G. Rybchenko, V.V. Sinitsyn

ABSTRACT

X-ray investigation of phase transitions of amorphous ice, obtained by decay of water-helium gel, revealed that such samples are largely composed of recently discovered amorphous ice of medium density (*MDA*). Annealing of this ice at temperatures above 120 K leads to the formation of crystalline of the cubic phase and at higher temperatures of the hexagonal phase.

KEYWORDS

IMPURITY-HELIUM GELS, AMORPHOUS ICE, PHASE TRANSITIONS

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы формирования льда при низких температурах, аморфный лед разных модификаций, фазовые переходы в образцах аморфного льда и процессы его кристаллизации представляют большой интерес с учетом определяющей зависимости белковой формы жизни от воды в ее разных проявлениях, а также важной роли воды и льда во многих геологических процессах на нашей Земле. Понимание процессов формирования ледяных кластеров, фазовые переходы в таких твердых телах необычайно важны и для космологии. Легкие молекулы водорода, гелия, азота, кислорода, образовавшиеся после Большого Взрыва и протекающих в горячих зонах Космоса термоядерных реакций, заполняют межзвездное пространство, образуя ледяные кометы. На настоящий момент астрофизики считают, что Уран и Нептун являются ледяными планетами, большая часть массы которых приходится на вещества тяжелее водорода и гелия в том числе на воду, метан, аммиак. Предположения, а также оценки по результатам исследований, проводимых с помощью космических аппаратов, определяют спутники Юпитера как ледяные объекты.

Эксперименты по формированию ледяных образцов в виде примесь-гелиевых гелей [1,2] моделируют условия в космическом пространстве – большое количество атомов гелия, малое количество молекул воды и низкие температуры (реликтовое излучение имеет $T \approx 2.7$ К). Распад водно-гелиевых гелей при температурах выше гелиевых приводит к формированию аморфного ледяного порошка с размерами частиц в несколько десятков

нанометров (nano particle amorphous ice *NPA*)[3]. В связи с этим представлял интерес структурный анализ *NPA* образцов и изучение фазовых превращений, происходящих в них при нагреве. Результаты рентгеноструктурного анализа, полученные в процессе отжига таких образцов, мы сравнивали с известными данными по аморфным состояниям льда.

Впервые существование аморфного льда было обнаружено в 1935 г. при напылении водяного пара на подложку при азотной температуре [4]. В литературе этот лед имеет аббревиатуру *ASW* (amorphous solid water). Это аморфное состояние и лед, получаемый при охлаждении с экстремально высокими скоростями *HGW* (*hyperquenching glassy water*) [5,6], имеют близкие плотности ≈ 0.94 г/см³; и их относят к аморфному льду низкой плотности (*LDA*).

Сдавливание «обычного» кристаллического гексагонального льда I_h при азотных температурах и давлении ~ 1.1 – 1.2 GPa формирует аморфные образцы с плотностью 1.15 – 1.17 г/см³ (аморфный лед высокой плотности – *HDA*) [7]. При повышении температуры *HDA* превращается в лед низкой плотности *LDA*.

Недавно была обнаружена еще одна форма аморфного льда, полученная путем длительного перемола (более 40 часов) кристаллического льда I_h при азотной температуре [8]. Этот лед имеет плотность, близкую к плотности воды ($\rho \approx 1$ г/см³); он получил название аморфного льда средней плотности – *MDA*). В процессе отжига *MDA* лед не переходит в фазу низкой плотности, а сразу кристаллизуется в кубический, а при дальнейшем повышении температуры – в гексагональный лед.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Получение образцов аморфного льда было проведено по методике, описанной ранее [1]. Пары воды в большом количестве гелия охлаждаются до температуры сверхтекучего гелия ($T \approx 1.6$ К). Это позволяет достигать скорость охлаждения смеси ~ 103 К/с от комнатной температуры до ≈ 1.6 К. Таким образом образуется желеобразная масса, в которой молекулы воды окружены атомами гелия в локализованном состоянии, что препятствует формированию ледяных кристаллов (примесь-гелиевые гели). При отогреве водяного геля происходит делокализация атомов гелия и возгонка их из геля. Образующийся после такого распада порошок при хранении в жидком азоте не меняет своей структуры длительное время (как показали наши предыдущие исследования, по крайней мере полгода). Для исследований образец из азотного дьюара помещался на подложку в азотной ванне, которая затем переносилась в рабочую камеру дифрактометра. Время загрузки образца было меньше 10 секунд, температура при этом не повышалась выше 95 К. Рабочая камера дифрактометра Siemens D500 (с использованием *CuK α* излучения) находилась в проточном криостате *CRYO205S*, конструкция которого позволяла менять и стабилизировать температуру образца с высокой точностью. Отжиг проводился в течении определенного времени (обычно 15 минут с точностью ± 1 К) при разных температурах, в то время как рентгенографические измерения выполнялись при одной и той же температуре (85 К), при которой фазовые изменения не происходили. Обработка рентгеновских спектров с помощью компьютерной программы позволяла оценивать как соотношение долей имеющихся в образце фаз, так и размеры формирующихся кристаллитов в ходе фазовых превращений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основные результаты, полученные в этом цикле исследования, были опубликованы в [9]. В данной статье мы остановимся на деталях и особенностях фазовых превращении в *MDA* льде, не отмеченных ранее.

Спектры рентгеновского рассеяния исходного образца при температуре 85К, а также при его последовательном нагреве до температур 110 и 120 К представлены на рис.1. На рисунке видно, что кроме двух аморфных гало все исследованные спектры содержат слабые кристаллические рефлексы. Анализ показывает, что отражения, расположенные в области углов дифракции $2\theta \sim 23-28^\circ$ относятся к кристаллическим фазам - гексагональному I_h и кубическому I_c льдам, которые, по-видимому, образовались при переносе образца в рабочую камеру криостата. Суммарная доля кристаллических фаз в исходном образце не превышает 5%. Интенсивность кристаллических рефлексов изменяется незначительно при нагреве образца до 120К (рис.1).

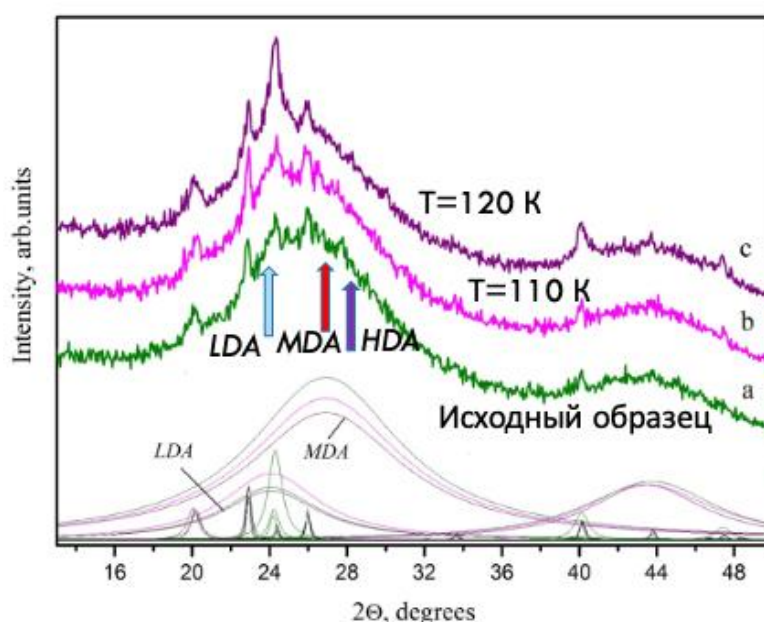


Рис. 1. Спектры рентгеновского рассеяния *NPA* льда: исходный (а), после отжига при 110 К (b) и 120 К (c); тонкие линии тех же цветов показывают разложение экспериментальных гало на компоненты *LDA* и *MDA*. Стрелками указаны характерные углы рассеяния от *LDA*, *MDA* и *HDA* аморфных фаз.

Положения аморфных гало на спектре исходного образца равны $2\theta \approx 26$ и 43.5 для 1-го и 2-го гало соответственно. Согласно многочисленным исследованиям, положение первого гало для *LDA* льда в рентгеновском $\text{CuK}\alpha$ -излучении составляет $2\theta \approx 24$ для *HDA* льда $2\theta \geq 28$ о, а для недавно открытого *MDA* льда $2\theta \approx 27.2$ о [8].

Учитывая способ получения образцов *NPA* льда, естественно было ожидать, что его структура может быть близка к *LDA*. Однако положение гало в нашем случае значительно отличается от известного из литературы значения для *LDA* льда в сторону больших углов рассеяния, но меньше величин, характерных для *HDA* фазы. Это можно объяснить, исходя из предположения, что полученное аморфное состояние — смесь двух аморфных модификаций, одна из которых является льдом низкой плотности *LDA*, а вторая имеет большую плотность. Мы полагаем, что такая ситуация может иметь место, так как принципиальная возможность одновременного сосуществования в образце двух аморфных фаз, а также превращения одной из этих форм в другую неоднократно была

показана на примере льдов разной плотности в ряде работ. Однако подгонка наших экспериментальных данных двумя фазами LDA и HDA дала качественно неудовлетворительный результат.

На рис. 1 приведено разложение рентгеновских спектров образца NPA как двухаморфного состояния с малой долей кристаллических ($I_h + I_c$) включений для исходного образца; тонкими линиями показано разложение первого аморфного гало на две фракции. При разложении положение гало для LDA модификации фиксировалось на значении $2\theta = 24^\circ$, что соответствует литературным данным. Положение гало для второй аморфной фазы определялось при разложении спектра исходного образца из условия минимизации отклонения между расчетной и экспериментальной кривыми. Дифракционное гало от второй аморфной фазы, полученное такой подгонкой, достаточно хорошо совпадает с параметрами недавно открытой MDA фазы. Предполагая, что в нашем случае наблюдается сосуществование в образце двух аморфных фракций, получаем, что их соотношение в исходном образце приблизительно составляет MDA/LDA $\approx 7 : 1$ (при доле кристаллических включений $\sim 5\%$). Надо отметить, что для проведения количественного анализа соотношения двух аморфных фаз необходимо знать точные параметры их гало, полученные экспериментальным путем для каждой модификации отдельно. Кроме того, ошибку в определении площади гало вносит образование очень мелких кристаллитов на начальном этапе кристаллизации. Таким образом, в силу невысокой точности разложения, получаемое соотношение фаз может иметь только оценочный характер.

При температуре отжига 120 К несколько снижается содержание аморфной фазы (рис. 1 b, коричневая кривая) и начинает образовываться кубический лед I_c , но его доля, а значит, и скорость кристаллизации еще малы. При этом форма и положение общего аморфного гало изменяются: при очень незначительном уменьшении количества аморфной фазы в образце (после отжига при 120 К примерно на 7%) максимум гало заметно смещается в сторону малых углов дифракции (рис. 1b).

При температуре 130 К процесс кристаллизации образца ускоряется с образованием кубического льда I_c (его доля достигает $\sim 18\%$ всего образца, рис. 2) и уменьшением доли аморфной фазы. На этом же графике приведены величины оцененных нами концентраций LDA и MDA фаз аморфного льда и формирующихся I_c и I_h . Как можно заметить, параллельно с появлением и ростом кристаллических фаз, количество фазы MDA монотонно уменьшается, в то время как количество LDA остается почти постоянным вплоть до температуры 135К. В ходе выдержки образцов при $T=135$ и 140 К в кристаллических фазах протекают два параллельных процесса: образование I_c (из аморфной фазы появляются новые мелкие кристаллиты и растут ранее образовавшиеся) и превращение кубического льда в гексагональный $I_c \rightarrow I_h$. После отжига при 140К содержание фазы I_h составляет уже $\sim 22\%$, а кубического льда I_c — более 28 % (рис.2). Количество аморфной фракции значительно уменьшается, хотя она не исчезает полностью. При этом в ходе выдержки при $T = 135$ К в ней происходят более сложные процессы: количество фазы MDA уменьшается, а вместо гало LDA появляется некоторая подложка ("пьедестал") под линиями кристаллических фаз, связанная с образованием «ограниченной» аморфной фазы (I_{ar}) [10], состоящей из очень мелких (<5 нм) кристаллитов с небольшим количеством аморфной матрицы между ними.

Дальнейшее повышение температуры продолжает процесс кристаллизации. На спектрах NPA образцов после отжига при 150 и 160 К линии кристаллических фаз располагаются на еще заметном «пьедестале», что свидетельствует о существенной

неупорядоченной части структуры, что, по-видимому, соответствует дефектам упаковки. Почти весь кубический лед переходит в гексагональный только при температурах выше 200 К. Отжиг при 230 К завершает превращение $I_c \rightarrow I_h$ и приводит к исчезновению (в пределах погрешности эксперимента) неупорядоченной компоненты.

Можно предположить, что процессы кристаллизации протекают в двух аморфных фазах по-разному: LDA кристаллизуется при температуре близкой к 135 К через образование «ограниченной» фазы I_{ag} , а кристаллизация MDA происходит в большом температурном интервале, причем без предварительного превращения $MDA \rightarrow LDA$. Такая особенность была отмечена в работе [8], где указывалось, что MDA фаза не переходит в LDA фазу в отличие от аморфного льда высокой плотности HDA, в котором наблюдается переход $HDA \rightarrow LDA$.

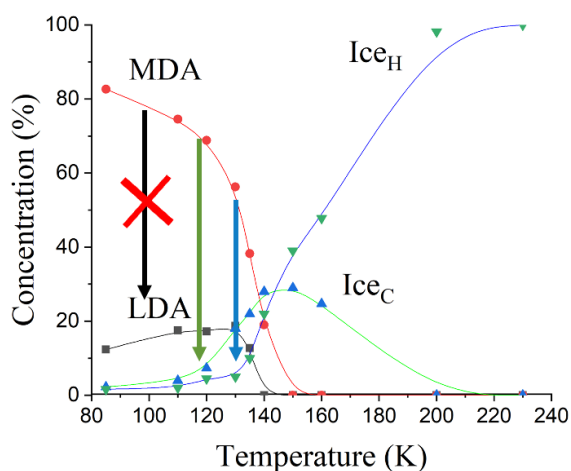


Рис. 2. Изменение концентрации аморфных фаз *LDA* и *MDA* в процессе формирования кристаллитов *I_c* и *I_h* фаз.

Таким образом, в полученной нами наноразмерной *NPA* фазе мы не наблюдали превращения в аморфный лед низкой плотности *LDA*, только довольно сложный многоступенчатый процесс кристаллизации. Это косвенно подтверждает тот факт, что в продукте распада водно-гелиевого геля преобладает аморфная фаза средней плотности *MDA*.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наноразмерный (~30–60 нм) порошок аморфного льда (*NPA*) получали методом разложения водно-гелиевого геля. Рентгеновские исследования, проведенные при азотных температурах, показали, что эти образцы представляют собой смесь аморфной фазы (~95% по объему) и небольшого количества кристаллических фаз (~5%), которые, вероятно, образовались при переносе образца в низкотемпературную камеру дифрактометра.

В рамках двухаморфного описания было показано, что образец *NPA* состоит из смеси аморфных водных льдов низкой и средней плотности (*LDA* и *MDA*) в примерном соотношении $MDA/LDA \approx 7:1$. Можно предположить, что используемый метод получения образцов через примесь-гелиевый гель позволяет закалить структурное состояние воды в аморфное состояние.

Нагрев льда *NPA* приводит к уменьшению количества аморфной *MDA* фазы и росту кристаллов сначала кубической *I_c*, затем гексагональной *I_h* фаз льда, в то время как

количество LDA составляющей практически не меняется – это подтверждает ранее наблюдавшиеся результаты по свойствам MDA фазы [8]. Образование кристаллических фаз происходит через формирование промежуточного аморфно-нанокристаллического состояния, называемого в литературе «ограниченной» фазой (Iar). Окончательно кубический лед переходит в гексагональный только при температуре выше 200 К.

Работа поддержана хоздоговором №1377-23.

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Efimov, L. Mezhev-Deglin. Patent N 2399581 (2010)
2. В.Б. Ефимов, Л.П. Межев-Деглин. Приготовление ледяных нанопорошков в сверхтекучем гелии. «Вакуумная наука и техника», Материалы XXIII Научно-технической конференции, под редакцией С.Б.Нестерова, М. НОВЕЛЛА, с 39-41 (2016)
3. В.Б. Ефимов, Л.П. Межев-Деглин, О.Г. Рыбченко. SANS и X-ray исследования структурных переходов в образцах примесь-гелиевых гелей, ФНТ, 46, 2, 155-163 (2020)
4. E.F. Burton, W.F. Oliver. Proc. R. Soc. Lond. A 153, 166 (1935)
5. G.P. Johari, A. Hallbrucker, E. Mayer. Science 273, 90 (1996).
6. A. Hallbrucker, E. Mayer, G.P. Johari. J. Chem. Phys. 93, 4986 (1989)
7. E. Whalley. J. Less-Common Met. 140, 361 (1988)
8. Alexander Rosu-Finsen, Michael B. Davies, Alfred Amon, Han Wu, Andrea Sella, Angelos Michaelides, Christoph G. Salzmann. Science 379, 474 (2023)
9. В.В. Синицын, О.Г. Рыбченко, В.Б. Ефимов, А.А. Вирюс, Аморфный лед средней плотности, полученный разложением водно-гелиевого геля. ФТТ, 65, 8, 1307–1313 (2023)
10. P. Jenniskens, D.F. Blake, *Science*, 265, 753 (1994)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Ефимов Виктор Борисович – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник (ORCID: 0000-0002-9195-2458). Институт физики твердого тела, г. Черноголовка Московской обл. e-mail: efimov@issp.ac.ru

Рыбченко Оксана Геннадьевна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник (ORCID: 0000-0002-6802-0337). Институт физики твердого тела, г. Черноголовка Московской обл. e-mail: orybch@issp.ac.ru

Синицын Виталий Витальевич – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник (ORCID:0000-0002-2077-2687). Институт физики твердого тела, г. Черноголовка Московской обл. e-mail: sinitsyn@issp.ac.ru