

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ОБРАТИМОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ АМОРФНОГО ЛЬДА *l_{da}* – *h_{da}* ПОД ДАВЛЕНИЕМ

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

Институт физики высоких давлений РАН
142092 Троицк, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 16 марта 1999 г.

После переработки 30 марта 1999 г.

Проведено ультразвуковое исследование индуцируемого давлением прямого и обратного превращения между аморфными фазами льда низкой и высокой плотности *l_{da}* – *h_{da}* и определено изменение модуля сдвига. Обнаружено, что обоим превращениям предшествует упругое смягчение аморфной сетки, при этом поведение фазы *l_{da}* аналогично поведению гексагонального льда *1h* перед аморфизацией. В то же время ряд особенностей превращения *l_{da}* – *h_{da}* связан с топологическим разупорядочением аморфных фаз, а кинетика превращения отличается как от обычного поведения при фазовом переходе первого рода, так и от кинетики уплотнения "классических" стекол типа *a-SiO₂* и *a-GeO₂*. Показано, что различие в поведении аморфных фаз *l_{da}* и *h_{da}* под давлением можно связать с особенностями их спектров низкоэнергетических двухуровневых состояний.

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

При различных давлениях *P* и температурах *T* лед может существовать в виде различных (не менее 12) кристаллических модификаций [1, 2]. Помимо этого имеются аморфные фазы льда, ряд из которых распространен в природе [3–5]. В 1984 г. было обнаружено, что аморфная модификация может быть получена при низкотемпературном (*T* ≈ 77 K) сжатии обычного гексагонального льда *1h* [6]. Помимо твердофазной аморфизации (ТФА) льда, авторы [6] обнаружили еще одно замечательное явление. Полученная аморфная модификация *h_{da}* (high density amorphous) при нагреве до 120 – 130 K в условиях атмосферного давления переходила в менее плотную аморфную модификацию *l_{da}* (low density amorphous) с другой структурой ближнего порядка. Вскоре было установлено, что полученная таким путем фаза *l_{da}* при сжатии испытывает обратимое превращение в *h_{da}* модификацию [7].

Переходы *l_{da}* → *h_{da}* и *h_{da}* → *l_{da}* сопровождались скачкообразным изменением объема, что позволило сделать вывод о возможности переходов первого рода между различными аморфными фазами [7, 8]. В то же время изучение превращений в других аморфных веществах, например стеклообразных *SiO₂* и *GeO₂*, показало, что процесс превращения в этих стеклах растянут по давлению [9–12] и имеет необычную логарифмическую кинетику [12]. Лед на сегодняшний день остается, по-видимому, единственным примером вещества, в котором наблюдаются резкие превращения в аморфном состоянии. В ряде работ было высказано предположение, что переход между двумя аморфными фазами льда имеет высокотемпературное продолжение в виде превращения первого рода в переохлажденной воде [13–15]. Несмотря на то, что до сих пор имеются лишь косвенные свидетельства в пользу существования такого превращения [16], исследования в этой области вызывают необычайно большой интерес, поскольку они позволяют объяснить многие необычные свойства воды [13–15].

Превращения $l_{da} \leftrightarrow h_{da}$, как и ТФА льда, происходят в той области температур, где диффузионные процессы в значительной степени заморожены. Ранее в результате ультразвуковых исследований было установлено, что процессу ТФА льда предшествует смягчение упругих констант кристаллической решетки льда $1h$, что, по-видимому, непосредственно связано с механизмом ТФА [17, 18]. Можно предположить, что переходы между аморфными фазами сопровождаются смягчением упругих модулей, но в отличие от кристаллов такое смягчение в различных участках аморфной сетки должно наступать при различных давлениях [11, 12, 19, 20]. Данное обстоятельство, очевидно, и является причиной логарифмической кинетики [12] и широкой протяженности по давлению переходов в $a\text{-SiO}_2$ и $a\text{-GeO}_2$ [9–12].

В этой связи изучение превращений между аморфными фазами льда представляет особый интерес. Предварительное исследование прямого перехода $l_{da} \leftrightarrow h_{da}$ ультразвуковым методом было проведено нами в [21], однако полученные результаты имели качественный характер, так как позже выяснилось, что исследовавшиеся образцы l_{da} льда содержали значительное количество ($\sim 50\%$) кристаллических фаз. В настоящей работе исследованы механизм и кинетика обратимого перехода $l_{da} \leftrightarrow h_{da}$ под давлением и определено изменение модуля сдвига. Полученные данные указывают на несомненную аналогию между превращениями $l_{da} \rightarrow h_{da}$ и $1h \rightarrow h_{da}$. В то же время при переходе между аморфными фазами проявляются черты, связанные с разупорядоченной природой аморфного льда. При этом оказалось, что особенности поведения аморфных фаз h_{da} и l_{da} можно трактовать на основе недавних измерений плотности состояний низкоэнергетических двухуровневых состояний (ДУСов) в рассматриваемых фазах льда [22].

В настоящей работе измерения проводились импульсным ультразвуковым методом в диапазоне давлений от 0 до 2 ГПа в температурной области 77 – 300 К на установке высокого давления типа цилиндр – поршень, подробно описанной в [23]. Образцы в форме цилиндра высотой 8 – 10 мм, диаметром ~ 17 мм изготавливались из льда, полученного путем быстрого охлаждения дистиллированной воды. Подробно детали эксперимента описаны в работах [17, 18]. Ошибка в определении давления не превышала 0.02 ГПа. При измерениях выше 77 К в режиме терmostатирования градиент температуры на образце и точность определения температуры оценивались в 1 – 2 К.

Фаза l_{da} была синтезирована на основе детальной информации о превращениях $1h \rightarrow h_{da}$ и $h_{da} \rightarrow l_{da}$, полученных в [6–8], а также при ультразвуковых исследованиях, выполненных на данной установке [17, 18] при непрерывном контроле P – V – T параметров фазовых превращений льда. Первоначально была получена фаза h_{da} сжатием льда $1h$ до 1.7 ГПа при $T = 110$ К. После снятия давления до 0.05 ГПа и отогрева до $T = 138$ К был синтезирован образец, состоящий в основном из фазы l_{da} , с плотностью ≈ 0.96 г/см³. Согласно литературным данным [7], плотность l_{da} льда составляет 0.94 г/см³ при температуре жидкого азота. Несколько большее значение плотности образца в нашем случае, по-видимому, связано с присутствием небольшого количества фазы h_{da} либо иных микрокристаллических включений. Отметим, что получение фазы l_{da} затруднено из-за малости P , T -области, в которой можно наработать эту фазу.

На рис.1 представлены барические зависимости поперечной скорости ультразвука v_t и плотности ρ , а также зависимость модуля сдвига, рассчитанная в приближении

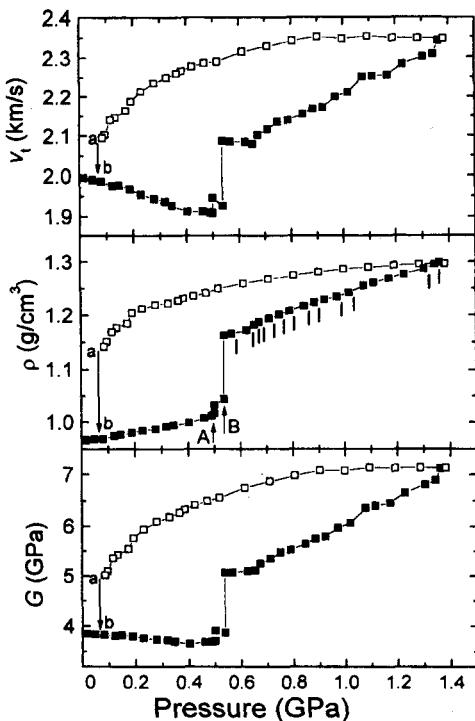


Рис.1. Изменение плотности ρ , поперечной скорости ультразвука v_t и модуля сдвига G от давления при $T = 110$ К для прямого и обратного перехода $lde \rightarrow hda$. Участок ab обратного перехода соответствует температурам $120 - 130$ К. Точки, в которых давление фиксировалось на короткое время, отмечены вертикальными чертами на кривой $\rho(P)$.

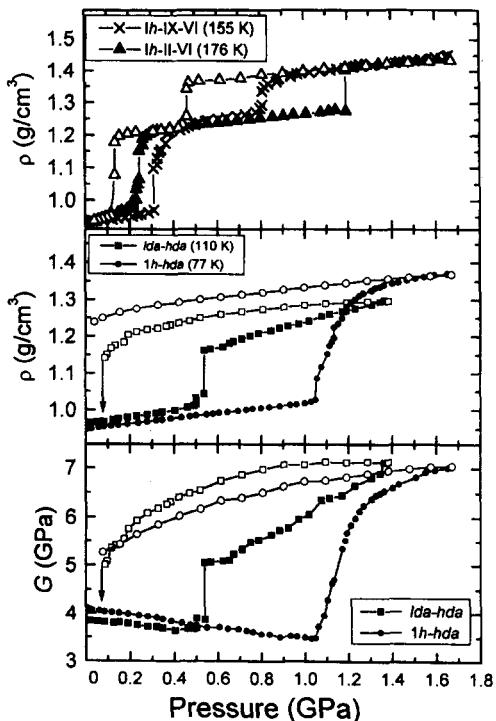


Рис.2. Сравнение зависимостей $\rho(P)$ и $G(P)$ для переходов $lde \rightarrow hda$ и $1h \rightarrow hda$. Представлены также кривые $\rho(P)$ для некоторых переходов между кристаллическими фазами. Светлые символы соответствуют уменьшению давления

однородной среды $G(P) = \rho v_t^2$, для прямого и обратного превращений $lde - hda$. Измерения проводились при температуре 110 К. Оказалось, что с увеличением давления поперечная скорость и модуль сдвига фазы lde уменьшаются вплоть до давления 0.4 ГПа. Согласно литературным данным [7, 8], в этой области давлений происходит резкий переход в более плотную фазу hda . В точках A ($P = 0.50$ ГПа) и B ($P = 0.53$ ГПа), отмеченных на рис.1, мы фиксировали давление на 9 и 20 мин, соответственно. Необратимое значительное увеличение плотности и поперечной скорости в этих точках свидетельствует о переходе $lde - hda$. Последующее увеличение давления приводит к дальнейшему росту ρ и v_t . В ряде точек (рис.1) давление фиксировалось на 1–2 мин. При этом релаксационные изменения от времени плотности и поперечной скорости ультразвука наблюдались вплоть до максимального давления ≈ 1.4 ГПа. Типичная величина изменений для ρ составляла 0.2 – 1.0% от скачка при переходе $lde - hda$, а для v_t – 0.3 – 2%. С одной стороны это превышает ошибку измерений, а с другой, подобные релаксационные изменения не наблюдаются при переходах между кристаллическими фазами льда и не могут быть связаны с погрешностью методики измерений. Таким образом, превращение $lde \rightarrow hda$ продолжается

по крайней мере до давления 1.4 ГПа, что подтверждается сравнением прямого и обратного хода на рис.1.

Очевидна аналогия между превращениями $lda \rightarrow hda$ и $1h \rightarrow hda$ (рис.2), так как в обоих случаях переход в более плотную фазу предшествует смягчение модуля сдвига. Более того, производные модуля сдвига по давлению для lda ($G'_p \sim -(0.3 - 0.6)$) и $1h$ ($G'_p \sim -(0.4 - 0.6)$) фаз достаточно близки. Однако существуют и заметные отличия между данными превращениями. Переход $lda \rightarrow hda$ явно более растянут по давлению. По-видимому, это превращение заканчивается при давлении несколько выше 1.4 ГПа, так как конечное значение плотности в точке 1.4 ГПа несколько ниже плотности фазы hda . Необходимо подчеркнуть, что резкий скачок свойств в случае перехода $lda \rightarrow hda$ связан с длительной выдержкой (суммарно около 30 мин), тогда как коллапс гексагонального льда $1h$ в фазу hda имеет более быструю кинетику, при этом затяжной "хвост" превращения отсутствует. В то же время, относительно быстрое изменение давления также приводит к резкому коллапсу фазы lda , но при несколько более высоком давлении [7, 8]. Затянутость $lda \rightarrow hda$ превращения наблюдалась и ранее при измерении плотности [7]. Для сравнения на рис.2 приведены также экспериментальные кривые для фазовых переходов первого рода между кристаллическими фазами I \rightarrow II \rightarrow VI и I \rightarrow IX \rightarrow VI.

Механизм обратного превращения $hda \rightarrow lda$, так же как и прямого перехода, по-видимому, связан с упругим смягчением аморфной сетки фазы hda , что следует из сравнения характера изменений $G(P)$ для обратного перехода с более резким скачком в зависимости плотности (рис. 1). Упругое смягчение, предваряющее скачок объема, еще более заметно, когда превращение $hda \rightarrow lda$ происходит при изменении температуры [18].

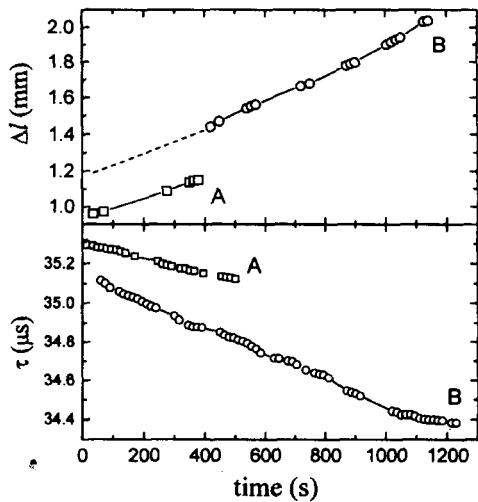


Рис.3. Временная зависимость смещения поршня Δl , линейно связанного с объемом образца, и времени пробега τ ультразвукового импульса при давлениях, отмеченных стрелками A и B на рис.1

Определенную информацию о механизме превращения можно получить, исследуя кинетику превращения. В нашем случае такие измерения были проведены при давлениях, соответствующих точкам A и B, и они представлены на рис.3. Мы обнаружили почти линейную зависимость от времени для изменения плотности и времени пробега ультразвукового импульса. Такое поведение, очевидно, не соответствует как экспоненциальной кинетике обычных фазовых переходов первого рода, описываемой активационными энергиями для зарождения и роста кристаллитов, так и логариф-

мической кинетике уплотнения в случае $a\text{-SiO}_2$ и $a\text{-GeO}_2$ [12], связанной с широким спектром энергий активаций для локальных структурных перестроек.

Суммируя, можно заключить, что в случае превращения $l\text{da} \rightarrow h\text{da}$ наблюдаются черты, характерные, с одной стороны, для фазовых переходов первого рода (скакок объема, упругих модулей и т.д.) и ТФА $1h \rightarrow h\text{da}$ (смягчение G вплоть до самого перехода), а с другой, типичные для превращений аморфная фаза – аморфная фаза в $a\text{-SiO}_2$ и $a\text{-GeO}_2$ (широкий интервал давлений для перехода и релаксационных изменений). Особенности превращения $l\text{da} \rightarrow h\text{da}$ можно объяснить, используя результаты недавних измерений плотности ДУСов в фазах льда [22].

Механизм ТФА (в том числе перехода $1h \rightarrow h\text{da}$) ассоциируется, как правило, с неустойчивостью исходной кристаллической решетки [24, 25], причем неустойчивость, будучи связанной с конкретными фононными модами, должна наступать когерентно во всем кристалле. В случае аморфной сетки дисперсия энергетических состояний индивидуальных атомов и локальных атомных напряжений приводит к дисперсии давлений для структурной перестройки различных наноучастков сетки, при этом превращение в аморфной фазе управляетя локальными мягкими модами. Объемные изменения должны наступать при определенной концентрации мягких мод, соответствующей неустойчивости аморфной сетки. Мы предполагаем, что плотность низкоэнергетических ДУСов в аморфной фазе связана с плотностью фононных состояний, определяющих неустойчивость под давлением локальных участков аморфной сетки, причем обе характеристики, вероятно, определяются топологической жесткостью системы. Поведение топологически жестких разупорядоченных сеток должно быть аналогично поведению кристаллических решеток с тем же близким порядком, в то время как в мягких стеклах превращение будет происходить в более широком интервале изменения внешних параметров.

Из измерений низкотемпературных инфракрасных спектров поглощения было установлено, что фаза $l\text{da}$, так же как и модификация $1h$, имеет почти нулевую плотность низкоэнергетических возбуждений в отличие от фазы $h\text{da}$ и традиционных стекол (в том числе $a\text{-SiO}_2$ и $a\text{-GeO}_2$) [22]. То есть фаза $l\text{da}$ должна вести себя аналогично льду $1h$, как топологически жесткая сетка, что и наблюдается в эксперименте. При этом отрицательная производная модуля сдвига, по-видимому, является достаточно общим свойством тетраэдрически упакованных структур [25]. Однако если при неустойчивости упорядоченной решетки перестройка ближнего порядка должна охватывать весь кристалл, то в аморфной сетке $l\text{da}$ значительное число атомов и наноучастков, по-видимому, устойчиво к смене ближнего порядка в момент начала перехода. Трансформация таких наноучастков будет происходить при более высоких давлениях.

Таким образом, при превращении аморфного льда проявляются черты, общие для неупорядоченных систем и связанные с дисперсией атомных характеристик. Поведение фазы $h\text{da}$ перед превращением аналогично поведению "классических" стекол SiO_2 и GeO_2 . В то же время, поведение льда перед переходом $l\text{da} \rightarrow h\text{da}$ можно объяснить специфическими особенностями структуры и фононного спектра фазы $l\text{da}$. Более полная информация о механизме превращений аморфная фаза – аморфная фаза может быть получена из детального сравнения кинетики переходов в случае аморфного льда и стекол $a\text{-SiO}_2$ и $a\text{-GeO}_2$. Анализ поведения льда при переходе $h\text{da} \rightarrow l\text{da}$

и соответствующие кинетические измерения также представляются весьма актуальными для разрешения данной проблемы.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 98-02-16325) и Учебно-научного центра "Вещество в условиях высокого статического сжатия" (проект #250).

-
1. 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. A.G.G.M.Tielens and L.J.Allamandola, *Physical Processes in Interstellar Clouds*, Eds. G.E.Morfill and M.Scholer, Dordrecht, Reidel, 1987, p. 333.
 4. M.J.Mumma, P.R.Weissman, and S.A.Stern, *Protostars and Planets III*, Eds. E.H.Levy, J.I.Lunine, and M.S.Matthews, Tucson, Univ. Arizona Press, 1993, p.1177.
 5. P.Jenniskens, D.F.Blake, M.A.Wilson, and A.Pohorille, *The Astrophysical J.* **455**, 389 (1995).
 6. O.Mishima, L.D.Calvert, and E.Whalley, *Nature* **310**, 393 (1984).
 7. O.Mishima, L.D.Calvert, and E.Whalley, *Nature* **314**, 76 (1985).
 8. O.Mishima, *J. Chem. Phys.* **100**, 5910 (1994).
 9. C.Meade, R.J.Hamley, and H.K.Mao, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1387 (1992).
 10. C.S.Zha, R.J.Hemley, H.K.Mao et al., *Phys. Rev. B* **50**, 13105 (1994).
 11. K.H.Smith, E.Shero, A.Chizmeshya, and G.H.Wolf, *J. Chem. Phys.* **102**, 6851 (1995).
 12. O.B.Tsiok, V.V.Brazhkin, A.G.Lyapin, and L.G.Khvostantsev, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 999 (1998).
 13. P.H.Pooler, F.Sciortino, U.Essmann, and H.E.Stanley, *Nature* **360**, 324 (1992).
 14. Е.Г.Понятовский, В.В.Синицын, Т.А.Позднякова, *Письма в ЖЭТФ* **60**, 352 (1994).
 15. H.Tanaka, *Nature* **380**, 328 (1996).
 16. O.Mishima and H.E.Stanley, *Nature* **392**, 164 (1998).
 17. О.В.Стальгрова, Е.Л.Громницкая, В.В.Бражкин, *Письма в ЖЭТФ* **62**, 334 (1997).
 18. Е.Л.Громницкая, О.В.Стальгрова, В.В.Бражкин, *ЖЭТФ* **112**, 200 (1997).
 19. V.V.Brazhkin, A.G.Lyapin, and O.B.Tsiok, *Rev. High Pressure Sci. Technol.* **7**, 347 (1998).
 20. D.J.Lacks, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5385 (1998).
 21. V.V.Brazhkin, E.L.Gromnitskaya, O.V.Stalgorova, and A.G.Lyapin, *Rev. High Pressure Sci. Technol.* **7**, 1129 (1998).
 22. N.I.Agladze and A.J.Sievers, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4209 (1998).
 23. О.В.Стальгрова, Е.Л.Громницкая, Д.Р.Дмитриев, Ф.Ф.Воронов, *ПТЭ* **39**, 115 (1996).
 24. V.V.Brazhkin and A.G.Lyapin, *High Press. Res.* **15**, 9 (1996).
 25. A.G.Lyapin and V.V.Brazhkin, *Phys. Rev. B* **54**, 12036 (1996).