

04,07

Аморфный лед средней плотности, полученный разложением водно-гелиевого геля

© В.В. Синицын^{1,2}, О.Г. Рыбченко^{1,2}, В.Б. Ефимов¹, А.А. Вирус³¹ Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Россия² Национальный исследовательский университет „Высшая школа экономики“,
Москва, Россия³ Институт экспериментальной минералогии РАН,
Черноголовка, Россия

E-mail: sinitsyn@issp.ac.ru

Поступила в Редакцию 8 июня 2023 г.

В окончательной редакции 26 июня 2023 г.

Принята к публикации 28 июня 2023 г.

Представлены экспериментальные исследования структурных изменений, происходящих при нагреве в наноразмерных порошках аморфного льда, полученного разложением водно-гелиевого геля. Термические отжижки полученного образца осуществлялись путем последовательных непродолжительных выдержек (порядка 15 минут) при различных температурах в интервале 110–230 К. Анализ поведения аморфной фазы в ходе отжига проводился в рамках ее описания смесью аморфных льдов низкой и средней плотности (*LDA* и *MDA* соответственно). Найдено, что в рамках такого описания исходный образец преимущественно находится в *MDA* состоянии, а доля *LDA* фазы примерно в семь раз меньше ($MDA/LDA \approx 7 : 1$). Установлено, что в процессе отжигов имеет место многоступенчатый процесс структурных превращений исходного *LDA* + *MDA* образца: от начальных изменений аморфного состояния при 110 К через кристаллизацию кубической фазы льда I_c с ее интенсивным ростом при температуре 130 К до превращения кубического льда в гексагональную фазу I_h в температурном интервале $T = 135–230$ К.

Ключевые слова: лед, аморфное состояние, кристаллизация, аморфный лед средней плотности, примесь-гелиевые гели, рентгеноструктурный анализ.

DOI: 10.21883/FTT.2023.08.56147.103

1. Введение

В настоящее время разработано несколько методов, позволяющих получать аморфный лед из всех трех агрегатных состояний H_2O : газообразного (пар) [1], жидкого (воды) [2–8] и кристаллического (гексагональный лед I_h и лед высокого давления VIII) [9–16]. Впервые существование аморфного льда было открыто в 1935 г., когда Barton и W.F. Oliver провели исследования образцов, полученных напылением водяного пара на подложку, охлажденную до температур кипения жидкого азота [1]. В литературе этот лед носит аббревиатуру *ASW* (*amorphous solid water*). С другой стороны, хорошо известно, что многие жидкости при охлаждении со скоростями выше некоторой критической переходят в стекло (аморфное состояние, получаемое закалкой соответствующего расплава). Однако воду, несмотря на то, что она сравнительно легко может быть переохлаждена на $\sim 15–20$ градусов ниже точки плавления, продолжительное время не удавалось витрифицировать. Оказалось, что для витрификации воды необходимо ее охлаждать с экстремально высокими скоростями $> 10^5$ K/s [3,4]. Этот процесс охлаждения в литературе называется „гиперзакалкой“ (*hyperquenching*), а получаемый аморфный лед — *hyperquenching glassy water* (*HGW*) [3–8]. По

многим физическим свойствам (плотность, область термической стабильности, структурные факторы рентгеновского и нейтронного рассеяния) состояния *ASW* и *HGW* близки между собой, имеют плотность 0.94 g/cm³ и эти льды относят к аморфному льду низкой плотности (*LDA*) [7,17–20].

Возможность получения аморфного льда из кристаллической фазы была впервые продемонстрирована в работе [9]. Авторы [9] экспериментально показали, что при сдавливании кристаллического льда I_h при температурах ~ 77 К и давлении $\sim 1.1–1.2$ GPa происходит аморфизация образца с плотностью $1.15–1.17$ g/cm³ [10,21,22]. Образующийся в результате такого „холодного плавления“ аморфный лед оказался почти на 20% плотнее *LDA* модификации и получил название „аморфный лед высокой плотности“ (*HDA*) [9–11]. При нагревании этого аморфного льда выше $T \sim 117$ К при 1 atm наблюдался переход в менее плотную модификацию, которая соответствует *LDA* фазе [9,10,11,19]. Более того, если эта фаза *LDA* затем сжималась при $T \sim 130$ К, то при давлении $P \sim 0.3$ GPa происходил фазовый переход I-го рода в состояние *HDA*, которое обратимо возвращалось в *LDA*, когда давление изотермически сбрасывалось ниже ~ 0.05 GPa [20]. Путем различных термообработок

HDA состояния удалось получить еще более плотные аморфные фазы [23,24].

Недавно была обнаружена еще одна форма аморфного льда, которая была получена путем длительного (более 40 h) пережола кристаллического льда I_h при температуре кипения жидкого азота (~ 77 K) и получила название „аморфный лед средней плотности“ (*MDA*) [25]. Полученные образцы, наряду с аморфной фазой *MDA*, содержали большое количество остаточного гексагонального льда. Исследования показали, что плотность *MDA* льда составляет ~ 1 g/cm³ и при его нагреве происходит фазовый переход в I_h кристаллическую фазу ($T \sim 150$ K, 1 atm) с тепловым эффектом ~ 1.21 kJ/mol. В процессе сжатия *MDA* льда ($T \sim 77$ K) он переходит в *HDA* фазу примерно при тех же давлениях, что и I_h лед, но с несколько меньшим скачком объема. Структурные исследования показывают, что положение первого гало *MDA* льда на Cu-излучении находится примерно на $2\Theta \approx 27$ grad, что ближе к положению первого гало для *HDA* фазы ($2\Theta \geq 28$ grad) [8,9,18,25], чем для *LDA* ($2\Theta \approx 24$ grad) [7,8,9,18,26,27]. Однако, в спектрах неупругого рассеяния света (Рамановская спектроскопия) положение частот О-Н продольной моды для *MDA* льда оказывается более близким к спектру *LDA*, а не *HDA* льда [25]. Авторами было предположено, что *MDA* состояние соответствует структуре воды при нормальных условиях.

Структурные особенности воды можно исследовать *in situ* в ее равновесном состоянии [28,29], а можно, делая сверхбыстрые закалки, попытаться заморозить структуру равновесного состояния и изучать ее на получающемся аморфном льде. Одним из способов получения образцов льда в аморфном состоянии является методика формирования наноразмерных образцов при распаде примесь-гелиевых гелей [30]. Суть процесса сводится к быстрой закалке смеси малого количества водяного пара (в качестве примеси) с большим количеством газообразного гелия, в качестве среды, до температуры 1.6 K. При этом формируются кластеры молекул воды, окруженные большим количеством атомов гелия. Наличие гелиевого окружения вокруг полярных молекул H_2O препятствует кристаллизации воды и приводит к формированию водно-гелиевого геля, состоящего из частиц размером в 30–60 nm, который после отогрева до азотных температур и возгонки атомов гелия превращается в аморфный лед [31]. Таким образом, образцы аморфного льда, полученные описанным способом (далее именуемые *NPA* — *nano particle amorphous* лед), представляют собой порошок из наноразмерных частиц с развитой свободной поверхностью. Образование наночастиц аморфного льда через примесно-гелиевый гель можно рассматривать как моделирование процессов аморфизации, происходящих с кластерами свободной воды в верхних слоях атмосферы, или, учитывая температуру космического микроволнового фона и доминирующее количество легких атомов в межзвездном пространстве,

как моделирование процессов образования кластеров льда в космическом пространстве.

В связи с этим представлял интерес детальный структурный анализ аморфных образцов, получаемых при распаде гелиевого геля, и изучение фазовых превращений, происходящих в них при нагреве. Такие исследования были выполнены в данной работе и, было показано, что получаемый таким образом наноразмерный аморфный лед соответствует в большей мере *MDA* состоянию.

2. Экспериментальные методы и образцы

Исходные образцы аморфного льда *NPA* были получены с помощью описанного выше метода распада примесно-гелиевого геля. Этот способ использовался также в работах [30–36]. Более подробно технология синтеза образцов льда *NPA* описана в [30–32]. Доля паров воды в охлаждаемой до температуры сверхтекучего гелия водно-гелиевой смеси составляла ~ 2 –3%. Указанная концентрация паров воды в потоке газообразного гелия была получена барботированием гелия через дистиллированную воду, а давление пара газовой смеси при комнатной температуре составляло 18–22 Torr. Затем водно-гелиевая смесь вводилась через специальную стеклянную трубку заполнения ($D = 1.5$ cm), конец которой находился в сверхтекучем гелии на глубине ~ 1 cm (температура сверхтекучего гелия 1.6 K). Охлажденная таким образом смесь конденсировалась в виде геля и оседала на дне кварцевой ампулы. Образующийся гель состоит из конгломератов полярных молекул воды, окруженных локализованными атомами гелия. Скорость конденсации частиц смеси воды и гелия в гель была порядка 10^{20} атомов (molecules)/s, концентрация молекул воды в геле достигала величины в несколько процентов. Скорость охлаждения водно-гелиевой смеси, оцененная по времени прохождения смеси вдоль трубки заполнения с градиентом температуры от 300 K до ≈ 1 K, была порядка 103 K/s. Порошок аморфного льда после сублимации гелия из образца перемещали из гелиевого дьюара за время 3–5 секунд в жидкий азот, где образец хранился до рентгеновских измерений.

Низкотемпературные дифракционные измерения проводились на рентгеновском дифрактометре Siemens D500 с использованием CuK_α -излучения в проточном азотном рентгеновском криостате CRYO205S. Комбинированная система регулировки потока газообразного азота и нагрева держателя образца обеспечивала высокую точность контроля и стабилизации температуры. Образец загружался через боковой фланец дифракционной камеры. Такая схема позволяет быстро, менее чем за десять секунд, произвести холодную загрузку образца на кремниевой подложке из ванны с жидким азотом в рабочую камеру криостата. Температура держателя образца при этом не поднималась выше 85 K. Глубина выемки

диаметром 10 mm в кремниевой подложке, куда помещался порошкообразный образец, составляла 0.3 mm.

Изучение влияния режимов отжига на структурные изменения проводили путем последовательного повышения температуры образца до температуры отжига и выдержки образца в этих условиях в течение контролируемого времени (обычно 15 min) с последующим охлаждением до температуры измерения. Температура при отжиге поддерживалась с точностью ± 1 K. Продолжительность рентгеновского сканирования составляла порядка нескольких часов, рентгенографические исследования проводились при температуре, близкой к азотной ($T_{X\text{-Ray}} \approx 85$ K). Такая температура была выбрана во избежание возможных структурных изменений при рентгеновских исследованиях, поскольку наши предыдущие данные [33,34] показали высокую структурную стабильность образцов нанокластерного аморфного льда при температуре жидкого азота. После рентгеновского измерения процедуру отжига повторяли при более высокой температуре. Обработку рентгеновских спектров проводили с помощью программы TOPAS.

3. Экспериментальные результаты

Спектры рентгеновского рассеяния исходного образца при температуре 85 K, а также при его последовательном нагреве до температур 110 и 120 K представлены на рис. 1. Видно, что кроме двух аморфных гало все исследованные спектры содержат слабые кристаллические рефлексы. Анализ показывает, что эти отражения относятся к кристаллическим фазам — гексагональному I_h и кубическому I_c льдам, которые, по-видимому, образовались из паров воды в воздухе лаборатории в процессе переноса образца в рабочую камеру криостата. Суммарная доля кристаллических фаз в исходном образце не превышает 5%. Интенсивность кристаллических рефлексов при нагреве образца до 110 K практически не изменяется (рис. 1, *a, b*). Кроме того, рентгенограммы всех образцов содержат один или два слабых пика в области углов дифракции 19–20°, которые не могут быть идентифицированы ни как известные кристаллические фазы льда, ни как известные кристаллические клатраты гелия и азота. Эти линии исчезают после отжига образца при 230 K. Природа этих линий требует дополнительных исследований.

Положения аморфных гало на спектре исходного образца равны $2\theta \approx 26^\circ$ и 43.5° для 1-го и 2-го гало соответственно. Согласно многочисленным исследованиям, положение первого гало для *LDA* льда в рентгеновском $\text{CuK}\alpha$ -излучении составляет $2\theta \approx 24^\circ$ [7,8,9,18,24,26] для *HDA* льда $2\theta \geq 28^\circ$ [8,9,18,25,27], а для недавно открытого *MDA* льда $2\theta \approx 27.2^\circ$ [25].

Учитывая способ получения образцов *NPA* льда, естественно ожидать, что его структура близка к *LDA*. Однако положение гало в нашем случае значительно отличается от известного из литературы значения для

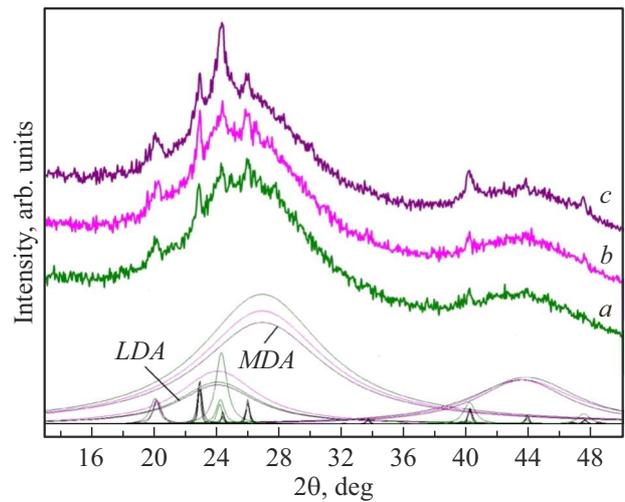


Рис. 1. Спектры рентгеновского рассеяния *NPA* льда: исходный (*a*), после отжигов при 110 K (*b*) и 120 K (*c*); тонкие линии тех же цветов показывают разложение экспериментальных гало на компоненты *LDA* и *MDA*; кривая фона не показана, чтобы не загромождать рисунок, кристаллические линии соответствуют I_h и I_c льдам.

LDA льда в сторону больших углов рассеяния. Это можно объяснить, исходя из предположения, что полученное аморфное состояние — смесь двух аморфных модификаций, одна из которых является льдом низкой плотности *LDA*, а вторая имеет большую плотность. Мы полагаем, что такая ситуация может иметь место, так как принципиальная возможность одновременного сосуществования в образце двух аморфных фаз, а также превращения одной из этих форм в другую неоднократно была показана на примере льдов разной плотности в работах, посвященных изучению полиаморфизма льда при высоких давлениях [37,38].

На рис. 1 приведен способ описания рентгеновских спектров образца *NPA* в предположении двухаморфного состояния с малой долей кристаллических ($I_h + I_c$) включений для исходного образца, а также для образцов после выдержки при 110 и 120 K; тонкими линиями показано разложение первого аморфного гало на две фракции. При разложении положение гало для *LDA* модификации фиксировалось на значении $2\theta = 24^\circ$, что соответствует литературным данным. Положение гало для второй аморфной фазы определялось при разложении спектра исходного образца из условия минимизации отклонения между расчетной и экспериментальной кривыми. В результате такого разложения оказалось, что соотношение долей аморфных фракций в исходном образце приблизительно составляет $MDA/LDA \approx 7:1$ (при доле кристаллических включений $\sim 5\%$).

Определенное таким образом положение гало для второй аморфной фазы ($2\theta \approx 26.8^\circ$) оказалось очень близко к значению для *MDA* льда по данным работы [25] ($2\theta \approx 27.2^\circ$). Небольшое различие этих величин, свиде-

тельствующее о меньшей плотности полученного нами аморфного льда по сравнению с *MDA* льдом, может быть связано с наноразмерным характером порошка *NPA* (30–60 nm). Такое значительное уменьшение размера частиц может привести к изменению межмолекулярных расстояний в *NPA* образцах с большой долей приповерхностных молекул, то есть к уменьшению плотности.

Таким образом, проведенный анализ экспериментальных данных позволяет предположить, что синтезированный при распаде водно-гелиевого геля образец состоит из двух фаз аморфного льда, при этом большая часть (~83%) является льдом средней плотности *MDA*. При этом соотношение долей аморфных фракций для исходного образца приблизительно составляет $MDA/LDA \approx 7:1$ (при доле кристаллических включений ~5%).

После отжига исходного образца при температуре $T = 110$ K положение 1-го аморфного гало смещается в область малых углов примерно на 0.3° с очень незначительным уменьшением его полуширины. Это можно объяснить частичным превращением $MDA \rightarrow LDA$. Подобное превращение одной аморфной модификации в другую наблюдается при нагреве льда высокой плотности (*HDA*) и переходе его в *LDA*. Действительно, при фиксированных положениях максимумов гало для двух аморфных фаз на $2\theta = 24^\circ$ (*LDA*) и $2\theta = 26.8^\circ$ (*MDA*) смещение суммарного гало в сторону малых углов рассеяния означает изменение соотношения долей двух его компонентов: количество аморфного льда средней плотности *MDA* уменьшается, а количество *LDA* несколько увеличивается (рис. 1, *a, b*). Другое объяснение такому поведению аморфной составляющей образца может заключаться в процессе релаксации. Незначительное смещение аморфного гало *MDA* льда в сторону меньших углов рассеяния также наблюдалось на начальных стадиях нагрева в работе [25]. Отметим, что на этой стадии отжига аморфной фазы могут происходить и другие процессы, приводящие к смещению суммарного аморфного гало, например, релаксация аморфного состояния или окончательное удаление остаточного гелия из *NPA* образца, что также может несколько изменять его плотность. Поэтому для окончательных выводов о характере наблюдаемых слабых изменений содержания аморфной фракции в *NPA* образце при 110 K требуются дополнительные более детальные исследования кинетики превращения.

При температуре отжига 120 K суммарное содержание аморфных фаз несколько снижается (рис. 1, *c*) и начинает образовываться кубический лед I_c , но его доля, а значит, и скорость кристаллизации еще малы. При этом форма и положение общего аморфного гало продолжают изменяться: при незначительном уменьшении количества аморфной фазы в образце (после отжига при 120 K примерно на 7%) максимум гало заметно смещается в сторону малых углов рассеяния (рис. 1, *a*).

Следует отметить, что для проведения количественного анализа соотношения двух аморфных фаз необ-

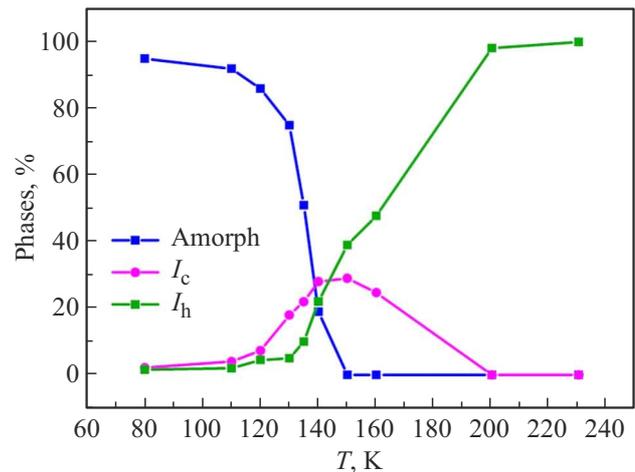


Рис. 2. Зависимости суммарной доли аморфных (*LDA* + *MDA*) и долей кристаллических фаз (I_h и I_c) от температуры отжига.

ходимо знать точные параметры их гало, полученные экспериментальным путем для каждой модификации отдельно, что сделать в нашем случае не представляется возможным. Кроме того, некоторый вклад в смещение суммарного аморфного гало в сторону меньших углов может вносить образование очень мелких кристаллитов на начальном этапе кристаллизации кубического льда I_c , так как его линия (111) в положении $2\theta \sim 24.25^\circ$ совпадает с малоугловой частью гало. Таким образом, это превращение также вносит ошибку в оценку количества *LDA* фазы при наличии процесса кристаллизации в образце. Учитывая эти обстоятельства, доли аморфных фаз и их изменение с температурой можно оценить только качественно. В связи с этим на рис. 2 представлена зависимость от температуры отжига только суммарного количества аморфной фракции (*LDA* + *MDA*), а также показано изменение долей кристаллических фаз.

Спектр рентгеновского рассеяния исследуемого образца, отожженного при температурах 130, 135 и 140 K, представлен на рис. 3. При температуре 130 K процесс кристаллизации образца ускоряется с образованием кубического льда I_c (его доля достигает ~18% всего образца, рис. 2) и уменьшением доли аморфной составляющей. В ходе выдержки образцов при $T = 135$ и 140 K (рис. 3, зеленая и синяя кривые соответственно) в кристаллических фазах протекают два параллельных процесса: образование I_c (из аморфной фазы появляются новые мелкие кристаллиты и растут ранее образовавшиеся) и начинается превращение кубического льда в гексагональный $I_c \rightarrow I_h$.

После отжига при 140 K содержание фазы I_h составляет уже ~22%, а кубического льда $I_c \sim 28\%$ (рис. 2). Количество аморфной фракции значительно уменьшается, хотя она не исчезает полностью. При этом в ходе выдержки при $T = 135$ K в ней происходят более сложные процессы: количество фазы *MDA* уменьшается, а вместо гало *LDA* появляется некоторая подложка

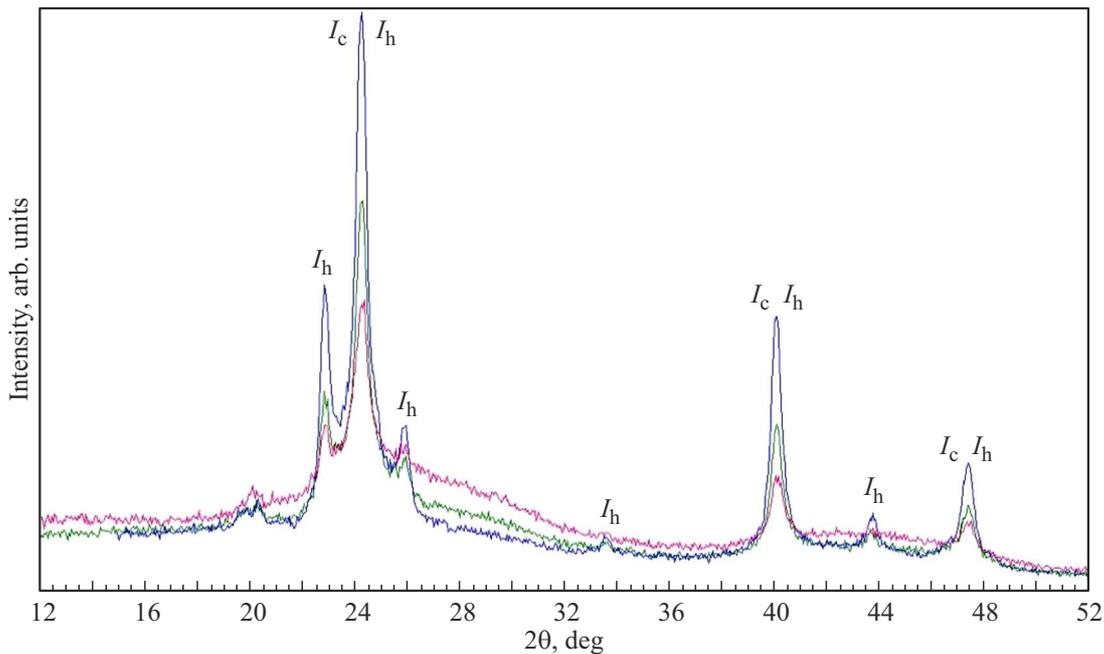


Рис. 3. Спектр рентгеновского рассеяния льда при отжиге при: 130 К — красная кривая; 135 К — зеленая кривая; 140 К — синяя кривая.

(„пьедестал“) под линиями кристаллических фаз. Эта особенность изменения дифракционной картины в процессе кристаллизации аморфного льда также рассматривалась в [13,37]. Механизм начальных стадий кристаллизации при этой температуре можно объяснить следующим образом. Известно, что при температуре стеклования $T_g = 136$ К происходит эндотермический переход из „замороженного“ аморфного в сверхвязкое жидкое состояние [7,8,18]. Поэтому можно предположить, что наблюдаемый аморфоподобный „пьедестал“ в спектре рассеяния рентгеновских лучей при температуре 135 К связан с этим переходом. Тогда после охлаждения сверхвязкой жидкости от температуры отжига (~ 135 К) до температуры рентгеновского измерения (85 К) происходит образование очень мелких (< 5 nm) кристаллитов с небольшим количеством аморфной матрицы между ними. Существование такой „промежуточной“ фазы было предложено в [37], где это состояние было обозначено как „ограниченная“ аморфная фаза (I_{ar}). При этом нанокристаллическая фракция может представлять собой нанокристаллы I_c , содержащие кристаллографические дефекты в виде гексагональных прослоек или смесь наноразмерных зародышей двух кристаллических фаз I_c и I_h одновременно. В нашем случае значительная часть образующихся нанокристаллов должна иметь структуру, близкую к гексагональному льду, о чем свидетельствует последующий интенсивный рост линий I_h при 140 К (рис. 3, синяя кривая).

Дальнейшее повышение температуры продолжает процесс кристаллизации (рис. 4). На спектрах исследуемого образца после отжига при 150 и 160 К линии

кристаллических фаз располагаются на еще заметном „пьедестале“, соответствующем „ограниченной“ аморфной фазе I_{ar} . Окончательно кубический лед переходит в гексагональный только при температурах выше 200 К. Отжиг при 230 К завершает превращение $I_c \rightarrow I_h$ и приводит к исчезновению (в пределах погрешности эксперимента) неупорядоченной компоненты. Размеры формирующихся кристаллитов I_h льда ($\sim 30\text{--}40$ nm) соответствуют размерам нанобразцов NPA , полученных из экспериментов по малоугловому рассеянию нейтронов [31]. Наблюдаемое структурное поведение исследуемого образца хорошо соответствует данным калориметрии MDA и LDA фаз [18,25].

4. Обсуждение

Отжиг исходного образца, проведенный при температуре 110 К, приводит, на первый взгляд, к небольшому изменению соотношения MDA и LDA модификаций, т. е. превращению MDA льда в LDA . Однако, как было сказано выше, невозможно получить точное количественное соотношение двух аморфных фракций, ввиду большой погрешности в их определении. Кроме того, на начальных стадиях отжига аморфной фазы могут происходить другие процессы, приводящие к смещению суммарного аморфного гало, например, релаксация аморфного состояния или окончательное удаление остаточного гелия из NPA образца, что также может несколько изменять его плотность. Таким образом, для прояснения природы наблюдаемых слабых изменений аморфной фракции

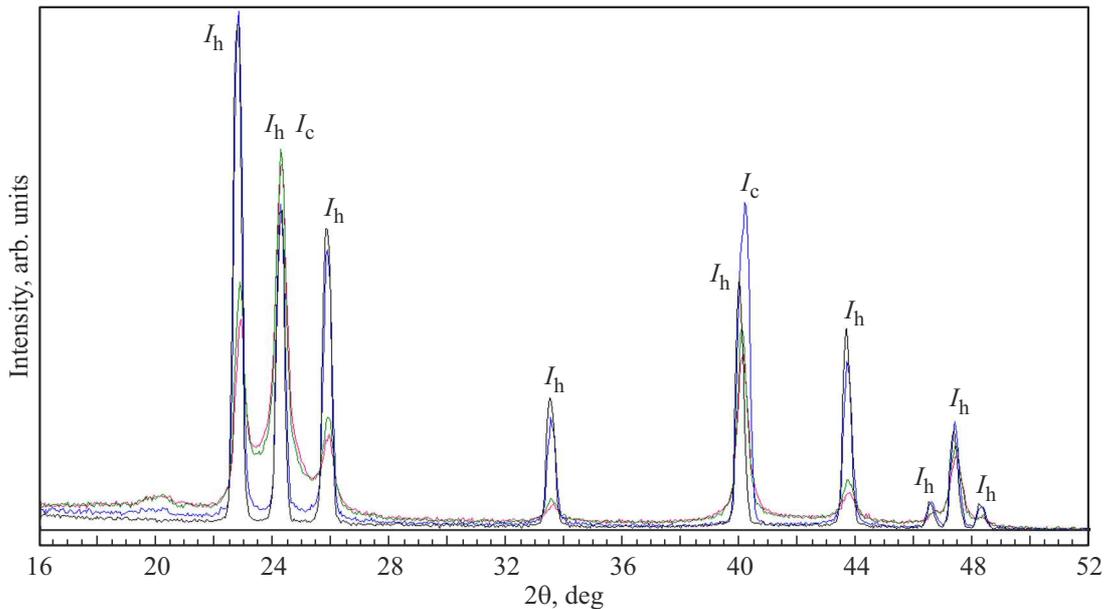


Рис. 4. Дифрактограмма образца после отжига при температурах: красный цвет — 150 К, зеленый — 160 К, синий — 200 К, черный — 230 К.

образцов *NPA* на начальном этапе отжигив требуются дополнительные более детальные исследования.

Результаты проведенных нами рентгеновских исследований можно интерпретировать в рамках предложенной авторами [25] структуры *MDA* состояния, близкого к структуре воды при нормальных условиях, учитывая то, что основное аморфное гало в наших исследованиях ($2\theta \approx 26.8^\circ$) и в работе [25] ($2\theta \approx 27.2^\circ$) близки. В рамках такой интерпретации аморфная составляющая образца состоит из двух аморфных фаз — *LDA* и *MDA*, причем доля последней составляет не менее 83%. Проведенные рентгеновские исследования в процессе отжига полученного образца позволили установить, что *MDA* фаза в наших экспериментах сохраняется при 120, 130, 135 и 140 К (рис. 1 и 3) и окончательно исчезает только после отжига образца при 150 К (рис. 4, а). Эти результаты хорошо согласуются с калориметрическими данными работы [25]. Более того, уменьшение количества *MDA* фазы хорошо коррелирует с ростом доли кубического льда I_c , тогда как количество *LDA* остается практически неизменным (в пределах ошибки) в ходе отжигив образца до температуры 135 К. Это позволяет предположить, что в *NPA* образце происходят два параллельных процесса: кристаллизация *MDA* льда через образование кубической фазы в гексагональную и превращение *LDA* при достижении температуры $T = 135$ К в „ограниченную“ I_{ar} фазу с последующей кристаллизацией.

Здесь следует отметить, что из-за наноразмерного состояния порошка в получаемом *NPA* образце может иметь место некоторое изменение ближнего порядка молекул H_2O , находящихся вблизи границы порошинок, по сравнению с объемом. При этом полученная моди-

фикация *NPA* аморфного льда по структуре аморфной сетки может являться неким промежуточным состоянием между сетками *lda* и *mda* фаз с меняющимся по глубине частицы ближним порядком, а не смесью двух отдельных фаз. Однако важно подчеркнуть, что и в этом случае большая часть аморфной структуры *NPA* образца близка к аморфному льду средней плотности.

Нагрев полученного аморфного образца выше 140 К приводит к значительному уменьшению доли всей аморфной составляющей в образце и росту кристаллов сначала кубической I_c , затем гексагональной I_h фаз льда. Качественно процесс кристаллизации аморфных образцов из водно-гелиевых гелей оказался сходным с наблюдавшимися ранее и описанными в литературе фазовыми превращениями в других аморфных водных льдах при их нагреве выше 135–140 К [8,10,13,16,18,21,24,27,37].

В целом, полученные данные хорошо коррелируют с результатами работы [25]. Кинетика фазовых переходов для аморфного льда, полученного методом перемолла (сильной пластической деформации), и образцов, полученных из водно-гелиевого геля, может различаться из-за разницы размеров частиц конгломератов (десятки микрон для перемолла и десятки нанометров для гелиевого метода) и наличием большого количества остаточного гексагонального льда (десятки процентов) в методе перемолла.

5. Заключение

Проведено изучение структурных превращений, происходящих при нагреве в наноразмерном (~ 30 – 60 nm) аморфном порошке льда, полученного в результате рас-

пада водно-гелиевого геля (*NPA*). Особенностью данного метода является закалка смеси паров воды в большом количестве газообразного гелия на поверхности сверхтекучего гелия. Результаты проведенных рентгеновских исследований интерпретировались на основе предложенной авторами [25] новой фазы аморфного льда средней плотности (*MDA*), близкой к структуре воды при нормальных условиях. Установлено, что в рамках такого описания доля *MDA* фазы в полученном образце составляет более 80%, остальная часть образца представляет собой *LDA* лед, а также следы кубического и гексагонального кристаллических льдов, суммарным количеством около 5%, что значительно ниже доли кристаллического льда, получаемого методом перефола [25].

Нагрев полученного аморфного (*NPA*) образца приводит к уменьшению доли аморфной составляющей и образованию сначала кубической I_c , затем гексагональной I_h фаз льда. Кристаллизация происходит через формирование промежуточного аморфно-нанокристаллического состояния, называемого в литературе „ограниченной“ фазой (I_{ar}).

Найдено, что процесс кристаллизации аморфных образцов, полученных из водно-гелиевых гелей, оказался сходным с наблюдавшимися ранее и описанными в литературе фазовыми превращениями в аморфных льдах, полученных другими методами.

Финансирование работы

Работа выполнялась по государственному заданию ИФТТ РАН. В.В. Синецын благодарит научно-образовательный проект НИУ ВШЭ (№ 23-00-001) за финансовую поддержку.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] E.F. Burton, W.F. Oliver. Proc. R. Soc. Lond. A **153**, 166 (1935).
- [2] P. Brüggeller, E. Mayer. Nature **288**, 569 (1980).
- [3] G.P. Johari, A. Hallbrucker, E. Mayer. Nature **330**, 552 (1987).
- [4] G.P. Johari, A. Hallbrucker, E. Mayer. Science **273**, 90 (1996).
- [5] A. Hallbrucker, E. Mayer, G.P. Johari. Phil. Mag. B **60**, 179 (1989).
- [6] J.P. Johari, A. Hallbrucker, E. Mayer. J. Chem. Phys. **92**, 6742 (1990).
- [7] A. Hallbrucker, E. Mayer, G.P. Johari. J. Chem. Phys. **93**, 4986 (1989).
- [8] I. Kohl, L. Bachmann, A. Hallbrucker, E. Mayer, T. Loerting. Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 3210 (2005).
- [9] O. Mishima, L.D. Calvert, E. Whalley. Nature **310**, 393 (1984).
- [10] E. Whalley. J. Less-Common Met. **140**, 361 (1988).
- [11] O. Mishima, L.D. Calvert, E. Whalley. Nature **314**, 76 (1985).
- [12] D.D. Klug, Y.P. Handa, J.S. Tse, E. Whalley. J. Chem. Phys. **90**, 2390 (1989).
- [13] A.M. Balagurov, O.I. Barkalov, A.I. Kolesnikov, G.M. Mironova, E.G. Ponyatovskii, V.V. Sinitsyn, V.K. Fedotov. JETP Lett. **53**, 30 (1991).
- [14] V.V. Sinitsyn, A.I. Kolesnikov. High Press. Res. **9**, 225 (1991).
- [15] Koichiro Umemoto, Renata M. Wentzcovitch. Phys. Rev. B **69**, 180103 (2004).
- [16] O. Mishima. Proc. Jpn. Acad. B **86**, 165 (2010).
- [17] M.C. Bellissent-Funel, L. Bosio, A. Hallbrucker, E. Mayer, R. Sridi-Dorbez. J. Chem. Phys. **97**, 1282 (1992).
- [18] T. Loerting, N. Giovambattista. J. Phys.: Condens. Matter. **18**, R919 (2006).
- [19] T. Loerting, K. Winkel, M. Seidl, M. Bauer, Ch. Mitterdorfer, Ph.H. Handle, Ch.G. Salzmann, E. Mayer, J.L. Finney, D.T. Bowron. Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 8783 (2011).
- [20] O. Mishima. J. Chem. Phys. **100**, 5910 (1994).
- [21] O.B. Стальгорова, Е.Л. Громницкая, В.В. Бражкин, А.Г. Дяпин. Письма в ЖЭТФ **69**, 9, 653 (1999).
- [22] Е.Л. Громницкая, А.Г. Дяпин, О.В. Стальгорова, И.В. Данилов, В.В. Бражкин. Письма в ЖЭТФ **96**, 12, 879 (2012).
- [23] R.J. Nelmes, John S. Loveday, Thierry Strässle, Craig L. Bull, Malcolm Guthrie, Gérard Hamel, Stefan Klotz. Nature Phys. **2**, 414 (2006).
- [24] T. Loerting, C. Salzmann, I. Kohl, E. Mayer, A. Hallbrucker. Phys. Chem. Chem. Phys. **3**, 5355 (2001).
- [25] Alexander Rosu-Finsen, Michael B. Davies, Alfred Amon, Han Wu, Andrea Sella, Angelos Michaelides, Christoph G. Salzmann. Science **379**, 474 (2023).
- [26] M.S. Elsässer, K. Winkel, E. Mayer, T. Loerting. Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 708 (2010).
- [27] T. Loerting, C. Salzmann, I. Kohl, E. Mayer, A. Hallbrucker. Phys. Chem. Chem. Phys. **3**, 5355 (2001).
- [28] Ph. Wernet, D. Nordlund, U. Bergmann, M. Cavalleri, M. Odellius, H. Ogasawara, L.Å. Näslund, T.K. Hirsch, L. Ojamäe, P. Glatzel, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson. Science **304**, 995 (2004).
- [29] C. Huang, K.T. Wikfeldt, T. Tokushima, D. Nordlund, Y. Harada, U. Bergmann, M. Niebuhr, T.M. Weiss, Y. Horikawa, M. Lectmaa, M.P. Ljungberg, O. Takahashi, A. Lenz, L. Ojamäe, A.P. Lyubartsev, S. Shin, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson. PNAS **106**, 15214 (2009).
- [30] V. Efimov, L. Mezhev-Deglin. Patent N 2399581 (2010).
- [31] V.B. Efimov, L.P. Mezhev-Deglin, C.D. Dewhurst, A.V. Likhov, V.V. Nesvizhevsky. Physics ID 808212 (2015). (<http://dx.doi.org/10.1155/2015/808212>)
- [32] L.P. Mezhev-Deglin. Phys.-Usp. **48**, 1061 (2005).
- [33] V. Efimov, A. Izotov, L. Mezhev-Deglin, V. Nesvizhevskii, O. Rybchenko, A. Zimin. Low Temper. Phys. **41**, 603 (2015).
- [34] V.B. Efimov, A.N. Izotov, A.A. Levchenko, L.P. Mezhev-Deglin, S.S. Khasanov. JETP Lett. **94**, 621 (2011).
- [35] V.B. Efimov, L.P. Mezhev-Deglin, O.G. Rybchenko. Low Temper. Phys. **46**, 155 (2020).
- [36] L.P. Mezhev-Deglin, A.M. Kokotin. JETP Lett. **70**, 756 (1999).
- [37] Peter Jenniskens, David F. Blake. Science **265**, 753 (1994).
- [38] Philip H. Handle, Thomas Loerting. J. Chem. Phys. **148**, 124508 (2018).

Редактор Т.Н. Василевская