

Упругие свойства льда D_2O при твердофазной аморфизации и превращении между аморфными фазами

Е. Л. Громницкая, О. В. Стальгорова, А. Г. Ляпин, В. В. Бражкин, О. Б. Тарутин

Институт физики высоких давлений РАН, 142190 Троицк, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 12 сентября 2003 г.

Ультразвуковым методом исследованы неравновесные превращения фаз льда D_2O , включая твердофазную аморфизацию льда $1h$ ($1h - hda$) и индуцируемую нагреванием цепочку переходов $hda - lda - 1c - 1h$ из аморфного льда высокой плотности в аморфный лед низкой плотности с последующей кристаллизацией льда в кубическую фазу $1c$ и фазовым переходом в обычный гексагональный лед $1h$. Показано, что как и в случае H_2O , предвестником неравновесных превращений является смягчение кристаллической решетки или аморфной сетки. В то же время, обнаруженные заметные изотопические различия в поведении упругих свойств H_2O и D_2O , в частности модификаций $1h$ и hda , указывают на необходимость более детального изучения структурных особенностей этих фаз H_2O и D_2O .

PACS: 62.20.Dc, 62.50.+p, 64.70.Kb

1. Льды H_2O и D_2O можно рассматривать как модельные системы для изучения воздействия давления на вещества с водородными связями. Фазовая диаграмма H_2O , так же как и его изотопического аналога D_2O , интересна тем, что в достижимой области давлений и температур можно наблюдать не менее 12 кристаллических модификаций льда [1–3]. При температурах ниже температуры кристаллизации ($T_{cr} \approx 150$ К) лед дает уникальную возможность исследования неравновесных фазовых превращений в твердом теле, таких как твердофазная аморфизация (ТФА) [4, 5] и превращения между аморфными фазами льда [6, 7]. Во многих случаях при исследовании структуры и природы фазовых превращений фаз воды и модификаций льда изучаются свойства именно D_2O . Нейтронные исследования аморфных фаз льда D_2O методами упругого [8–10] и неупругого [11, 12] рассеяний являются характерным примером.

В настоящее время достигнут значительный прогресс в понимании природы ТФА [5, 13–16] и превращений между аморфными фазами [7, 17–19]. Тем не менее, детальная картина превращений по-прежнему остается до конца неясной. Новая информация о динамике неравновесных превращений и природе метастабильных фаз может быть получена из сравнительного исследования структурных изотопических аналогов, в частности, фаз льда H_2O и D_2O .

Различия термодинамических характеристик модификаций H_2O и D_2O невелики и составляют несколько процентов по величине, а линии равновесия между различными фазами очень близки [1]. Ранее было обнаружено, что давление ТФА D_2O примерно на 0.05 ГПа больше соответствующего давления для

H_2O [22]. В то же время динамические свойства, например, частоты некоторых колебаний, могут значительно отличаться. Например, частоты “внутримолекулярных” (с точностью до внутрикристаллического взаимодействия) рамановских мод для льдов $1h$ H_2O и D_2O различаются на $\approx 35\%$ [20]. Следует также отметить существенное влияние замены изотопов на величину и поведение модуля сдвига в твердом теле [21]. Неравновесные превращения, рассматриваемые в данной работе, определяются как термодинамическими соотношениями между фазами, так и атомной динамикой [13–19], и поэтому роль изотопических эффектов для таких превращений заранее не ясна. Систематические исследования влияния изотопических эффектов на неравновесные превращения, в том числе и для льдов, фактически не проводились.

В настоящей работе проведено ультразвуковое исследование неравновесных превращений льда D_2O под давлением и измерены упругие модули соответствующих фаз D_2O . Были изучены изменения упругих свойств при индуцируемой давлением твердофазной аморфизации гексагональной модификации $1h$ льда D_2O , а также при индуцируемом увеличением температуры превращении между аморфными фазами льда высокой и низкой плотности $hda \rightarrow lda$. Многие выводы, полученные в данной работе для D_2O , совпадают со сделанными ранее для случая H_2O , тем не менее, имеются существенные изотопические различия в поведении H_2O и D_2O , что делает крайне актуальным более детальное сравнение структур соответствующих фаз H_2O и D_2O , особенно под давлением.

2. Ультразвуковые исследования льда D_2O проводились в диапазоне давлений 0–1.7 ГПа при температурах от точки кипения жидкого азота до 180 К. Методика исследований была близка к использованной нами ранее для исследования льдов H_2O [5, 7, 16, 18]. Поликристаллические образцы (диаметр 16 мм, высота 8 мм) изготавливались путем быстрого охлаждения в жидком азоте тяжелой воды. В качестве пьезодатчиков использовались кварцевые пластины x - и y -срезы с несущей частотой 5 МГц. В ходе экспериментов определялись барические либо температурные зависимости скоростей распространения продольных (V_l), а также поперечных (V_t) ультразвуковых волн.

3. Явление ТФА $1h \rightarrow hda$ при $T = 78$ К в D_2O наблюдалось по резкому изменению времени пробега ультразвуковых волн, а также длины образца в интервале давлений 1.14–1.51 ГПа. Экспериментальные зависимости относительного объема и скоростей распространения ультразвука от давления представлены на рис.1. Скачок плотности при ТФА составил $\approx 18\%$, что меньше изменения плотности при ТФА в H_2O ($\approx 20\%$). Интересно отметить, что несмотря на значительное изменение объема образца и времени пробега продольного ультразвукового сигнала, ТФА практически не регистрируется по скорости продольной волны, в отличие от H_2O , где четко фиксировалась нерегулярность в изменении $V_l(T)$ [5, 16, 18]. Перед ТФА в гексагональной фазе льда $1h$ D_2O происходит почти линейное уменьшение скорости сдвиговых волн.

На рис.2 представлены рассчитанные изменения адиабатического модуля объемной упругости B_s и модуля сдвига G при переходе $1h \rightarrow hda$ в D_2O . Как и в случае с H_2O , характер изменения сдвиговой упругости свидетельствует о развитии неустойчивости кристаллической структуры льда $1h$ перед ТФА в D_2O . В то же время отрицательные производные V_t (рис.1) и G (рис.2) по давлению для фазы $1h$ D_2O существенно меньше соответствующих величин для случая $1h$ H_2O [5, 16, 18].

Для изучения превращения между аморфными фазами льда D_2O измерялись температурные зависимости скоростей продольных и поперечных ультразвуковых волн в режиме естественного отогрева льда hda от $T = 78$ К при фиксированном давлении $P = 0.05$ ГПа. Экспериментальные результаты представлены на рис.3. Фазовому превращению $hda \rightarrow lda$ предшествует уменьшение обеих скоростей, свидетельствующее о смягчении аморфной сетки hda . Переход $hda \rightarrow lda$ сопровождается резким изменением объема, причем величина скачка в слу-

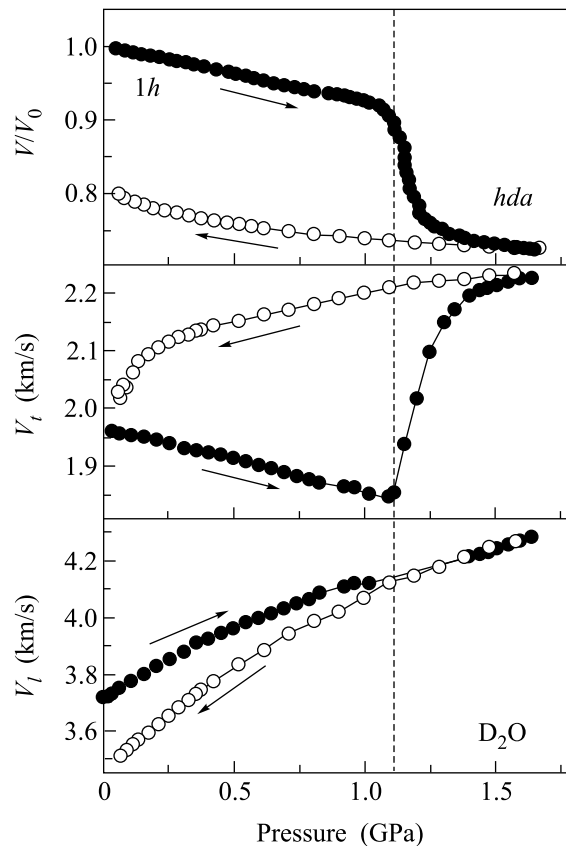


Рис.1. Экспериментальные зависимости изменения относительного объема и скоростей поперечных и продольных ультразвуковых волн при вызванной давлением ТФА льда $1h$ D_2O при температуре 78 К. Стрелками показано направление изменения давления. Вертикальный пунктир соответствует началу ТФА

чае D_2O ($\approx 18\%$) опять же несколько меньше, чем для H_2O [16, 18]. Отметим, что плотности фаз lda , $1c$ и $1h$ практически идентичны, тогда как особенности в зависимостях $V_l(T)$ и $V_t(T)$ в интервале 100–180 К свидетельствуют о последовательности переходов $hda \rightarrow lda \rightarrow 1c \rightarrow 1h$ (рис.3). Мы полагаем, что аналогично H_2O [18], температурный интервал в случае D_2O можно разбить на следующие участки: от 78 К до 130 К – область существования фазы hda , 130–140 К – переход $hda \rightarrow lda$, 140–148 К – температурный интервал существования фазы lda и 148–160 К – переход из lda в кубический лед $1c$, который затем переходит в гексагональную модификацию $1h$.

Рассчитанные значения упругих модулей для данной цепочки превращений представлены на рис.4. Как и в случае H_2O [18], смягчение G является предвестником перехода $hda \rightarrow lda$. Дальнейшее понижение G на позднем этапе является уже следствием этого перехода. Однако в случае D_2O (рис.4) не на-

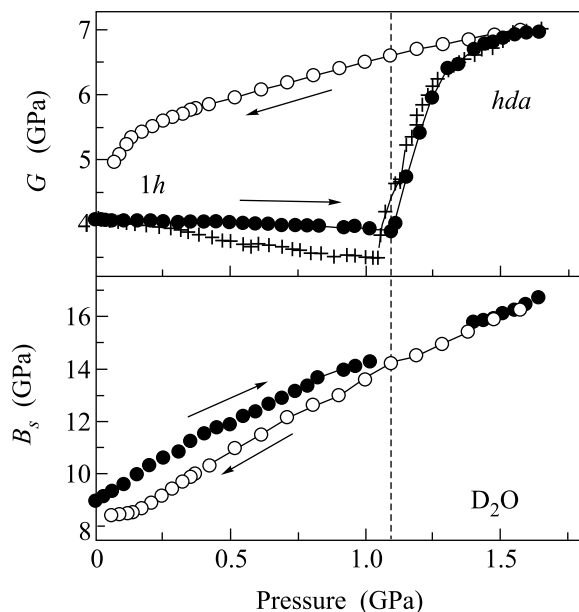


Рис. 2. Рассчитанные зависимости модуля сдвига и объемного модуля при ТФА льда $1h$ D_2O . Крестиками показана для сравнения зависимость G при ТФА льда $1h$ H_2O . Остальные обозначения те же, что и на рис. 1

блюдается смягчение объемного модуля связанного с переходом $hda \rightarrow lda$ в отличие от H_2O , где B_s уменьшается по величине примерно от 10 до 8.5 ГПа в интервале 78–130 К.

4. Таким образом, полученные данные указывают, что так же, как и в случае H_2O , упругое смягчение структуры (кристаллической решетки $1h$ или аморфной сетки hda) является предвестником обсуждаемых неравновесных превращений, полностью подтверждая сделанные ранее более общие выводы о природе и механизмах подобных превращений [13–19]. Тем не менее, в поведении H_2O и D_2O имеются существенные различия. Рассмотрим их более подробно.

Для понимания причин, по которым абсолютная величина отрицательной барической производной G для D_2O заметно меньше, чем для H_2O , требуется, очевидно, знание всего тензора упругих констант льда $1h$ и барических производных его компонент. К сожалению, подобная информация имеется только для H_2O при $T = 238$ К [23, 24]. Тем не менее, можно предполагать, что смягчение и неустойчивость решетки $1h$ D_2O определяется той же сдвиговой константой, что и для H_2O , то есть величиной $\mu_1 = 1/2(c_{11} - c_{12})$ (см. детали в [16, 18]). С микроскопической точки зрения различия в поведении упругих свойств фазы $1h$ H_2O и D_2O могут быть связаны с более высокой степенью упорядоченности льда

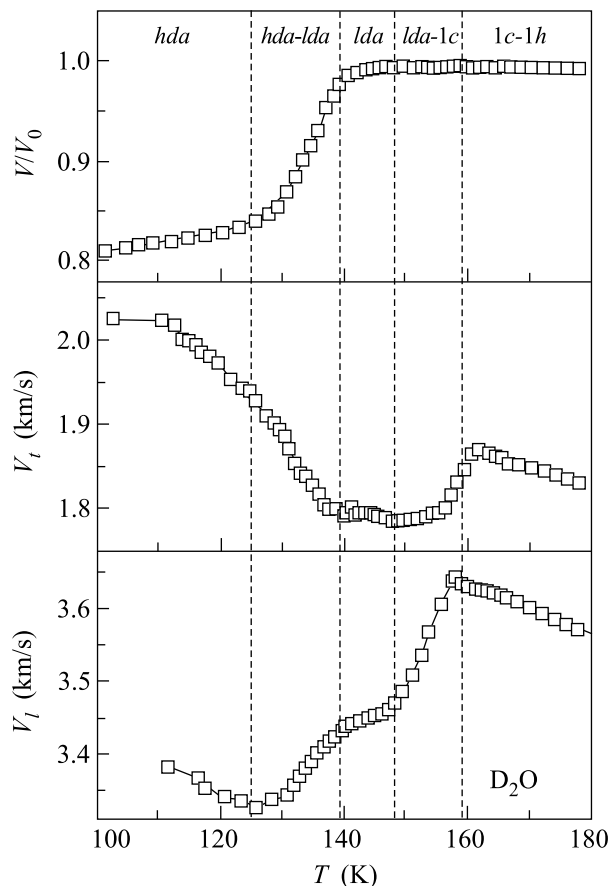


Рис. 3. Экспериментальные зависимости относительного объема и скоростей поперечных и продольных ультразвуковых волн при нагревании льда hda D_2O под давлением 0.05 ГПа. Различные стадии структурных превращений отмечены вертикальными пунктирами

$1h$ D_2O [25], что выражается, в частности, в меньших среднеквадратичных смещениях атомов в решетке $1h$ D_2O .

Изотопический сдвиг давления ТФА льда D_2O в сторону больших значений давления (см. также [22]) может быть интерпретирован в рамках модели динамической неустойчивости решетки как движущего механизма ТФА [13, 14], если предположить, что критерий неустойчивости для мягкой моды аналогичен критерию Линдемана для плавления. Амплитуда колебаний обратно пропорциональна эффективной массе. В случае D_2O как внутримолекулярные, так и межмолекулярные колебания связаны с меньшими среднеквадратичными смещениями атомов, что позволяет качественно и количественно объяснить изотопический эффект при аморфизации льда.

Другой интригующей особенностью ТФА в D_2O является слабое уменьшение B_s при аморфизации в отличие от H_2O , где B_s увеличивается в соответствии

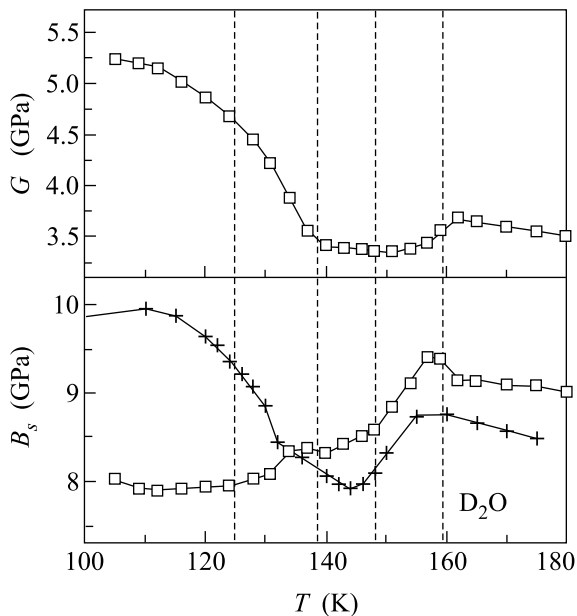


Рис.4. Рассчитанные зависимости модуля сдвига и объемного модуля при нагревании льда *hda* D_2O . Отмеченные вертикальными пунктирами стадии структурных превращений соответствуют рис.3. Крестиками показана для сравнения зависимость B_s при нагревании льда *hda* H_2O

с тем, что переход происходит в более плотную фазу. Для аморфной фазы *hda* D_2O модуль B_s при всех давлениях ниже по величине соответствующих значений для льда *1h* (рис.2), тогда как в случае H_2O это соотношение противоположно [16,18]. Более того, результаты исследования цепочки превращений *hda* \rightarrow *lda* \rightarrow *1c* \rightarrow *1h* показывают, что объемный модуль *hda* фазы D_2O меньше соответствующих значений для всех “тетраэдрических”, то есть *lda*, *1c* и *1h*, фаз D_2O . (Здесь под тетраэдрическими мы будем подразумевать те фазы, у которых атомы кислорода окружены тетраэдрами из соседних атомов O, которые близки к правильным.) В то же время для H_2O величина B_s фазы *hda* несколько выше соответствующих значений для всех трех упомянутых “тетраэдрических” фаз [16,18], что достаточно естественно, так как плотность *hda* льда заметно выше плотности этих фаз. Заметим, что соотношение для объемных модулей тетраэдрических фаз одинаково для H_2O [16,18] и D_2O (рис.4) $B_{lda} < B_{1h} < B_{1c}$, и, по-видимому, связано с уменьшением степени беспорядка тетраэдрической упаковки атомов кислорода.

Количественное и качественное различия в величине B_s для *hda* фаз H_2O и D_2O , по-видимому, следует связывать с различием в поведении 1-й и 2-й координационных сфер под давлением. Недавние нейт-

ронные исследования льда *hda* D_2O под давлением показали [10], что воздействие давления на *hda* фазу D_2O приводит к сильному сжатию 2-й координационной сферы кислорода (1-я практически не сжимается), причем под давлением около 2 ГПа 2-я сфера приближается непосредственно к 1-й. При этом 1-я и 2-я сферы не связаны водородными связями [9,10]. Фактически с давлением происходит взаимопроникновение различных частей аморфной сетки из связанных водородными связями атомов кислорода [10], например, по аналогии с клатратной структурой льда VI (см. в этой связи [12]). Насколько нам известно, аналогичные данные для *hda* фазы H_2O отсутствуют, в то время как динамика взаимопроникновения 1-й и 2-й сфер кислорода в этом случае может отличаться. Действительно, динамика движения атомов H и D в аналогичных фазах льда существенно различается и с классической, и с квантовой точек зрения.

Квантовые расчеты для фаз *hda* H_2O и D_2O [26] показали значительно более высокую степень квантовой (туннельной) делокализации атомов H. Меньшая подвижность молекул D_2O , в том числе и в классическом смысле, проявляется в более медленной кинетике переориентации молекул в процессах структурного упорядочения [27] или в более протяженном по давлению интервале смягчения оптической моды O–D в сравнении с O–H [28,29]. Таким образом, в случае льда *hda* H_2O могут существовать дополнительные механизмы релаксации более мягких нанобластей, возникающих при сжатии аморфной сетки, например, за счет переориентации молекул или более быстрой динамики взаимопроникновения 1-й и 2-й координационных сфер, в подсетке кислорода.

Суммируя, необходимо отметить обнаруженные неожиданно большие изотопические эффекты для упругих свойств льдов H_2O и D_2O . Очевидно, что для объяснения этих эффектов необходимо более детальное экспериментальное и теоретическое сравнение структуры, динамических и упругих свойств фаз H_2O и D_2O .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 01-02-16557 и # 02-02-16298) и гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ.

1. Е. Ю. Тонков, *Фазовые превращения соединений при высоком давлении*, Справочник, т. 2, М.: Металлургия, 1988 [E. Yu. Tonkov, *High Pressure Phase transformations*, A Handbook 1-2, Gorgon and Breach, Philadelphia 1992].
2. C. Lobban, J. L. Finney, and W. F. Kuhs, *Nature* **391**, 268 (1998).

3. M. Koza, H. Schober, A. Tölle et al., *Nature* **397**, 660 (1999).
4. O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, *Nature* **310**, 393 (1984).
5. О. В. Стальгорова, Е. Л. Громницкая, В. В. Бражкин, *Письма в ЖЭТФ* **62**, 334 (1997).
6. O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, *Nature* **314**, 76 (1985).
7. О. В. Стальгорова, Е. Л. Громницкая, В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин, *Письма в ЖЭТФ* **69**, 653 (1999).
8. M. A. Floriano, E. Whalley, E. C. Svenson, and V. S. Sears, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 3062 (1986).
9. J. L. Finney, A. Hallbrucker, I. Kohl et al., *Phys. Rev. Lett.* **88**, 225503 (2002).
10. S. Klotz, G. Hamel, J. S. Loveday et al., *Phys. Rev. Lett.* **89**, 285502 (2002).
11. H. Schober, M. Koza, A. Tölle et al., *Physica* **B241-243**, 897 (1998).
12. A. I. Kolesnikov, J. Li, S. F. Parker et al., *Phys. Rev.* **B59**, 3569 (1999).
13. V. V. Brazhkin and A. G. Lyapin, *High Press. Res.* **15**, 9 (1996).
14. A. G. Lyapin and V. V. Brazhkin, *Phys. Rev.* **B54**, 12036 (1996).
15. V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, O. V. Stalgorova et al., *J. Non-Cryst. Sol.* **212**, 49 (1997).
16. А. Г. Ляпин, О. В. Стальгорова, Е. Л. Громницкая, В. В. Бражкин, *ЖЭТФ* **121**, 335 (2002).
17. O. Mishima and H. E. Stanley, *Nature* **396**, 329 (1998).
18. E. L. Gromnitskaya, O. V. Stal'gorova, V. V. Brazhkin, and A. G. Lyapin, *Phys. Rev.* **B64**, 94205 (2001).
19. A. G. Lyapin, V. V. Brazhkin, E. L. Gromnitskaya et al., in *New Kinds of Phase Transitions: Transformations in Disordered Substances*, Eds. V. V. Brazhkin et al., Kluwer, Dordrecht, 2002, p. 449.
20. T. C. Sivakumar, S. A. Rice, and M. G. Sceats, *J. Chem. Phys.* **69**, 3468 (1978).
21. Е. Л. Громницкая, О. В. Стальгорова, С. М. Стишов, *Письма в ЖЭТФ* **69**, 36 (1999).
22. M. A. Floriano, Y. P. Handa, D. D. Klug, and E. Whalley, *J. Chem. Phys.* **91**, 7187 (1989).
23. R. E. Gagnon, H. Kiefte, M. J. Clouter, and E. Whalley, *J. Phys. (Paris)* **48**, C1-29 (1987).
24. R. E. Gagnon, H. Kiefte, M. J. Clouter, and E. Whalley, *J. Chem. Phys.* **92**, 1909 (1990).
25. W. F. Kuhs and M. S. Lehmann, *J. Phys. (Paris)* **48**, C1-3 (1987).
26. H. Gai, G. K. Schenter, and B. C. Garrett, *Phys. Rev.* **B54**, 14873 (1996).
27. G. P. Johari and E. Whalley, *J. Chem. Phys.* **70**, 2094 (1979).
28. P. Pruzan, *J. Mol. Structure* **322**, 279 (1993).
29. H. Yamawaki, M. Sakashita, H. Fujihisa, and K. Aoki, *Rev. High Press. Technol.* **7**, 1135 (1998).