

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ МЕТАСТАБИЛЬНОГО ЛЬДА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ VIII

А.М.Балагуров, О.И.Баркалов, А.И.Колесников, Г.М.Миронова,
Е.Г.Понятовский, В.В.Синицын, В.К.Федотов

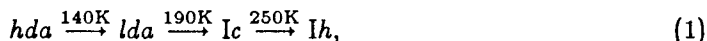
Институт физики твердого тела АН СССР

Поступила в редакцию 30 октября 1990 г.

После переработки 29 ноября 1990 г.

Дифракцией нейтронов в реальном масштабе времени исследованы превращения закаленной фазы льда высокого давления при его нагреве от 94 до 290 К. Установлена следующая последовательность переходов: лед VIII, аморфные фазы с высокой и низкой плотностями, кубический и гексагональный лед. Образование аморфного льда высокой плотности из фазы VIII обнаружено впервые.

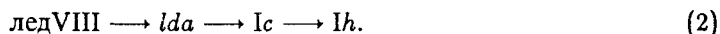
В работах ^{1,2} было показано, что, помимо кристаллических модификаций, во льде реализуются две аморфные фазы: с низкой и высокой плотностями, которые в дальнейшем будем обозначать *lda* и *hda* (от англ. "high and low density amorphous phases"), соответственно. Для получения льда *hda* гексагональный лед *Ih* охлаждали до температуры жидкого азота и затем сжимали до давления ~ 1 ГПа. После снятия давления во льде наблюдалась следующая последовательность превращений при нагреве ³:



где *Ic* - кубическая фаза льда.

Если лед *hda* подвергнуть дальнейшему сжатию, то он при давлении ~ 4 ГПа переходит в VII или VIII фазы ⁴ в зависимости от температуры, при которой происходит сжатие.

Недавно была найдена другая возможность получения аморфного льда, а именно, из закаленной фазы высокого давления VIII ⁵. При нагреве наблюдались переходы:



Авторы работы ⁵ предположили, что аморфный лед низкой плотности образуется из аморфного льда высокой плотности, однако обнаружить *hda* экспериментально им не удалось. Предполагается, согласно калориметрическим исследованиям ⁶, что лед *hda* должен существовать, по-видимому, в области температур 127 - 136 К.

В данной работе методом нейтронографии в реальном масштабе времени ⁷ проведены исследования превращений метастабильного льда высокого давления при его нагреве с целью обнаружения перехода лед VIII \rightarrow *hda*.

Образец (99% D₂O) весом 0,3 г при комнатной температуре сдавливали в камере типа "профилированная наковальня - чечевица" ⁸ до давления $2,6 \pm 0,3$ ГПа и выдерживали при этих условиях 1 час для установления равновесия. После этого камеру охлаждали жидким азотом до ~ 100 К и при этой температуре давление снижали до атмосферного. Все последующие процедуры с образцом до начала измерений проводили при температуре жидкого азота.

Эксперимент по дифракции нейтронов был проведен на дифрактометре по времени пролета ДН-2 на реакторе ИБР-2 (г. Дубна) ⁹. Регистрация нейтронов

проводилась детекторами, установленными на углах $2\theta \approx 90^\circ$ и 150° . Образец в тefлоновой ампуле помещали в гелиевый криостат с алюминиевыми окнами. Скорость нагрева образца составляла ~ 1 град/мин, диапазон температур 94 - 290 К, время экспозиции одной нейтронограммы 5 минут.

На рис. 1 приведена последовательность дифракционных спектров, измеренных в процессе нагрева закаленной фазы льда высокого давления. Отдельные характерные нейтронограммы дополнительно показаны на рис.2. Из данных эксперимента следует, что исходная фаза лед VIII сохранялась до температуры 130 К. В интервале 130 - 135 К в течение 5 минут дифракционная картина резко изменилась: узкие пики, соответствующие кристаллической фазе льда, исчезли, и появились два широких пика с максимумами при $d_1 \approx 3,65 \text{ \AA}$ и $d_2 \approx 3,00 \text{ \AA}$. Положение этих пиков соответствует переданным импульсам $Q_1 = 1,72 \text{ \AA}^{-1}$ и $Q_2 = 2,09 \text{ \AA}^{-1}$. На рис.3 показаны две последовательные нейтронограммы, измеренные непосредственно перед переходом (лед VIII) и сразу после него. Пик с большим d

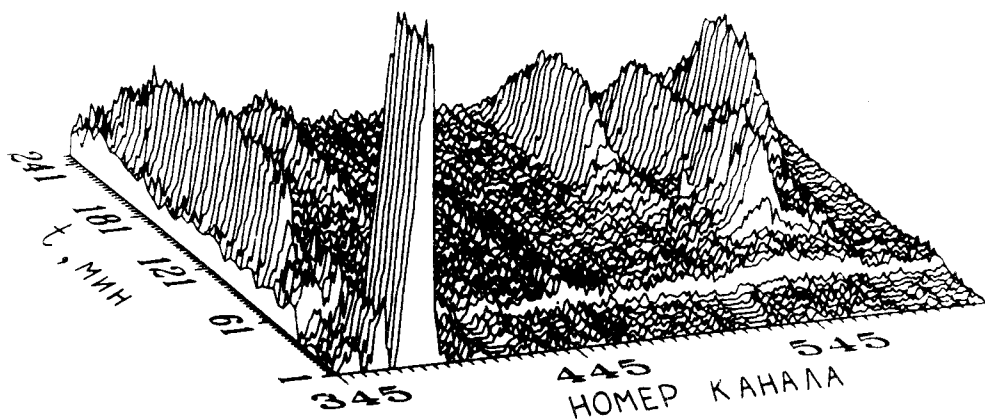


Рис. 1. Нейтронограммы льда в интервале температур 94 - 290 К. Нагрев происходил с $\Delta T/\Delta t \approx 1$ град/мин, $T = 94$ К соответствует началу отсчета времени

имеет особенность в области $Q = 1,63 \text{ \AA}^{-1}$. Указанные значения практически совпадают с величинами $Q = 1,63 \text{ \AA}^{-1}$ и $2,10 \text{ \AA}^{-1}$, наблюдавшимися в ³ для аморфных фаз льда низкой и высокой плотности, а $Q = 1,71 \text{ \AA}^{-1}$ соответствует отражению (111) для кубической фазы льда Ic ¹⁰. Второй пик от обеих аморфных фаз расположен в области $Q = 3,05 \text{ \AA}^{-1}$, и его точное определение затруднено в связи с тем, что в этой же области находятся дифракционные пики от Al. Следует заметить, что дифракционная картина от hda имеет сложный характер, а именно, на фоне широкого пика, характерного для аморфных веществ, виден небольшой узкий пик, положение которого ($d \approx 3 \text{ \AA}$) не соответствует известным структурам льда. Следовательно, вторая нейтронограмма на рис.3 соответствует сосуществующим hda , ida и мелкокристаллической кубической Ic фазам льда. Возможно также присутствие новой неизвестной кристаллической фазы льда со структурой, в которой координационные сферы соответствуют льду высокой плотности.

Смесь фаз сохраняется до $\sim 150 \div 160$ К, затем при $T = 160$ К происходит переход в кубическую фазу Ic. Факт сосуществования аморфного льда двух плотностей с независимыми от температуры позициями для Q_1 и Q_2 в нашем

эксперименте говорит о том, что переход $hda \rightarrow lda$, если он имеет место, является переходом первого рода, а не просто релаксационным процессом. Таким образом, мы подтверждаем правильность предположения о характере перехода между разными модификациями аморфного льда, как о переходе первого рода, высказанное впервые E. Whalley в дискуссии по работе ¹¹.

При дальнейшем повышении температуры кубическая фаза I_c постепенно трансформируется в I_h . Интересно отметить факт более быстрого образования пика (100) I_h , по сравнению с (101) и (102) (рис.2). Аналогичный эффект наблюдался в работе ¹² при переходе льда $I_c \rightarrow I_h$ в аморфной матрице электролита $LiCl \cdot 10D_2O$. Эти явления можно понять, если учесть, что переход ГЦК

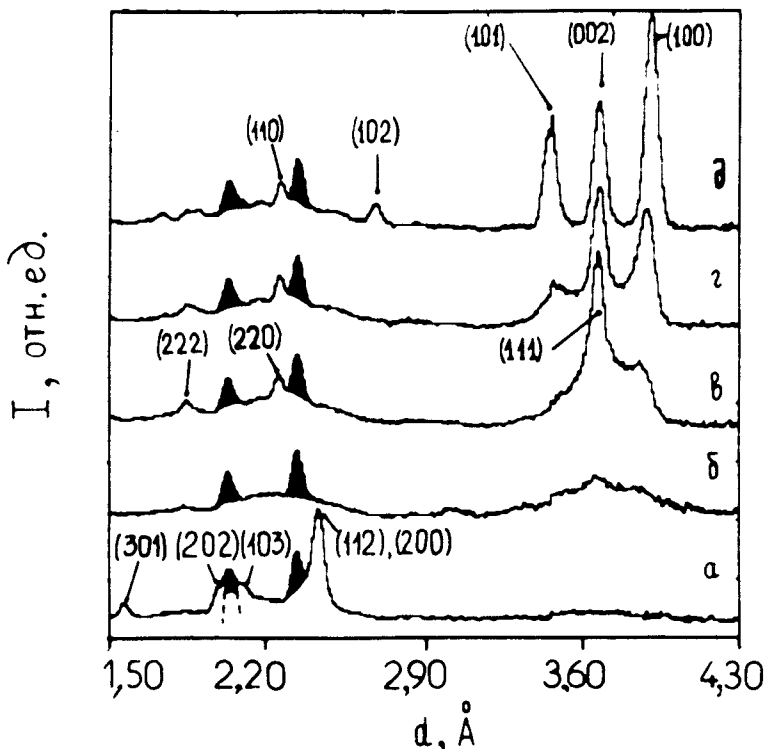


Рис. 2. Нейтронограммы различных фаз льда: а - лед высокого давления VIII ($T \approx 94 \div 130$ К); б - аморфные льды hda и lda ($T \approx 130 \div 150$ К); в - кубический лед I_c ($T \approx 160$ К) с примесью промежуточной фазы (см. г); г - переходная область $I_c \rightarrow I_h$ ("метастабильная гексагональная фаза", $T = 90$ К); д - гексагональный лед I_h ($T \geq 230$ К). Выделены дифракционные пики от Al стенок криостата

→ ГПУ связан с изменением упорядочения плотноупакованных плоскостей (111) кубической фазы. Таким образом в интервале температур 170 - 210 К мы наблюдали существование метастабильной "гексагональной фазы" льда, в которой плоскости с гексагональной плотной упаковкой молекул D_2O расположены эквидистантно вдоль оси c , $d = d_{002}(I_h) = d_{111}(I_c)$. Упорядочение же между гексагональными плоскостями нарушено и изменяется непрерывно от упаковки типа ABCABC (I_c) к АВАВАВ (I_h). Окончательно лед I_h образуется при 235 К.

Следует отметить, что в ¹³ при исследовании тепловых эффектов во льде при переходах последовательности (1) перед началом превращения $I_c \rightarrow I_h$ наблюдалось хорошо выраженное плечо на кривой тепловыделения, которое простиралось примерно от 190 до 220 К. Авторы ¹³ связывают происхождение этого плеча с началом роста I_h из I_c . В свете же полученных нами результатов это явление можно объяснить упорядочением между слоями плотной упаковки

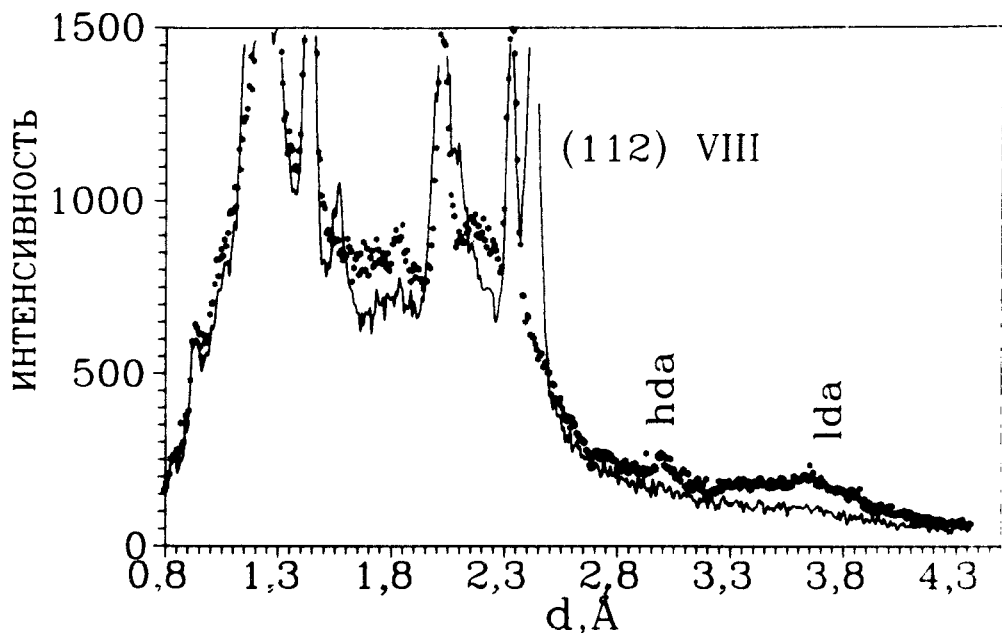


Рис. 3. Две последовательные нейтронограммы, измеренные при переходе льда VIII (непрерывная кривая) в аморфные фазы льда (точки). Сохранившиеся узкие пики соответствуют рефлексам от Al стенок криостата

”метастабильной гексагональной фазы”.

Таким образом, проведенные эксперименты позволили впервые наблюдать переход льда VIII в аморфный лед *hda*, кроме того, обнаружены сосуществование аморфных фаз двух плотностей *hda* и *lda* и сложный характер перехода $I_c \rightarrow I_h$.

Литература

1. *Mishima O., Calvert L.D., Whalley E.* Nature, 1984, 310, 393.
2. *Mishima O., Calvert L.D., Whalley E.* Nature, 1985, 314, 76.
3. *Bosio L., Johari G.P., Teixeira J.* Phys. Rev. Lett., 1986, 56, 460.
4. *Hemley R.J., Chen L.C., Mao H.K.* Nature, 1989, 338, 638.
5. *Klug D.D., Handa Y.P., Tse J.S., Whalley E.* J. Chem. Phys., 1989, 90, 2390.
6. *Handa Y.P., Klug D.D., Whalley E.* Can. J. Chem., 1988, 66, 919.
7. *Балагуров А.М., Злоказов В.Б., Миронова Г.М. и др.* Сообщение ОИЯИ, 1989, P3-89-601, Дубна.
8. *Врещагин Л.Ф., Бакуль В.М., Семерчан А.И. и др.* Патент США, 1973, N 3746484.
9. *Балагуров А.М. и др.* ОИЯИ, 1984, 3-84-291, Дубна.
10. *Kuhs W.F., Bliss D.V., Finney J.L.* J. Physique, 1987, 48, C1-631.
11. *Whalley E., Mishima O., Handa Y.P., Klug D.D.* Annals of the New York Academy of Sciences, 1986, 484, 81.
12. *Elarby-Aouizerat A., Jal J.-F., Dupuy J., Schüldberg H., Chieux P.* J. Physique, 1987, 48, C1-465.
13. *Handa Y.P., Mishima O., Whalley E.* J. Chem. Phys., 1986, 84(5), 2766.