

КРОССОВЕР МЕЖДУ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ И НЕРАВНОВЕСНЫМ СЦЕНАРИЯМИ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ СЖАТИИ ЛЬДА lh H_2O

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

Институт физики высоких давлений Российской академии наук
142190, Троицк, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 19 июня 2001 г.

Проведено детальное исследование различных сценариев структурных превращений льда lh H_2O при сжатии до давлений 2 ГПа в интервале температур от 77 до 200 К. В рассматриваемой области давлений и температур получены подробные данные для плотности и модуля сдвига различных фаз льда, включая фазы hda , IX и XII. Из экспериментальных зависимостей плотности и скоростей ультразвука, с учетом известных данных структурных исследований, идентифицированы следующие последовательности превращений $lh \rightarrow hda$ (ниже 135 К), $lh \rightarrow II \rightarrow VI$ (выше 165 К) и $lh \rightarrow IX \rightarrow VI$ (от 155 до 180 К). Вблизи температуры кристаллизации аморфного льда, т. е. около 140 К, наблюдалась аномальная картина превращений, которая была интерпретирована как преимущественно фазовый переход $lh \rightarrow XII$. В работе обсуждается температурный кроссовер между режимом твердофазной аморфизации ($lh \rightarrow hda$) и переходами кристалл–кристалл, а также метастабильная природа льда IX и механизм твердофазной аморфизации.

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

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование свойств воды и льда при высоких давлениях имеет огромное значение для астрофизики, геофизики планет и их спутников [1–5], а также криобиологии [6]. Лед H_2O имеет одну из наиболее сложных фазовых диаграмм: при различных давлениях P и температурах T наблюдается не менее 16 различных кристаллических и аморфных модификаций [7–13]. Многие из этих фаз льда присутствуют, по-видимому, в значительном количестве в таких спутниках планет-гигантов, как Европа, Калисто и Ганимед, а также в ядрах комет и в межзвездной пыли [1–5].

Как и для других веществ, фазовая диаграмма льда может быть условно разделена на высокотемпературную часть, где фазовые переходы происходят вблизи линий термодинамического равновесия соответствующих фаз, и низкотемпературную часть, в которой могут наблюдаться необычные структурные превращения, такие как твердофазная амор-

физация льда [12–16]. Если ограничиться обычным диффузионным механизмом фазовых переходов, то при достаточно высоких температурах (примерно $T \geq (2/3)T_m$, где T_m — соответствующая температура плавления) фазовые переходы протекают через образование зародышей новой фазы и их дальнейший рост [17], тогда как при низких температурах (условно $T \leq (1/3)T_m$) диффузия атомов и молекул заморожена и превращение может происходить вдали от линии равновесия. В последнем случае фазовые превращения будут определяться, скорее, особенностями динамики решетки, нежели термодинамическими соотношениями. Это означает, что возможны неравновесные сценарии фазовых переходов, связанные со смягчением определенных фононных мод или упругих модулей [18, 19]. Промежуточный диапазон температур, оцениваемый как $(1/3)T_m < T < (2/3)T_m$, является переходной областью, соответствующей кроссоверу между термодинамическим и неравновесным (кинетическим) сценариями фазовых превращений. Для льда H_2O при давлениях до 2 ГПа интервал кроссовера между дву-

*E-mail: alyapin@hppi.troitsk.ru

мя указанными режимами структурных превращений можно оценить как $120 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$.

Согласно стандартной классификации фазовых переходов первого рода, существует диффузионный и мартенситный механизмы. При мартенситных переходах смещение атомов происходит когерентно по всей решетке (или в макроскопически протяженной области), а переход связан со смягчением определенных упругих модулей [17]. Естественно, что для мартенситных переходов разделение на термодинамический и неравновесный режимы фазовых превращений, как правило, не имеет смысла. Обычно мартенситные фазовые переходы сопровождаются малым скачком объема. В то же время многие фазовые переходы при низкотемпературном сжатии происходят со значительным изменением объема, что затрудняет реализацию когерентного перехода во всем кристалле, в результате чего происходит образования ламельной субструктуры [20]. Кроме льда, для целого ряда кристаллов наблюдается спонтанная твердофазная аморфизация (ТФА) при низкотемпературном сжатии (условие низких температур, естественно, индивидуально для каждого вещества) [21–25] (см. также ссылки в работах [18, 19, 23–25]), что, по-видимому, может быть рассмотрено как предельный случай неравновесных превращений, управляемых смягчением определенных фононных мод при отсутствии диффузии [18, 19, 21, 26–30].

В равновесной части фазовой диаграммы льда H_2O при сжатии фазы Ih в зависимости от температуры реализуются такие последовательности фазовых переходов, как $Ih \rightarrow III \rightarrow V \rightarrow VI$, $Ih \rightarrow II \rightarrow V \rightarrow VI$ и $Ih \rightarrow II \rightarrow VI$, достаточно хорошо изученные при помощи различных методов [7–9], в том числе и ультразвуковым методом [31–33]. При низкотемпературном сжатии льда ($77\text{--}120 \text{ K}$) происходит его твердофазная аморфизация (превращение $Ih \rightarrow hda$) [12–16], структурные и термодинамические аспекты которой также достаточно хорошо изучены [12–16, 34–36]. Недавно были выполнены ультразвуковые исследования этого превращения, обнаружившие значительное смягчение модуля сдвига, предшествующее аморфизации [37, 38].

Промежуточная же область температур, при которой осуществляется смена механизма структурных превращений с равновесного на неравновесный, практически не изучалась. В температурной области кроссовера $120 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$ при сжатии льда Ih были обнаружены лед IX [16, 39] и лед XII [40, 41], по-видимому, не имеющие областей термодинамической стабильности. Немногочисленные попытки изу-

чения фазовых переходов в этом диапазоне температур касались структурных исследований и измерений удельного объема фаз при определенных давлениях и температурах [11, 14–16, 40, 41]. Поведение же упругих модулей, которое чрезвычайно важно для понимания механизма фазовых переходов, в этом диапазоне температур и давлений ранее не исследовалось.

Цель настоящей работы состояла в детальном исследовании перехода (кроссовера) от термодинамического к неравновесному сценарию превращений льда Ih при сжатии в области температур от 77 до 200 K путем измерений упругих свойств и плотности.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Упругие характеристики льда H_2O измерялись в области давлений $0\text{--}2.0 \text{ ГПа}$ и в температурном интервале $77\text{--}300 \text{ K}$ импульсным ультразвуковым методом [42]. Образцы льда были приготовлены из дистиллированной воды путем быстрого охлаждения с применением жидкого азота. Цилиндрические образцы льда высотой $8\text{--}10 \text{ мм}$ и диаметром $16\text{--}17 \text{ мм}$ в тонкостенных свинцовых оболочках ($\sim 0.4 \text{ мм}$) помещались в камеру высокого давления типа цилиндр-поршень. Между образцом и поршнями помещались тонкие слои медной фольги толщиной 0.02 мм , предохраняющие поршни от разрушения из-за диффузии исследуемого вещества в материал камеры. Ультразвуковые измерения проводились с использованием кварцевых пьезодатчиков, генерирующих поперечные либо продольные колебания на резонансной частоте 5 МГц . В процессе экспериментов определялось изменение под действием давления и температуры времени пробега ультразвукового сигнала в образце $t(p, T)$ и длины пути пробега $\Delta l(p, T)$. Типичная скорость изменения давления составляла $0.02\text{--}0.05 \text{ ГПа/мин}$. Поправки на деформацию камеры с изменением давления и температуры определялись в отдельных экспериментах. Ошибка в измерении давления не превышала 0.03 ГПа . Температура в рабочем объеме измерялась с помощью четырех медь-константановых термопар, установленных в непосредственной близости от образца, причем градиент температур на образце не превышал 1 K . Измерения при 77 K проводились при полном погружении блока высокого давления в емкость, заполненную жидким азотом. Температура в этом случае поддерживалась постоянной в течение всего времени эксперимента. При более высоких тем-

пературах использовалась система охлаждения камеры высокого давления и стабилизации температуры, основанная на контроле скорости потока паров жидкого азота через проточки в верхней и нижней опорах блока высокого давления, а также через оболочку рабочей камеры. В этом случае точность определения температуры составляла 1–2 К. Более подробное описание экспериментальной аппаратуры и методики эксперимента представлено в [43]. Для расчета модуля сдвига G и модуля объемной упругости B использовалось приближение однородной изотропной среды, т.е. соотношения $G = \rho V_t^2$ и $B + (4/3)G = \rho V_l^2$, где ρ — плотность, а V_t и V_l — скорости соответственно поперечных и продольных ультразвуковых волн.

3. НЕРАВНОВЕСНАЯ ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ЛЬДА Ih

Точки фазовых переходов и структурных превращений, определенные в наших экспериментах по скачкам плотности и ультразвуковых скоростей, показаны на фазовой диаграмме (рис. 1). Данная диаграмма может рассматриваться как неравновесная, так как, с одной стороны, на ней представлены линии фазовых переходов, наблюдаемых в конкретных кинетических условиях ($dP/dt \sim 0.02\text{--}0.05$ ГПа/мин и т.д.) с определенным экспериментальным гистерезисом, а с другой стороны, структурные превращения типа твердофазной аморфизации льда $Ih \rightarrow hda$ вообще не имеют отношения к термодинамической фазовой диаграмме. Представленная диаграмма является фактически главным экспериментальным результатом и будет детально обсуждаться по ходу изложения работы. Координаты точек фазовых переходов на рис. 1 в общих чертах соответствуют ранее опубликованным данным низкотемпературных структурных исследований под давлением [12, 14, 16]. В частности, линия аморфизации льда Ih (рис. 1) неплохо совпадает с линией, определенной в работе Мишимы [16].

Преимущество наших исследований заключается в том, что измеряемые параметры контролировались практически непрерывно, позволяя точно определять давление P и температуру T фазовых превращений. В то же время отсутствие прямых структурных измерений, очевидно, затрудняло интерпретацию довольно сложной картины фазовых переходов. Тем не менее использование данных известных прямых структурных и рамановских исследований непосредственно под давлением [12, 14, 16, 39, 41] и

измерения плотности в наших экспериментах во всех рассматриваемых случаях позволили нам с высокой степенью достоверности интерпретировать наблюдаемые аномалии и идентифицировать большинство структурных превращений (особые случаи мы обсудим отдельно).

Кривая кристаллизации аморфных льдов lda и hda (см. рис. 1, а также работы [14, 16]) разделяет фазовую диаграмму льда на две части, соответствующие низкотемпературным неравновесным превращениям и высокотемпературным переходам между кристаллическими фазами. Ниже будут рассмотрены изменения упругих свойств льда при сжатии фазы Ih в двух указанных температурных областях.

3.1. Фазовые переходы кристалл–кристалл

Как уже отмечалось, высокотемпературная часть фазовой диаграммы H_2O ($T = 150\text{--}300$ К) хорошо изучена различными методами [5–7]. Изменения же упругих свойств при фазовых переходах $Ih \rightarrow III \rightarrow V \rightarrow VI$ и $Ih \rightarrow II \rightarrow V \rightarrow VI$ были исследованы с использованием ультразвуковой методики и методом бриллюэновского рассеяния [31–33] только при температурах выше тройных точек $T_{II-V-VI} \approx 213$ К, $T_{III-III-V} \approx 249$ К и $T_{Ih-II-III} \approx 238$ К [7–9].

В настоящей работе довольно точно установлены (рис. 1) значения давлений прямых и обратных фазовых переходов Ih -II и II-VI в интервале 175–200 К, т.е. ниже тройной точки $T_{II-V-VI} \approx 213$ К. Полученные линии фазовых переходов хорошо согласуются с данными Мишимы [14]. Рентгеновскими исследованиями [16] и методом рамановского рассеяния [39] установлено, что в интервале 155–180 К наблюдается фазовый переход $Ih \rightarrow IX$, где лед IX является протоноупорядоченным аналогом льда III [44–46] и может быть получен охлаждением льда III ниже 170 К [44]. Но точные положения фазового перехода $Ih \rightarrow IX$ фиксировались на плоскости давление–температура либо эпизодически [39], либо только качественно [16, 41].

Наши измерения восполняют картину в данном температурном интервале (рис. 1). При температурах выше 175 К наблюдались две отчетливые аномалии в изменении плотности и упругих свойств, которые, очевидно, соответствовали последовательности фазовых переходов $Ih \rightarrow II \rightarrow VI$. С понижением температуры точки фазовых переходов смещались вправо (рис. 1 и 2) в соответствии с увеличени-

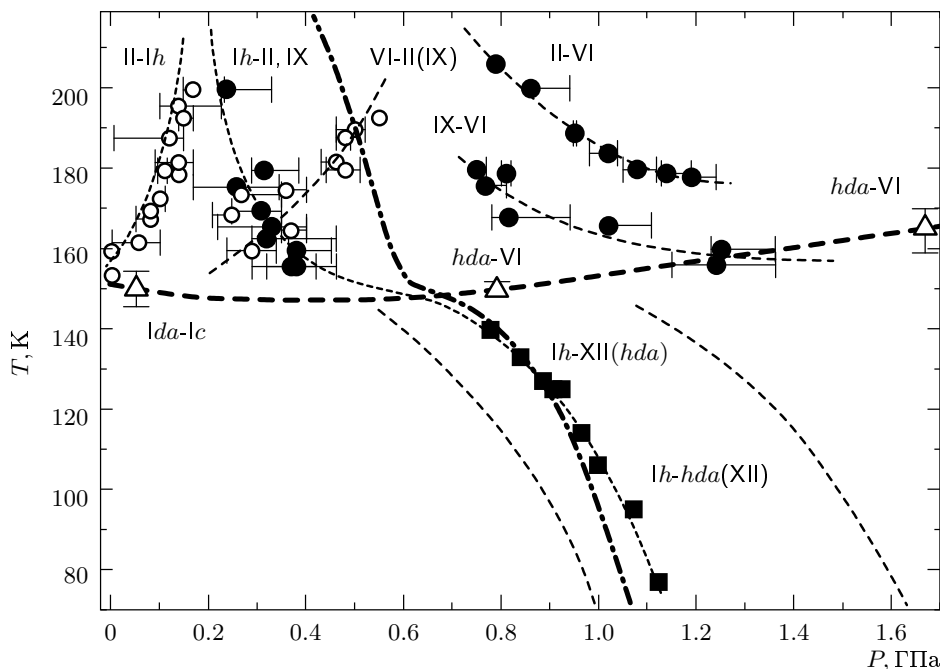


Рис. 1. Неравновесная фазовая диаграмма льда, на которой отмечены экспериментальные точки структурных превращений: ● — переходы кристалл–кристалл при сжатии, ■ — твердофазная аморфизация $Ih \rightarrow hda$ и ○ — переходы кристалл–кристалл при разгрузке давления из фазы VI. Штрихами обозначены линии интерполяции фазовых превращений, а также положение линий начала и завершения твердофазной аморфизации $Ih \rightarrow hda$. Жирные штрихи — линия кристаллизации аморфного льда (lda или hda), Δ — экспериментальные данные. Жирный штрихпунктир — интерполяция экспериментальных данных по превращению эмульсии льда Ih [16]

ем кинетического гистерезиса для переходов. Однако ниже 175 К картина резко изменилась: положение второй аномалии ρ и V_t скачком сдвинулось влево по давлению, а для промежуточных температур 166–175 К наблюдались зависимости с тремя аномалиями ρ и V_t (рис. 2 и 3). Естественно связать наблюдаемую картину с переходом от последовательности фазовых переходов $Ih \rightarrow II \rightarrow VI$ к последовательности $Ih \rightarrow IX \rightarrow VI$. Учитывая, что плотности фаз льда II и IX очень близки, кривые с тремя аномалиями ρ и V_t при переходе в фазу VI, очевидно, должны соответствовать режиму смеси фаз II и IX. При этом амплитуды второй и третьей аномалий определяются долей фаз II и IX (рис. 3). Заметим, что в интервале температур, соответствующем переходной области между превращениями $II \rightarrow VI$ и $IX \rightarrow VI$ картина изменений ρ и V_t могла сильно различаться для одних и тех же температур (сравните кривые для $T = 166$ К на рис. 2 и 3) в зависимости, по-видимому, от разнообразных факторов, таких как предыстория образца, кинетические характеристики и т. д.

Таким образом, из наших экспериментальных

данных следует, что кинетическая линия фазового превращения $Ih \rightarrow IX$ плавно переходит в линию перехода $Ih \rightarrow II$, что согласуется с ранее опубликованными данными [14, 16]. В то же время фазовый переход $IX \rightarrow VI$ происходит при меньших давлениях, чем переход $II \rightarrow VI$ (рис. 1), с учетом кинетики переходов (гистерезис).

3.2. Твердофазная аморфизация

Изменение упругих свойств льда в процессе твердофазной аморфизации при 77 К было детально исследовано нами ранее [37, 38]. На рис. 4 представлены экспериментальные зависимости для твердофазной аморфизации при трех температурах: 77, 125 и 130 К. Видно, что картина изменения плотности и упругих свойств качественно не меняется при разных температурах, только с ростом температуры наблюдается сдвиг давления аморфизации в меньшую сторону (рис. 1). Учитывая данные работ [37, 38], можно сформулировать следующие

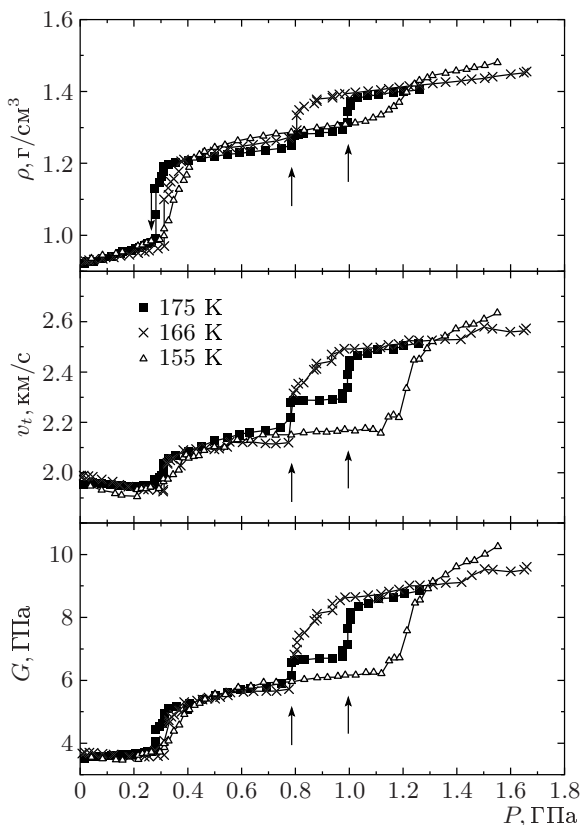


Рис. 2. Характерные экспериментальные зависимости плотности, скорости поперечного ультразвука и модуля сдвига при сжатии льда *Ih* в интервале температур 150–200 К. Стрелками отмечены скачки, соответствующие переходам IX → VI и II → VI для кривой при *T* = 175 К

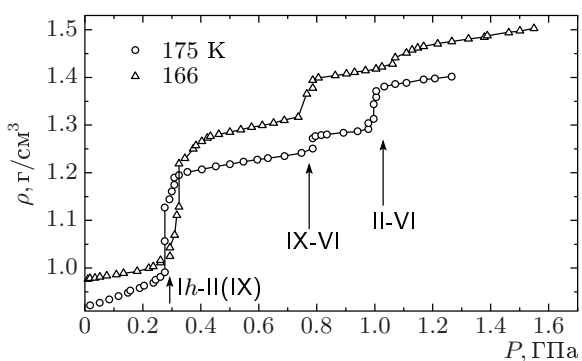


Рис. 3. Зависимости плотности льда *Ih* при сжатии для экспериментов, в которых наблюдалась смесь фаз льда II и IX

особенности неравновесного сценария твердофазной аморфизации (рис. 4): 1) с ростом давления возрастают плотность и объемный модуль исходного льда *Ih*, а скорость поперечных ультразвуковых волн и модуль сдвига уменьшаются (рис. 4); 2) превращение кристалла в аморфную фазу начинается как резкое и одновременное изменение плотности и упругих свойств, аналогично фазовым переходам первого рода; 3) твердофазная аморфизация сопровождается достаточно протяженным «хвостом» превращения (сравните рис. 2 и 4 и см. рис. 1); 4) перед аморфизацией в фазе *Ih* наблюдается рост коэффициента Пуассона до аномально высоких значений, равных примерно 0.4 [38]. Сдвиговое упругое смягчение решетки льда *Ih* крайне важно для понимания механизма твердофазной аморфизации и будет рассмотрено позднее (разд. 5).

3.3. Фазовые переходы вблизи линии кристаллизации

При *T* = 140 К экспериментальные зависимости ρ и V_t от давления (рис. 4) оказались необычными. Две слабые особенности в поведении $\rho(P)$ и $V_t(P)$ при давлениях 0.3 и 1.4 ГПа, отмеченные на рис. 4 стрелками, очевидно, следует связать с переходами *Ih* → IX и IX → VI, в результате которых появляются соответственно примеси фаз IX и VI. На кривой $\rho(P)$ эти особенности выражены более явно. Однако основное структурное превращение льда *Ih* происходит около 0.8 ГПа. По характеру изменения ρ и V_t и значению давления этого перехода (рис. 1 и 4) естественно было ассоциировать его с твердофазной аморфизацией *Ih* → *hda*. Однако амплитуда скачка плотности и особенно скачка величины поперечной скорости звука при этом переходе значительно выше, чем при превращении *Ih* → *hda* (рис. 4). Более того, конечная плотность льда при *P* = 1.6 ГПа заметно больше не только плотности льда *hda*, но и фазы VI, и по координатам превращения это не может быть фазовый переход в лед VI или искаженную фазу VI'. Очевидно, что картина, наблюдаемая при 140 К, не может быть представлена как суперпозиция превращений *Ih* → *hda*, *Ih* → IX → VI (см. зависимости ρ , V_t и *G* для *T* = 130 и 150 К соответственно на рис. 4 и 2).

Наблюдаемая аномальная картина фазовых превращений при 140 К может быть хорошо объяснена, если предположить, что скачок ρ и V_t вблизи 0.8 ГПа соответствует фазовому переходу в лед XII, харак-

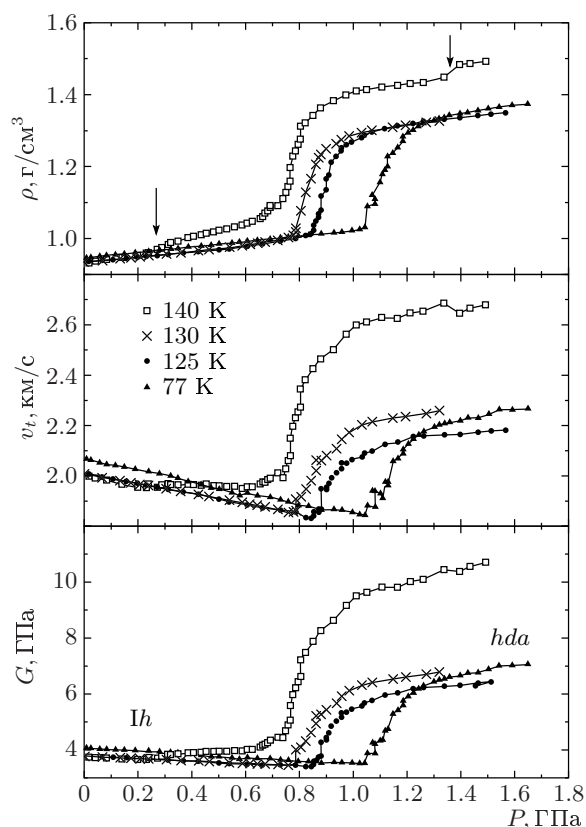


Рис. 4. Типичные экспериментальные зависимости плотности, скорости поперечного ультразвука и модуля сдвига при сжатии льда *Ih*, наблюдавшиеся в низкотемпературной части неравновесной фазовой диаграммы (77–140 К). Для $T = 140$ К стрелками отмечены особенности зависимости плотности, отвечающие фазовым переходам $Ih \rightarrow IX$ и $IX \rightarrow VI$, происходившим в соответствующих фазовых при-
 мешах

теризующийся плотностью 1.44 г/см^3 [10]. Недавно [40, 41] было обнаружено, что фазовый переход $Ih \rightarrow XII$ конкурирует с твердофазной аморфизацией при превращениях льда *Ih* во всем низкотемпературном интервале, причем кинетические факторы, определяющие тип превращения $Ih \rightarrow XII$ или $Ih \rightarrow hda$, не были выявлены [40]. Позже было показано, что фазовый переход $Ih \rightarrow XII$ более вероятен при быстрых скоростях сжатия [41]. Как было установлено, верхний предел температуры образования льда XII соответствует $T = 150 \text{ К}$, что согласуется с нашими данными.

Эволюция последовательности превращений от $Ih \rightarrow II(IX) \rightarrow VI$ к $Ih \rightarrow hda$ представлена на рис. 5, где значения ρ и V_t взяты для различных образцов льда при фиксированных давлениях 0.7 и

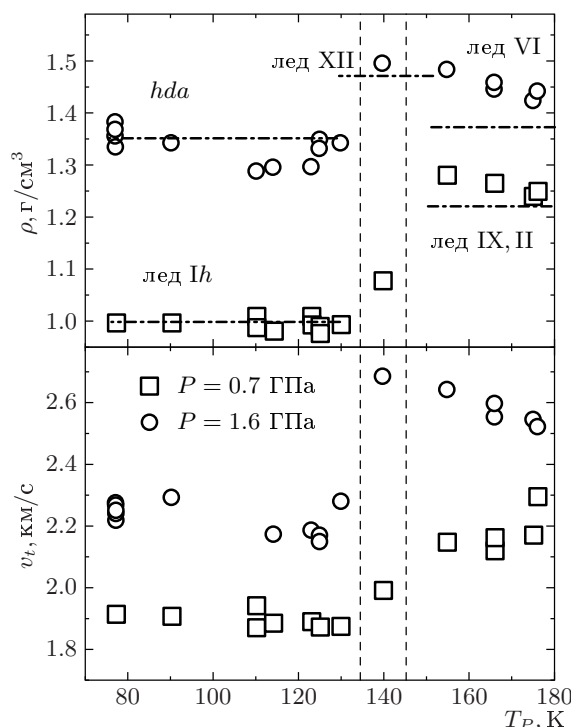


Рис. 5. Значения плотности и скорости поперечных ультразвуковых волн, взятые при фиксированных давлениях 0.7 и 1.6 ГПа из экспериментов, проводившихся при разных температурах T_P . Горизонтальные штрихпунктиры соответствуют значениям плотности, интерполированным или экстраполированным к соответствующим давлениям: для фаз *Ih* и *VI* по формулам из [33], для льда *IX* по плотности фазы *III* из [33], для *hda* льда по данным [14] и для льда *XII* по данным [10]

1.6 ГПа. Как видно на рис. 5, высокотемпературный и низкотемпературный режимы превращений отчетливо разделены. К сожалению, точность измерений и количество экспериментальных точек не позволяют установить точные температурные зависимости этих характеристик для образцов разных фаз. Однако достаточно надежно фиксируются значения и плотности, и скорости поперечного ультразвука для фаз, которые идентифицированы как лед *VI* и *hda*. Изменение ρ и V_t для льда *hda* можно объяснить двумя причинами. Во-первых, как уже обсуждалось, в низкотемпературной части фазовой диаграммы, соответствующей твердофазной аморфизации льда *Ih*, образуется смесь фаз *hda* и XII [40, 41], причем содержание фазы XII зависит от кинетических особенностей эксперимента. Во-вторых, свойства фазы *hda* могут систематически зависеть от температуры аморфизации, так как, в отличие от кристалличе-

ской решетки, аморфная сетка может не быть однозначно определенной структурой (в смысле особенностей ближнего порядка). Измеренные характеристики льда VI в температурном интервале 150–170 К (рис. 5) слишком высоки при сравнении с известными данными для льда VI [31–33, 47, 48]. При этом, если отклонение значений скорости поперечного ультразвука можно было бы связать с наличием текстуры в образцах льда VI, учитывая, что его структура имеет тетрагональную симметрию [49] и, следовательно, анизотропна, отклонение плотности в большую сторону связывать с текстурой нельзя. Естественно предположить присутствие при высоком давлении другой, более плотной фазы, прежде всего, льда XII. В этом случае лед XII можно рассматривать как индикатор неравновесного сценария превращений льда Ih (фазовый переход $Ih \rightarrow XII$), хотя несомненно нужны прямые структурные исследования под давлением для однозначной идентификации фаз (или их смесей).

4. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ II-VI И IX-VI

Термодинамическая природа льда IX и характер фазового перехода $IX \rightarrow VI$ важны для точной интерпретации кроссовера между термодинамическим и неравновесным сценариями превращений льда Ih. Лед IX является, по-видимому, метастабильной фазой [44], и поэтому фазовые переходы $Ih \rightarrow IX \rightarrow VI$ можно рассматривать как неравновесные с точки зрения термодинамики. Тем не менее следует полагать, что механизм фазового перехода $IX \rightarrow VI$ является диффузионным, во-первых, потому что при этом происходит существенная перестройка структуры льда и, в частности, кислородной подрешетки, а, во-вторых, картина резко нарастающего гистерезиса для перехода $IX \rightarrow VI$ (рис. 1) типична для диффузионного механизма.

Проанализируем более детально термодинамические соотношения между фазами льда II, IX и VI. Очевидно, что для произвольных фаз A, B и C (с однозначно определенной структурой и термодинамическими потенциалами) можно ввести линии термодинамического равновесия и тройную точку, даже если они и не существуют на равновесной P - T -диаграмме, из соотношений $G_A = G_B$ и т. д. и $G_A = G_B = G_C$, соответственно, где G_A — термодинамический потенциал фазы A и т. д. Рассматривая фазовую диаграмму льда, для простоты предположим, что изменения объема ΔV и энтропии ΔS постоянны на определенном участке вдоль ли-

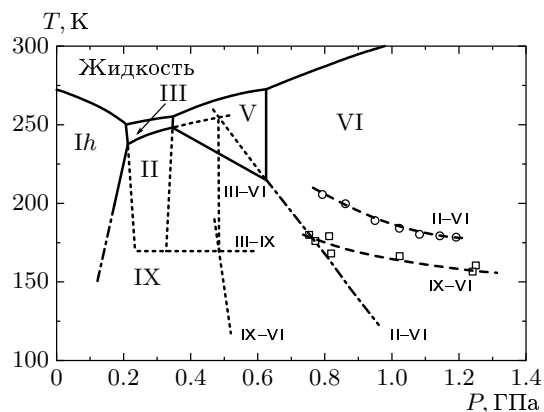


Рис. 6. Фазовая диаграмма льда, на которой приводятся экспериментальные линии фазовых переходов $II \rightarrow VI$ (○) и $IX \rightarrow VI$ (□), а также соответствующие линии термодинамического равновесия (см. текст). Сплошные линии соответствуют известным межфазным границам

ний фазовых равновесий, что незначительно искажает реальную картину равновесной фазовой диаграммы льда. Из уравнения Клайперона–Клаузиуса $dT/dP = \Delta V/\Delta S$ следует, что данное упрощение означает постоянный наклон фазовой границы на P - T -диаграмме.

Объемные скачки для фазовых превращений льда известны из работ [32–33]: $\Delta V_{III \rightarrow II} = -0.35$ см³/моль, $\Delta V_{II \rightarrow V} = -0.88$ см³/моль и $\Delta V_{II \rightarrow VI} = -1.85$ см³/моль, причем эти данные находятся в хорошем согласии с другими измерениями [9, 31, 48]. Из фазовой диаграммы льда [7–9] следует, что $S_{III} \approx S_V \approx S_{VI}$ или, более точно, что изменения энтропии для соответствующих фазовых переходов достаточно малы, поскольку наблюдаемые межфазные границы имеют наклоны, близкие к вертикальным (рис. 6). Из последнего соотношения, в частности, вытекает, что наклон фазовой границы II-VI отрицателен и более крут, чем наклон линии II-V примерно в 2.1 раза, поскольку $\Delta V_{II \rightarrow VI}/\Delta V_{II \rightarrow V} = 2.1$. Экстраполируя фазовые границы II-III и II-VI к более низким температурам, нетрудно установить координаты виртуальной (т. е. не существующей на равновесной фазовой диаграмме) тройной точки II-III-VI: $P = 0.48 \pm 0.01$ ГПа и $T = 255 \pm 3$ К (рис. 6). Так как $S_{III} \approx S_V \approx S_{VI}$, то наклон линии равновесия льда III и VI почти вертикален. Температура фазового перехода III \rightarrow IX составляет 170 К [44], причем скачок объема при этом не превышает 0.1%. Следовательно, можно заключить, что линия

равновесия III-IX является почти горизонтальной линией в окрестности $T = 170$ К (рис. 6). Это позволяет аппроксимировать координаты виртуальной тройной точки III-IX-VI как 0.5 ГПа и 173 К. Наклон виртуальной фазовой границы IX-VI можно вычислить непосредственно. Исходя из оценок $\Delta V_{IX \rightarrow VI} = \Delta V_{II \rightarrow VI} = \Delta V_{III \rightarrow II} + \Delta V_{II \rightarrow VI} = 2.2 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $\Delta S_{IX \rightarrow VI} = \Delta S_{IX \rightarrow III} = 1.35 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль}$ [50], получим $(dT/dP)_{IX \rightarrow VI} = 1600 \text{ К/ГПа}$. В результате можно восстановить линию фазового равновесия IX-VI, как это показано на рис. 6.

Таким образом, в рассматриваемом температурном интервале 150–180 К фазовая граница IX-VI сдвинута на 0.3–0.4 ГПа в сторону меньших давлений относительно линии II-VI. Примерно на такую же величину по шкале давлений сдвинута и полученная нами экспериментальная линия фазового перехода IX \rightarrow VI относительно соответствующей линии перехода II \rightarrow VI, где необходимо учитывать кинетический гистерезис для обоих фазовых переходов. Естественно предположить, что взаимное положение точек фазовых переходов IX \rightarrow VI и II \rightarrow VI обусловлено термодинамическими соотношениями. В то же время из приведенного анализа вытекают дополнительные аргументы в пользу того, что лед IX является метастабильной фазой. Действительно, если бы лед IX имел область стабильности на фазовой диаграмме, то она должна была бы располагаться между областями либо фаз Ih и II, либо фаз II и VI. Однако обе эти ситуации можно исключить, учитывая наши построения (рис. 6) и, в частности, положение тройной точки II-IX-VI, которое можно получить пересечением линий равновесия IX-VI и II-VI. В любом из указанных выше случаев образование льда IX наблюдалось бы при относительно высоких температурах ($T > 200$ К).

Обнаруженное ранее подобие между структурами льдов IX и VI, по крайней мере относительно положений атомов кислорода [51], может быть дополнительным кинетическим фактором, влияющим на положение фазового перехода IX \rightarrow VI. Суммируя, можно предположить, что последовательность фазовых переходов Ih \rightarrow IX \rightarrow VI обусловлена термодинамическими движущими силами и связана, по-видимому, с диффузионным механизмом переходов. Тем не менее эта последовательность соответствует неравновесным фазовым переходам, так как лед IX метастабильен и, следовательно, определяется в том числе и кинетическими причинами, а точнее, соотношением энергетических барьеров для фазовых переходов между различными фазами.

5. МЕХАНИЗМ ТВЕРДОФАЗНОЙ АМОРФИЗАЦИИ

Ультразвуковые исследования дают прямую информацию об акустической части фононного спектра в твердом теле, что весьма важно для проявления механизма твердофазной аморфизации льда Ih под давлением. Характерные черты твердофазной аморфизации льда были выделены в предыдущем разделе. Важно отметить, что превращение Ih \rightarrow hda аналогично фазовым переходам первого рода, хотя процесс твердофазной аморфизации, в отличие от фазовых переходов между кристаллическими модификациями льда, имеет протяженный, примерно до 1.7 ГПа, «хвост» (рис. 1), соответствующий постепенному релаксационному уплотнению. Величина скачка плотности для перехода Ih \rightarrow hda около 20.0%, измеренная в данной работе, совпадает с результатами предыдущих работ [12–14, 34, 35].

Ключевое значение для понимания механизма твердофазной аморфизации льда имеет обнаруженное уменьшение скорости поперечных ультразвуковых волн $V_t(P)$ и, соответственно, модуля сдвига $G(P)$ вплоть до начала перехода Ih \rightarrow hda. Сдвиговое смягчение льда Ih перед аморфизацией сопровождается увеличением плотности ($\sim 10\%$). Высокое значение коэффициента Пуассона [38] в момент аморфизации, т. е. низкое значение отношения G/B , также указывает на сдвиговое смягчение решетки льда под давлением. Таким образом, концепция неустойчивости решетки льда как спускового механизма твердофазной аморфизации получает прямые доказательства из ультразвуковых измерений упругих свойств.

На рис. 7 представлена зависимость барической производной G'_P от температуры (рис. 7). Несмотря на значительный разброс экспериментальных точек, связанный с большими погрешностями при численном дифференцировании, очевидно, что величина G'_P слабо зависит от температуры. Следовательно, смягчение решетки при сжатии льда Ih в первую очередь обусловлено особенностями геометрии его решетки и взаимодействия атомов в решетке, тогда как тепловые колебания атомов в этом случае не столь важны. При этом, если при низких температурах механизм структурного превращения связан с динамическими причинами, то с ростом температуры активизируется диффузия атомов и начинают доминировать термодинамические сценарии уплотнения льда.

Более детальная информация о компонентах тензора упругих постоянных и фононном спектре кри-

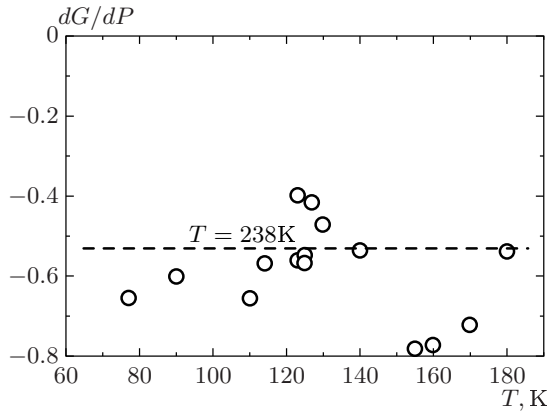


Рис. 7. Экспериментальные значения производной модуля сдвига $(dG/dP)_T$. Горизонтальная линия соответствует значению $(dG/dP)_T$ из работы [55] для $T = 238$ К

сталлического льда Ih под давлением представляет особый интерес для понимания механизма твердофазной аморфизации. Данных о зависимости $G(P)$ в этом случае недостаточно, так как модуль сдвига для поликристалла является усредненной по различным ориентациям кристаллитов характеристикой. Однако, учитывая, что барическая производная G'_P слабо зависит от температуры (рис. 7), можно предположить, что и барические производные компонент тензора упругих констант также не сильно меняются с температурой, и, следовательно, анализ низкочастотной устойчивости решетки льда Ih можно провести, используя данные работ [32, 33], полученные под давлением для температуры 238 К. Решетка будет механически устойчива, если положительно определен тензор упругих констант сжатой решетки [19, 52–54]. Для гексагонального льда Ih (пространственная группа $P6_3/mmc$) это означает три условия устойчивости относительно сдвиговой деформации:

$$\mu_1 = (1/2)(c_{11} - c_{12}) > 0, \quad (1)$$

$$\mu_2 = c_{44} > 0, \quad (2)$$

$$\mu_3 = (1/2) \left(c_{11} + c_{12} + c_{33} - \sqrt{(c_{11} + c_{12} - c_{33})^2 + 8c_{13}^2} \right) > 0, \quad (3)$$

где c_{11} , c_{12} , c_{13} , c_{33} и c_{44} — пять основных констант, описывающих тензор констант упругости гексагональной решетки льда Ih (в этом случае

$c_{66} = (1/2)(c_{11} - c_{12})$). При этом еще одно условие, что объемный модуль упругости положителен, предполагается выполненным. Из интерполяции данных [32, 33, 55] нетрудно получить следующие логарифмические производные по давлению для сдвиговых упругих констант при $P = 0$: $\mu'_1/\mu_1 = -0.057$ ГПа $^{-1}$, $\mu'_2/\mu_2 = -0.183$ ГПа $^{-1}$ и $\mu'_3/\mu_3 = -0.216$ ГПа $^{-1}$, т. е. величины μ_2 и μ_3 уменьшаются более интенсивно. Однако вторые производные μ_2 и μ_3 по давлению положительны, и эти упругие модули слабо меняются с давлением примерно до 1 ГПа, тогда как $\mu'_1 < 0$, и уменьшение μ_1 быстро нарастает с давлением. Экстраполированная величина μ_1 стремится к нулю при 1.5 ГПа. При давлении около 1.1 ГПа, соответствующем аморфизации льда, экстраполированное уменьшение модуля μ_1 составляет $\sim 60\%$ относительно начальной величины. Для различных методик твердофазной аморфизации смягчение постоянных упругости на 30–60% является типичным [56]. Уменьшение значений модулей в нашем случае μ_2 и μ_3 с давлением не так значительно, а скорость уменьшения поликристаллического модуля сдвига с давлением является промежуточной между соответствующими величинами для μ_1 , μ_2 и μ_3 .

Компьютерные расчеты [27, 57] подтверждают предполагаемый сценарий смягчения констант упругости льда Ih . В частности, методом молекулярной динамики было показано, что индуцируемый давлением коллапс решетки льда Ih начинается с резкого убывания модуля μ_1 . Смягчение констант упругости соответствует неустойчивости решетки по отношению к акустическим фононным модам в окрестности центра зоны Бриллюэна. В то же время для веществ с алмазоподобной структурой известно, например, что неустойчивость решетки при сжатии наступает раньше на границе зоны Бриллюэна, при этом необходимо подчеркнуть, что по отношению к атомам кислорода лед Ih имеет аналогичный алмазоподобным полупроводникам ближний порядок с тетраэдрической упаковкой атомов. Естественно, что полноценный расчет фононного спектра льда Ih при сжатии представляет наибольший интерес для понимания динамического механизма твердофазной аморфизации. Однако причины неустойчивости льда Ih под давлением можно понять из простых соображений, аналогичных тем, которые следуют из анализа устойчивости алмазоподобных решеток [19]. Неустойчивость решетки льда обусловлена его рыхлой тетраэдрической структурой. Сдвиговая упругая неустойчивость связана с отрицательным вкладом давления в сдвиговые модули упругости [18, 19],

который быстро увеличивается из-за центрального отталкивания между соседними атомами кислорода.

Заметим, что наличие неустойчивой моды в колебательном спектре кристаллической решетки не является достаточным условием твердофазной аморфизации, так как неустойчивая мода может соответствовать переходу решетки в новое кристаллическое состояние. Очевидно, что факторы, нарушающие когерентное движение атомов, например взаимодействие двух мягких мод (см. примеры смягчения двух и более фононных мод в [19] и [30]), могут способствовать разупорядочению нестабильной решетки. Для льда Ih можно упомянуть следующие особенности, которые могут способствовать твердофазной аморфизации: 1) высокая степень разупорядочения в расположении протонов [58] или ориентационный беспорядок молекул H_2O [59]; 2) существование двух типов водородных связей [60]; 3) возможный вклад либрационных фононных мод [61] в процесс динамического разупорядочения решетки льда.

6. ПЕРЕХОД ОТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО К НЕРАВНОВЕСНЫМ СЦЕНАРИЯМ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ СЖАТИИ ЛЬДА Ih

Итак, можно выделить две главные и связанные между собой характерные особенности кинетики структурных превращений льда Ih при понижении температуры: во-первых, переход от термодинамического к неравновесному сценарию структурных превращений, что и является главным предметом данной работы, и, во-вторых, смена диффузионного механизма фазовых переходов механизмами, обусловленными динамикой смягчающейся решетки с кооперативным в той или иной степени движением атомов в момент структурной перестройки.

Естественно предположить, что кроссовер между режимами превращений льда Ih кристалл–кристалл (фазовый переход $II \rightarrow IX$) и кристалл–аморфная фаза соответствует замораживанию диффузии в кислородной подсетке. В пользу этого свидетельствует наличие границы между двумя режимами, находящейся в области кристаллизации аморфного льда hda при температурах 140–150 К (рис. 1). В этой же области температур наблюдался кроссовер между двухфазным плавлением эмульсии льда, в которой удалось предотвратить зародышеобразование кристаллических фаз, и твердофазной аморфизацией как однофазным процессом, определяемым неустойчивостью решетки Ih [16] (см. также рис. 1). Общий

вид линии превращений льда Ih (рис. 1) можно описать как пересечение линии гистерезиса фазового перехода $Ih \rightarrow IX(II)$ и линии неустойчивости в хорошем соответствии с модельным анализом из работы [18]. Естественно, что это пересечение сглажено переходными процессами, имеющими, по-видимому, термоактивационную природу.

К сожалению, неясным остается механизм фазового перехода $Ih \rightarrow XII$. Точно также требует подтверждения и интерпретация структурного превращения при 140 К как фазового перехода $Ih \rightarrow XII$. Известно [41], что этот фазовый переход наблюдается ниже 150 К как процесс, конкурирующий с твердофазной аморфизацией. Можно предполагать, что механизм фазового перехода $Ih \rightarrow XII$, также связанный с неустойчивостью решетки, имеет, по-видимому, природу, аналогичную мартенситным фазовым переходам, а выбор между двумя каналами превращений обусловлен экспериментальными кинетическими причинами.

Выше температуры кристаллизации аморфных фаз льда активизируется диффузия атомов в кислородной подсетке, и, как уже отмечалось, термодинамические соотношения между фазами существенно влияют на взаимное положение точек фазовых переходов, как в случае переходов $IX \rightarrow VI$, так и $II \rightarrow VI$. Однако неравновесные сценарии возможны и здесь, если температура невысока. В рассматриваемой области давлений термодинамические движущие силы, пропорциональные фактору $\exp(\Delta G/kT)$, где ΔG — разность свободных энергий Гиббса между фазами, для фазовых переходов между фазами II и III льда или между фазами II и IX достаточно малы, так как все эти фазы очень близки по плотности и по энергии [31–31, 44–46]. В то же время кинетические барьеры для фазовых переходов $II-III$ или $II-IX$, очевидно, не малы, так как эти переходы связаны с существенной перестройкой кислородной подрешетки. Напротив, для фазового перехода $III-IX$ барьеры невысоки, так как фазы III и IX имеют одинаковую структуру кислородных подрешеток и, соответственно, неупорядоченное и упорядоченное расположение протонов. Лед IX , действительно, был впервые получен при охлаждении льда III [44–46]. Если полагать, что последовательность фазовых переходов $Ih \rightarrow IX \rightarrow VI$ при сжатии идет по неравновесному сценарию (т. е. лед IX — метастабильная фаза), а механизм этих фазовых переходов является диффузионным, то причины, по которым предпочтительнее становится неравновесный сценарий, связаны с ограничениями в диффузионном движении атомов, возникающими при понижении

нии температуры. В конфигурационном пространстве эти ограничения как раз и соответствуют более высоким барьерам, в том числе и для путей к термодинамически стабильной фазе.

Таким образом, общая тенденция перехода к неравновесным сценариям превращений с понижением температуры связана с постепенным замораживанием движения атомов и диффузии, а включение динамических механизмов превращений связано со смягчением решетки и понижением соответствующих энергетических барьеров в конфигурационном пространстве. Заметим, что сложная картина кроссовера между термодинамическим и неравновесными сценариями структурных превращений льда не является уникальной. Ранее подобный кроссовер наблюдался при разгрузке фаз высокого давления кремния и германия, где также происходил переход от режима превращений кристалл–кристалл для фаз с областью стабильности на фазовой диаграмме к режимам типа кристалл–метастабильная кристаллическая фаза, а затем к режиму кристалл–аморфная фаза. Дальнейший прогресс в понимании неравновесного полиморфизма льда следует связывать с детальным кристаллографическим и динамическим анализом фазовых переходов между кристаллическими модификациями и компьютерным моделированием различных стадий процесса твердофазной аморфизации.

В заключение авторы выражают благодарность С. В. Поповой за плодотворные дискуссии. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 01-02-16557, 00-15-96593 и 00-15-99308).

ЛИТЕРАТУРА

1. J. P. Poirier, *Nature* **299**, 683 (1982).
2. A. G. G. M. Tielens and L. J. Allamandola, in *Physical Processes in Interstellar Clouds*, ed. G. E. Morfill and M. Scholer, Dordrecht, Reidel (1987), p. 333.
3. M. J. Mumma, P. R. Weissman, and S. A. Stern, in *Protostars and Planets III*, ed. by E. H. Levy, J. I. Lunine, and M. S. Matthews, Tucson, Univ. Arizona Press (1993) p. 1177.
4. P. Jenniskens and D. F. Blake, *Science* **265**, 753 (1994).
5. P. Jenniskens, D. F. Blake, M. A. Wilson, and A. Pohorille, *The Astrophys. J.* **455**, 389 (1995).
6. P. Mehl and P. Boutron, *J. de Phys. Colloq.* **48**, C1-449 (1987).
7. P. W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **47**, 441 (1911).
8. P. V. Hobbs, *Ice Physics*, Oxford University, London (1974).
9. Е. Ю. Тонков, *Фазовые превращения соединений при высоком давлении*, Справочник, т. 2, Металлургия, Москва (1988), с. 29.
10. C. Lobban, J. L. Finney, and F. Kuhs, *Nature* **391**, 268 (1998).
11. O. Mishima and H. E. Stanley, *Nature* **392**, 164 (1998).
12. O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, *Nature* **310**, 393 (1984).
13. O. Mishima, L. D. Calvert, and E. Whalley, *Nature* **314**, 76 (1985).
14. O. Mishima, *J. Chem. Phys.* **100**, 5910 (1994).
15. R. J. Hemley, L. C. Chen, and H. K. Mao, *Nature* **338**, 638 (1989).
16. O. Mishima, *Nature* **384**, 546 (1996).
17. J. W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Part 1, Second ed., Pergamon, Oxford (1975).
18. V. V. Brazhkin and A. G. Lyapin, *High Press. Res.* **15**, 9 (1996).
19. A. G. Lyapin and V. V. Brazhkin, *Phys. Rev. B* **54**, 12036 (1996).
20. V. V. Brazhkin, Ye. V. Tat'yanin, A. G. Lyapin, S. V. Popova, O. B. Tsiok, and D. V. Balitskii, *Письма в ЖЭТФ* **71**, 424 (2000).
21. R. J. Hemley, A. P. Jephcoat, H. K. Mao, L. C. Ming, and M. H. Manghni, *Nature* **334**, 52 (1988).
22. Y. Fujii, M. Kowaka, and A. Onodera, *J. Phys. C* **18**, 789 (1985).
23. E. G. Ponyatovsky and O. I. Barcalov, *Mat. Sci. Rep.* **8**, 147 (1992).
24. L. E. Mc Neil and M. Crimdsitch, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 83 (1992).
25. K. J. Kingma, C. Meade, R. J. Hemley, H. K. Mao, and D. R. Veblen, *Science* **259**, 666 (1993).
26. J. S. Tse and D. D. Klug, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3559 (1991).

27. J. S. Tse, *J. Chem. Phys.* **96**, 5482 (1992).
28. N. Binggeli and J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2220 (1992).
29. N. Binggeli, N. R. Keskar, and J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **49**, 3075 (1994).
30. M. Hemmati, A. Chizmeshya, G. H. Wolf, P. H. Poole, J. Shao, and C. A. Angell, *Phys. Rev. B* **51**, 14841 (1995).
31. G. H. Shaw, *J. Chem. Phys.* **84**, 5862 (1986).
32. R. E. Gagnon, H. Kiefte, M. J. Clouter, and E. Whalley, *J. de Phys. Colloq.* **48**, C1-29 (1987).
33. R. E. Gagnon, H. Kiefte, M. J. Clouter, and E. Whalley, *J. Chem. Phys.* **92**, 1909 (1990).
34. M. A. Floriano, Y. P. Handa, D. D. Klug, and E. Whalley, *J. Chem. Phys.* **91**, 7187 (1989).
35. A. Bizid, L. Bosio, A. Defrain, and M. Oumezzine, *J. Chem. Phys.* **87**, 2225 (1987).
36. E. Whalley, D. D. Klug, M. A. Floriano, E. C. Svensson, and V. F. Sears, *J. Physiq.* **48**, C1-429 (1987).
37. О. В. Стальгорова, Е. Л. Громницкая, В. В. Бражкин, *Письма в ЖЭТФ* **62**, 334 (1997).
38. Е. Л. Громницкая, О. В. Стальгорова, В. В. Бражкин, *ЖЭТФ* **112**, 200 (1997).
39. A. G. Garg, *Phys. Stat. Sol. (a)* **110**, 467 (1988).
40. M. Koza, H. Schober, A. Tölle, F. Fujara, and T. Hansen, *Nature* **397**, 660 (1999).
41. M. Koza, H. Schober, T. Hansen, A. Tölle, and F. Fujara, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4112 (2000).
42. E. P. Papadakis, *Rev. Sci. Instrum.* **47**, 805 (1976).
43. О. В. Стальгорова, Е. Л. Громницкая, Д. Р. Дмитриев, Ф. Ф. Воронов, *ПТЭ* **39**, 115 (1996).
44. E. Whalley, J. B. R. Heath, and D. W. Davidson, *J. Chem. Phys.* **48**, 2362 (1968).
45. S. J. La Placa, W. C. Hamilton, B. Kamb, and A. Prakash, *J. Chem. Phys.* **58**, 567 (1973).
46. J. D. Londo, W. F. Kuhs, and J. L. Finney, *J. Chem. Phys.* **98**, 4878 (1993).
47. C. A. Tulk, R. E. Gagnon, H. Kiefte, and M. J. Clouter, *J. Chem. Phys.* **104**, 7854 (1996).
48. C. A. Tulk, R. E. Gagnon, H. Kiefte, and M. J. Clouter, *J. Chem. Phys.* **107**, 10684 (1997).
49. B. Kamb, *Science* **150**, 205 (1965).
50. K. Nishibata and E. Whalley, *J. Chem. Phys.* **60**, 3189 (1974).
51. B. Minčeva-Šukarova, G. E. Slark, W. F. Sherman, and G. R. Wilkinson, *J. de Phys. Colloq.* **48**, C1-37 (1987).
52. D. C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, Wiley, New York (1972).
53. J. Wang, S. Yip, S. R. Phillpot, and D. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4182 (1993).
54. J. Wang, J. Li, S. Yip, S. R. Phillpot, and D. Wolf, *Phys. Rev. B* **52**, 12627 (1995).
55. R. E. Gagnon, H. Kiefte, M. J. Clouter, and E. Whalley, *J. Chem. Phys.* **89**, 4522 (1988).
56. J. Koike, *Phys. Rev. B* **47**, 7700 (1993).
57. J. S. Tse, D. D. Klug, C. A. Tulk, I. Swainson, E. C. Svensson, C.-K. Loong, V. Shpakov, V. R. Belosludov, R. V. Belosludov, and Y. Kawazoe, *Nature* **400**, 647 (1999).
58. S. W. Peterson and H. A. Levy, *Acta Cryst.* **10**, 70 (1957).
59. W. P. Kuhs and M. S. Lehman, in *Water Science Reviews*, Vol. 2, ed. by F. Franks, Cambridge, Cambridge University Press.
60. J. Li and D. K. Ross, *Nature* **365**, 327 (1993).
61. J. S. Tse, M. L. Klein, and I. R. McDonald, *J. Chem. Phys.* **81**, 6124 (1984).