

Ультразвуковое исследование твердофазной аморфизации и полиаморфизма в твердом растворе $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ (1:1)

Е. Л. Громницкая⁺¹⁾, А. Г. Ляпин^{+*}, О. В. Стальгорова⁺, И. В. Данилов^{+*}, В. В. Бражкин^{+*}

⁺Институт физики высоких давлений им. Верещагина РАН, 142190 Троицк, Россия

^{*}Московский физико-технический институт, 141700 Долгопрудный, Россия

Поступила в редакцию 7 ноября 2012 г.

Исследованы упругие модули и объем изотопически смешанного льда (твердого раствора) $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ (1:1) при твердофазной аморфизации обычного льда $1h$ под давлением при температуре 77 К и при переходе из аморфного льда высокой плотности в аморфный лед низкой плотности с дальнейшей последовательной кристаллизацией в кубический ($1c$) и гексагональный ($1h$) лед при изобарическом (0.05 ГПа) отогреве. Сравнение полученных результатов с данными для чистых льдов H_2O и D_2O показало, что при изотопическом замещении водорода в цепочке H_2O , $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ (1:1) и D_2O наблюдаемые концентрационные (по изотопическому составу) зависимости упругих модулей и их производных для разных фаз льда могут быть как монотонными, так и существенно немонотонными.

Водородные связи играют ключевую роль в структурном поведении воды и льдов под давлением и являются основной причиной многообразия кристаллических фаз льда H_2O и его изотопического аналога D_2O (более 12 модификаций). При температуре, при которой диффузионные процессы существенно заморожены, т.е. ниже температуры кристаллизации аморфного льда ($T < 150$ К), наблюдается такое необычное явление, как твердофазная аморфизация (ТФА), превращение гексагонального льда $1h$ в аморфный лед высокой плотности (hda) [1]. Кроме того, были обнаружены дальнейший переход аморфного льда высокой плотности в аморфный лед низкой плотности (lda), а также взаимные превращения между льдами lda и hda , аналогичные фазовым переходам 1-го рода для кристаллических фаз (полиаморфизм) [2, 3]. Впоследствии в связи с открытием аморфных фаз VHDA (“очень высокой” плотности) и $u-hda$ было выявлено, что природа полиаморфизма льдов является еще более сложной [4–6].

Несмотря на то что изотопические аналоги H_2O и D_2O имеют близкие фазовые диаграммы и аналогичные кристаллические структуры [7], ультразвуковое исследование под давлением этих льдов [8–12] выявило ряд существенных отличий в поведении их упругих свойств при ТФА и переходе между аморфными фазами. Известно также различие упругих констант монокристаллических гексагональных $1h$ -льдов H_2O и D_2O при атмосферном давлении (соответствующие измерения проводились импульсным ультразвуко-

вым методом) [13]. Изотопические различия в атомной динамике кристаллических и аморфных льдов H_2O и D_2O исследовались различными методами, включая инфракрасное поглощение [14], рамановский метод [15, 16] и неупругое рассеяние нейтронов [17–21] (см. также ссылки в цитируемых работах). В большинстве случаев отношение частот соответствующих колебательных мод (как правило, оптических в центре зоны Бриллюэна) в изотопических аналогах оказывается близким к классическому случаю: $\sqrt{2}$ и $\sqrt{20/18}$ для колебаний водорода/дейтерия и молекулы воды целиком соответственно [14–22], обычно с некоторыми поправками, связанными с изотопическим различием ангармонизма и межмодовых взаимодействий. Отметим, что при спектроскопических исследованиях различий в атомной динамике твердых [14, 18, 21] или жидких [22, 23] фаз H_2O и D_2O часто изучаются фазы HDO или другие растворы $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$, в которых атомы H в D_2O или D в H_2O рассматриваются как дефекты, а молекула HOD имеет собственные динамические характеристики. Такой подход расширяет получаемую из экспериментов информацию о взаимодействии различных типов молекул воды. Однако твердые растворы $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ под давлением практически не исследовались, а упругие характеристики изотопически смешанных фаз льда, насколько нам известно, не изучены вовсе. В настоящей работе проведено исследование импульсным ультразвуковым методом упругих свойств (с одновременным прямым измерением объема) твердого раствора $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ (1:1) с равными молярными концентрациями компонент при неравновесных фазовых превращениях под давлением. Нами изучались ТФА

¹⁾e-mail: grom@hppi.troitsk.ru

льда $1h$ в hda -фазу при сжатии до 1.7 ГПа ($T = 77$ К) и индуцируемый ростом температуры ($P = 0.05$ ГПа) каскад фазовых переходов $hda \rightarrow lda \rightarrow 1c \rightarrow 1h$. В целом картина изменения упругих свойств и объема для смешанного льда оказалась аналогичной наблюдавшимся ранее в чистых льдах. Однако количественные характеристики (значения модулей, их производные, давление ТФА и скачок объема при ТФА) показали существенно немонотонную концентрационную зависимость в ряду H_2O , H_2O-D_2O (1:1) и D_2O .

Измерения под давлением проводились на базе низкотемпературного ультразвукового пьезометра. Установка и экспериментальная процедура подробно описаны в [24]. Образцы получали смешиванием тяжелой воды D_2O чистотой 99.96% компании MERCK с дистиллированной H_2O в молярном соотношении 1:1. Смесь выдерживалась в течение двух недель (по оценкам этого достаточно для полного диффузионного перемешивания компонент). Перед экспериментом она вновь перемешивалась миксером и резко охлаждалась при температуре жидкого азота. Образцы в форме цилиндра высотой 8–10 мм и диаметром 18 мм по торцам изолировались от стенки канала матрицы тонкой свинцовой фольгой (0.04 мм) с целью уменьшения трения и помещались в ячейку высокого давления [24]. Ультразвуковые измерения проводились с помощью оригинальной установки на базе системы PXI NI фирмы National Instruments. Для генерации и приема ультразвуковых волн использовались преобразователи (конденсаторы) на основе пьезокерамических пластинок из ниобата лития ($LiNbO_3$) x - и y -срезы с резонансными частотами 5–10 МГц. Точность измерения времени прохождения ультразвукового сигнала составляла ~ 1 нс. Измерение высоты образца проводилось индикаторами часового типа, удаленными из низкотемпературной зоны, с точностью до 0.001 мм. Фазовые превращения детектировались по скачку на экспериментальных зависимостях длины образца и времени пробега ультразвуковой волны.

На рис. 1 представлены барические зависимости адиабатического модуля объемной упругости $B(P)$, модуля сдвига $G(P)$ и относительного объема V/V_0 (рассчитанные из экспериментальных зависимостей ультразвуковых скоростей и длины образца), полученные при сжатии гексагонального $1h$ -льда H_2O-D_2O (1:1) с последующим снижением давления при $T = 77$ К, в сравнении с аналогичными данными для льдов $1h$ H_2O [8–11] и D_2O [12]. Видно, что в целом картина изменения упругих свойств и объема для всех трех льдов качественно близка. Рез-

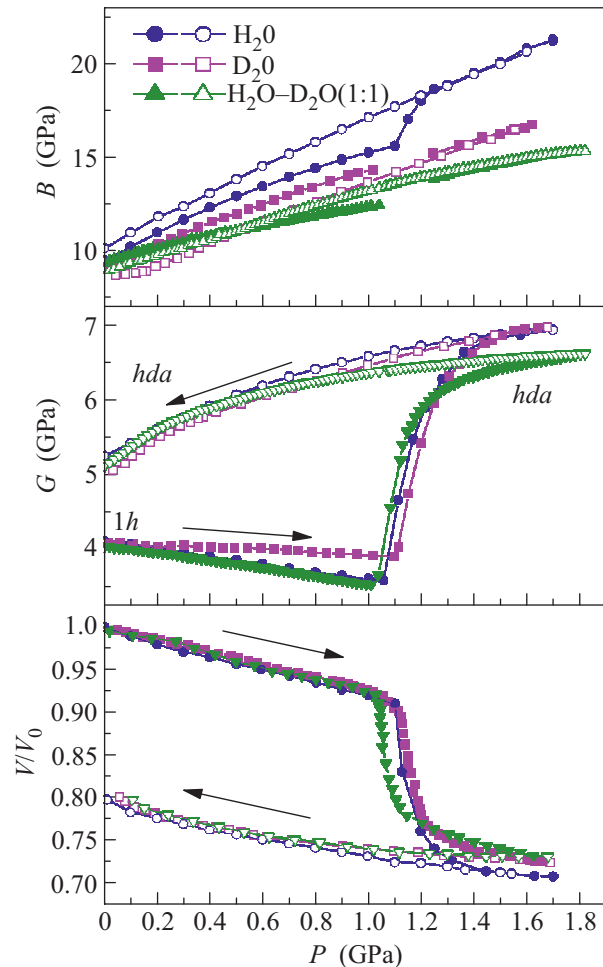


Рис. 1. Зависимости от давления ($T = 77$ К) объемного модуля B , модуля сдвига G и относительного объема V/V_0 при сжатии льда $1h$ и его переходе в hda -фазу (заполненные символы), а также при сбросе давления для hda -фазы (открытые символы) для льдов H_2O-D_2O (1:1) в сравнении с H_2O [8–11] и D_2O [12]

кое изменение свойств при сжатии в области $P \approx 1.1$ ГПа (рис. 1) соответствует ТФА льда $1h$ и переходу в hda -фазу. Общим для всех трех льдов $1h$ является смягчение модуля сдвига перед ТФА. И хотя общее уменьшение модуля G невелико, оно может быть связано со значительным падением отдельных собственных (для тензора упругих констант) сдвиговых модулей (согласно [9, 10] предполагается, что это $(1/2)(c_{11}-c_{12})$). Заметим, что смягчение модуля сдвига для гексагонального льда H_2O было фактически первым экспериментальным подтверждением того, что неустойчивость кристаллической решетки при сжатии играет ключевую роль в механизме ТФА рыхлых структур с координационным числом $Z \leq 6$ [25, 26].

Вместе с тем можно выделить следующие отличия в поведении упругих модулей и особенностей ТФА для льда $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ (1:1) (см. рис. 1): 1) падение модуля G при сжатии льда $1h$ заметно больше, чем для D_2O , и даже несколько больше, чем для H_2O ; 2) переход ТФА начинается на 0.05–0.1 ГПа раньше по давлению; 3) при высоких давлениях ($P > 1$ ГПа) оба модуля, B и G , для hda -фазы оказываются ниже соответствующих значений для льдов H_2O и D_2O (однако при малых давлениях ситуация изменяется, что обсуждается ниже). В частности, значение производной по давлению модуля B гексагональной фазы $1h$ $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ (1:1) составляет 4.1, что меньше, чем для льдов $1h$ H_2O ($dB/dP \approx 6.5$) и D_2O ($dB/dP \approx 4.3$). Скачок относительного объема $V(P)/V_0$ для льда $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ (1:1) при ТФА составляет 16%, что меньше, чем в случае H_2O (20%) и D_2O (18%). Таким образом, можно сделать вывод о существенной немонотонности ряда барических зависимостей упругих модулей при постепенной изотопической замене H_2O на D_2O . При этом более низкие значения упругих модулей под давлением для льда $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ (1:1) могут быть объяснены дополнительным “химическим” разупорядочением в твердых растворах $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$.

Переходы между аморфными фазами с последующей кристаллизацией исследовались в режиме естественного отогрева льда hda от $T = 77$ К при фиксированном давлении ($P = 0.05$ ГПа), близком к атмосферному (дополнительное давление необходимо для обеспечения звукового контакта с образцом в пьезометре). Скорость отогрева составляла ≈ 1 К/мин. Температурные зависимости относительного изменения объема льда $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ (1:1), а также скоростей продольных и поперечных ультразвуковых колебаний представлены на рис. 2. Наблюдаемая картина изменений физических характеристик хорошо соответствует цепочке структурных и фазовых переходов $hda \rightarrow lda \rightarrow 1c \rightarrow 1h$ в полной аналогии с данными отогрева hda -фазы для чистых льдов H_2O и D_2O при низких давлениях [9–12]. Отметим, что идентификация в этих случаях основывалась не только на анализе изменения свойств с ростом температуры, но и на литературных данных по прямым структурным исследованиям. В рассматриваемом случае льда $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ (1:1) температурный интервал можно разбить на следующие участки: 77–130 К – область существования фазы hda , 130–140 К – переход $hda-lda$, 140–148 К – температурный интервал существования фазы lda , 148–156 К – переход lda в кубический лед $1c$, который, по-видимому, постепенно переходит в гексагональный лед $1h$. Переход $hda-lda$ для смешанного льда сопровождается увеличением объема на $\approx 17\%$,

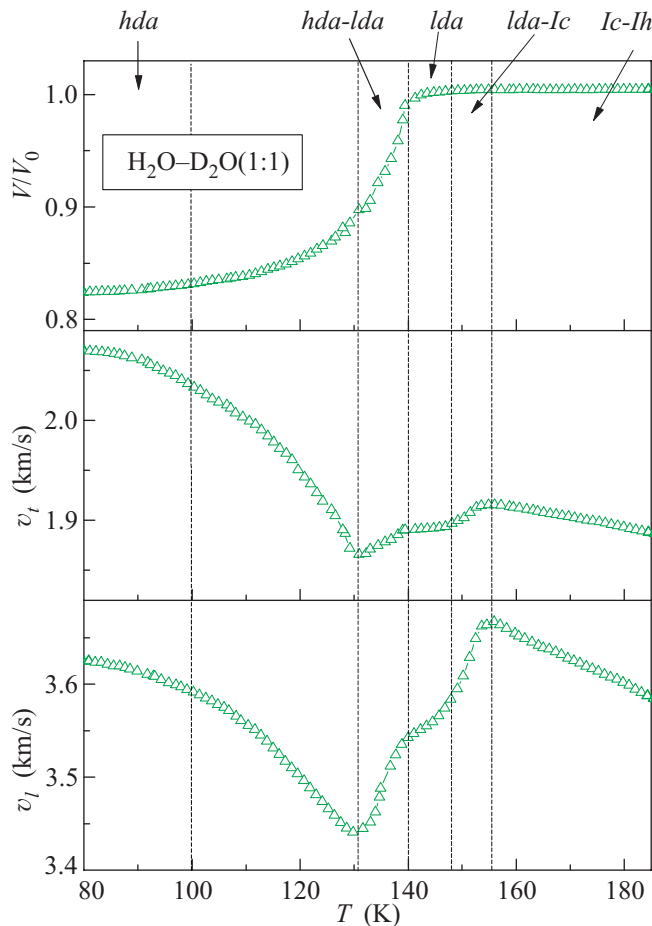


Рис. 2. Зависимости от температуры ($P = 0.05$ ГПа) относительного объема V/V_0 , а также поперечной (v_t) и продольной (v_l) скоростей для цепочки структурных и фазовых переходов $hda \rightarrow lda \rightarrow 1c \rightarrow 1h$, наблюдаемой при отогреве, для льдов $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ (1:1) в сравнении с H_2O [8–11] и D_2O [12]. Вертикальные линии выделяют различные стадии превращений

что меньше, чем для льдов H_2O ($\approx 20\%$) [9–11] и D_2O ($\approx 19\%$) [12].

Начиная с температур 90–100 К, наблюдается более быстрое уменьшение обеих скоростей ультразвуковых колебаний и, следовательно, уменьшение обоих упругих модулей, B и G (рис. 3). Подобное поведение указывает на смягчение аморфной сетки hda перед превращением в lda . При этом для перехода $hda-lda$ в H_2O кинетические измерения методом термодинамики на промежуточных стадиях указанного превращения показали [27], что быстрое смягчение модуля сдвига связано не только с частичным превращением исходной hda -фазы в более мягкую lda -модификацию. Оно также является и свойством самой hda -фазы. Сравнение поведения упругих модулей в цепочке переходов $hda \rightarrow lda \rightarrow 1c \rightarrow 1h$ для

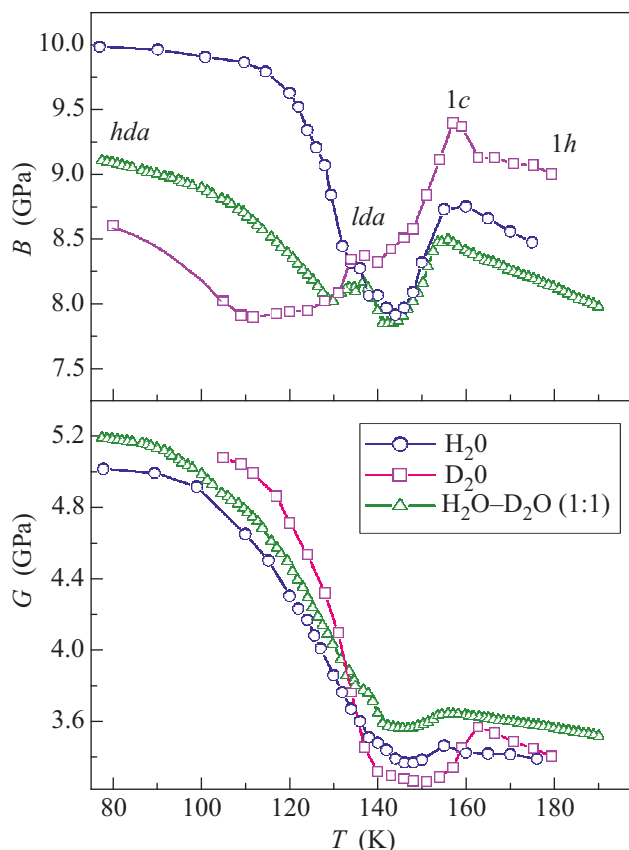


Рис. 3. Зависимости от температуры ($P = 0.05$ ГПа) объемного модуля B и модуля сдвига G для цепочки структурных и фазовых переходов $hda \rightarrow lda \rightarrow 1c \rightarrow 1h$, наблюдаемой при отогреве, для льдов H_2O-D_2O (1:1) в сравнении с H_2O [8–11] и D_2O [12]

всех трех льдов (рис. 3) позволяет вычлени следующие особенности: 1) объемный модуль B hda -льда H_2O-D_2O (1:1) при низких давлениях оказывается промежуточным между соответствующими значениями для чистых льдов, что в корне отличается от ситуации под давлением (см. рис. 1); 2) для lda -льда H_2O-D_2O (1:1) модуль B близок к соответствующей величине для lda -льда H_2O ; 3) в случае кристаллических льдов $1c$ и $1h$ модуль B твердого раствора систематически ниже значений для чистых льдов; 4) поведение модуля сдвига G с изменением температуры для всех трех льдов аналогично, но с некоторыми различиями, которые могут быть связаны с разными причинами, например с различием морфологии кристаллитов формирующихся фаз $1c$ и $1h$ в разных льдах.

Заметный изотопический эффект, наблюдаемый для давлений неравновесных превращений и особенно для величин упругих модулей и их производных, требует отдельного обсуждения. Известно, что изо-

топическое замещение приводит к очевидному и существенному изменению динамики атомов изотопа (особенно в случае H и D, когда отношение масс максимально возможное), а также к соответствующему изменению плотности вещества. Вместе с тем связанный с энергией нулевых колебаний изотопический вклад в термодинамические свойства и в структурные характеристики веществ, как правило, оказывается очень малым и стремится к нулю при высоких температурах [28]. Так, температура плавления D_2O (277 K) лишь на 1.3% выше, чем у H_2O , а температура кипения D_2O (374.55 K) – всего на 0.3%, несмотря на заметную разницу плотности (11%). Аналогично P - и T -параметры для равновесных фазовых переходов между различными модификациями льда для H_2O и D_2O отличаются не более чем на 1–2% [7]. Вместе с тем упругие модули гексагональных $1h$ -льдов H_2O и D_2O отличаются довольно сильно (на 10–20%), причем их различие усиливается с понижением температуры [13]. Особенно существенное усиление изотопического эффекта при понижении температуры наблюдается для разупорядоченных (жидких и аморфных) модификаций H_2O и D_2O . Так, недавно установлено, что влияние изотопического замещения (H на D) на структуру кислородной подрешетки воды является довольно значительным и резко усиливается при понижении температуры [29]. Также установлено и обратное: малые изменения в структурном окружении легких атомов изотопа (H, D) кардинально влияют на его квантовые свойства, в частности на кинетическую энергию [30]. Согласно современным представлениям, сильное влияние изотопного состава на структуру воды связано с эффектами квантового туннелирования, интенсивности которых для ионов H и D заметно отличаются [31–32]. В частности, установлено, что тяжелая вода D_2O представляет собой более структурированную жидкость, чем обычная вода H_2O , и что ион водорода гораздо больше делокализован, чем ион дейтерия [31]. Можно предположить, что существенное различие в упругих характеристиках аморфных льдов H_2O и D_2O также имеет “структурную” природу, связанную с разным вкладом эффектов квантового туннелирования H/D.

Таким образом, соотношения между упругими характеристиками аналогичных фаз в ряду льдов H_2O , H_2O-D_2O (1:1) и D_2O могут быть как монотонными, так и немонотонными. При этом для hda -льдов эти соотношения существенно отличаются при малых и больших давлениях. Влияние различий в квантовом туннельном транспорте H и D и наличие дополнительного “химического” беспорядка в твердых растворах являются основными возмож-

ными причинами такого поведения. Поэтому необходимы их дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ # 10-02-01407 и 11-02-00303, а также программ Президиума РАН.

1. O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, *Nature* **310**, 393 (1984).
2. O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, *Nature* **314**, 76 (1985).
3. O. Mishima, *J. Chem. Phys.* **100**, 5910 (1994).
4. R. J. Nelmes, J. S. LoveDay, T. Strassle et al., *Nature Physics* **2**, 415 (2006).
5. T. Loerting and N. Giovambattista, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, R919 (2006).
6. T. Loerting, V. V. Brazhkin, and T. Morishita, in *Advances in Chemical Physics*, v.143 (ed. by S. A. Rice), Wiley, 2009. p. 29.
7. Е. Ю. Тонков, *Фазовые превращения соединений при высоком давлении*, Справочник, М.: Металлургия, 1988, т.2 [Е. Yu. Tonkov, *High Pressure Phase Transformations*, A Handbook 1–2, Gorgon and Breach, Philadelphia, 1992].
8. Е. Л. Громницкая, О. В. Стальгорова, В. В. Бражкин, *Письма в ЖЭТФ* **62**, 334 (1995).
9. Е. Л. Громницкая, О. В. Стальгорова, В. В. Бражкин, *ЖЭТФ* **112**, 200 (1997).
10. E. L. Gromnitskaya, O. V. Stalgorova, V. V. Brazhkin, and A. G. Lyapin, *Phys. Rev. B* **64**, 094205 (2001).
11. А. Г. Ляпин, О. В. Стальгорова, Е. Л. Громницкая, В. В. Бражкин, *ЖЭТФ* **121**, 335 (2002).
12. Е. Л. Громницкая, О. В. Стальгорова, А. Г. Ляпин и др., *Письма в ЖЭТФ* **78**, 960 (2003).
13. U. Mitzdorf and D. Helmreich, *J. Acoust. Soc. Am.* **49**, 723 (1971).
14. D. F. Hornig, H. F. White, and F. P. Reding, *Spectrochimica Acta* **12**, 338 (1958).
15. P. T. T. Wong and E. Whalley, *J. Chem. Phys.* **64**, 2359 (1976).
16. K. R. Hirsch and W. B. Holzapfel, *J. Chem. Phys.* **84**, 2771 (1986).
17. A. I. Kolesnikov, J.-C. Li, and D. K. Ross, *Phys. Lett. A* **168**, 308 (1992).
18. J.-C. Li and D. K. Ross, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 10823 (1994).
19. J.-C. Li, C. Burnham, and A. I. Kolesnikov, *Phys. Rev. B* **59**, 9088 (1999).
20. A. I. Kolesnikov, J.-C. Li, and S. F. Parker, *Phys. Rev. B* **59**, 3569 (1999).
21. J.-C. Li and A. I. Kolesnikov, *J. Molecular Liquids* **100**, 1 (2002).
22. G. Avila, G. Tejada, and J. M. Fernandez, *J. Molecular Spectroscopy* **220**, 259 (2003).
23. S. A. Corcelli and J. L. Skinner, *J. Phys. Chem.* **109**, 6154 (2005).
24. О. В. Стальгорова, Е. Л. Громницкая, Д. Р. Дмитриев, Ф. Ф. Воронов, *ПТЭ* **39**, 115 (1996).
25. V. V. Brazhkin and A. G. Lyapin, *High Pressure Research* **15**, 9 (1996).
26. A. G. Lyapin and V. V. Brazhkin, *Phys. Rev. B* **54**, 12036 (1996).
27. A. G. Lyapin, V. V. Brazhkin, E. L. Gromnitskaya et al., in *New Kinds of Phase Transitions: Transformations in Disordered Substances* (ed. by V. V. Brazhkin, S. V. Buldyrev, V. N. Ryzhov, and H. E. Stanley), Kluwer, Dordrecht, 2002, p. 449.
28. S. M. Stishov, *Physics-Uspekhi* **44**, 285 (2001).
29. R. T. Hart, C. J. Benmore, J. Neufeind et al., *Phys. Rev. Lett.* **94**, 047801 (2005).
30. A. Giuliani, F. Bruni, M. A. Ricci, and M. A. Adams, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 255502 (2011).
31. A. K. Soper and C. J. Benmore, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 065502 (2008).
32. A. Pietropaolo, R. Senesi, A. Botti et al., *Phys. Rev. Lett.* **100**, 127802 (2008).