

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Диффузное рассеяние рентгеновских лучей льдом вблизи точки плавленияВ. М. Силонов^{1,a}, В. В. Чубаров^{2,b}*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,*¹ *физический факультет, кафедра физики твердого тела;* ² *Центр гидрофизических исследований.**Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, ¹стр. 2; ²стр. 19.**E-mail: ^asilonov_v@mail.ru, ^bchub-rov@mail.ru*

Статья поступила 01.03.2011, подписана в печать 26.04.2011

На рентгенограмме льда, снятой при -10°C , наряду с рефлексами гексагональной фазы выявлено интенсивное диффузное рассеяние рентгеновских лучей, свидетельствующее о существовании в образце доли некристаллической фазы. Нагревание льда до температуры, близкой к температуре плавления, приводит к практически полному разрушению кристаллической фазы. При этом на дифрактограмме льда появляется интенсивное диффузное рассеяние рентгеновских лучей, характерное для метастабильной аморфной фазы с максимумом при 23°C по 2Θ . Первые максимумы функции радиального распределения метастабильной аморфной фазы льда оказались по положению близкими к первым радиусам координационных сфер гексагональной фазы.

Ключевые слова: лед, аморфный лед, функция радиального распределения.

УДК: 539.1:536.4. PACS: 61.10.-i, 07.85.Nc.

Введение

По современным представлениям, вода существует в жидкой, остеклованной и в твердой формах. Вода является жидкостью, но остеклованная вода (аморфный лед) может существовать при температуре ниже температуры стеклования (около 130K при нормальном давлении) [1]. Хотя аморфный лед является твердым телом, его структура напоминает разупорядоченное устройство жидкой фазы воды. Таким образом, порядок и хаос в аморфной структуре льда сосуществуют вместе, что является весьма нетривиальной ситуацией для традиционной физики конденсированных сред.

В последнее время полиаморфизм льда, как существование более одного аморфного состояния, привлекает пристальное внимание ученых. По этой тематике опубликовано несколько отличных обзоров [2, 3]. Изучение поведения аморфного льда важно как с научной точки зрения, так и в различных технологических приложениях [4–6].

Впервые аморфный лед был получен в 1935 г. быстрым осаждением водяных паров на холодную металлическую подложку при нормальном давлении [7]. С помощью метода дифракции рентгеновских лучей было показано, что при температуре образца выше -80°C на подложке формировался гексагональный лед I_h . При температуре ниже -110°C дифракционная картина состояла из двух диффузных линий, соответствовавших жидкой воде, т. е. на подложке формировался аморфный лед. Однако в этой работе не выявлено присутствие кубического льда I_c .

Как показано в работе [8], конденсация водяных паров на холодной подложке при температуре -160°C приводит к образованию в осажденной пленке, толщиной 60 мкм, аморфного льда, который в диапазоне температур от -160 до -130°C подвергается частичному и необратимому преобразованию в лед I_c . Диагностика

пленки проводилась методом дифракции рентгеновских лучей. Утверждается, что в пленке невозможно получить кристаллический лед I_c в чистом виде без аморфной фазы. Даже при температурах достаточно высоких для прямого образования льда I_c существует только смесь I_c с аморфным льдом, которая при температурах выше -130°C необратимо превращается в лед I_h .

Очень медленная конденсация паров воды (~ 4 мг/ч) при температуре 10 К позволила получить пленку аморфного льда толщиной около 1 мм и провести ее изучение методом дифракции рентгеновского излучения [9]. Построенные функции радиального распределения и функции корреляции для молекулярных центров аморфного льда указывают на его подобие жидкой воде и заметное отличие от ледовых фаз низкого давления I_h и I_c .

В работе [10] показано, что все попытки получения остеклованного льда быстрым охлаждением непосредственно жидкой воды неизменно приводят к образованию льда I_h . Существует только одна работа [11], где в одном из экспериментов при быстром охлаждении воды в жидком кислороде наблюдалось скачкообразное изменение теплоемкости при -147°C , которое авторы связывали с переходом стеклования воды. Однако в последующих экспериментах этот результат не удалось воспроизвести.

Прямое стеклование жидкой воды впервые было достигнуто в работе [12]. Вода быстро закаливалась при инъекции под давлением ~ 100 атм в криосреду с температурой 90 К эмульсии из капелек воды в *n*-гептане. В следующей работе [13] авторы получали остеклованную чистую неэмульсифицированную воду инъекцией высокоскоростной тонкой струи воды в энергично перемешиваемый жидкий пропан при температуре 80 К.

Все вышеперечисленные методы приводят к возник-

новению аморфного льда с низкой плотностью, обозначенного в литературе как LDA (low density amorphous ice). Ранее предполагалось, что LDA является нанокристаллом ввиду его структурного подобия такой наиболее общей форме льда, как лед I_h [14]. Однако в настоящее время считается доказанным, что LDA является аморфной формой льда, так как он трансформируется в высоко вязкую жидкость при нагревании до температуры перехода стеклования около 130 К [15].

Очевидно, что структуру кристаллической решетки льда можно изменить приложенным внешним давлением. В 1984 г. впервые был предложен способ получения аморфного льда высокой плотности (HDA, high density amorphous ice) [16]. При температуре 77 К и давлении 1 ГПа гексагональный лед I_h довольно легко превращался в аморфную фазу HDA с плотностью 1.31 ± 0.02 г/см³. Последующее нагревание HDA при нормальном давлении приводило к образованию при температуре ~ 117 К аморфной фазы, которая на рентгенограммах имела сходство с LDA, а плотность этой фазы, взвешенной в жидком азоте, была 0.94 ± 0.02 г/см³ [17].

Суммируя результаты многих экспериментов и противоречивых дискуссий, заметим, что переходы между формами LDA и HDA, несомненно, связаны с латентным теплом, как и в любом переходе первого рода. Однако они не являются обратимыми: переход от LDA к HDA осуществляется под давлением, а переход от HDA к LDA происходит при нагревании. Метастабильность обеих форм аморфного льда связана с динамикой замораживания.

Примером богатого полиаморфизма льда может служить недавнее открытие нового типа аморфного льда, названного VHDA (very high density amorphous ice) [18]. Аморфный лед VHDA получен изобарическим нагреванием HDA от 77 до 165 К при давлении 1.1 ГПа. Как показывают результаты Рамановской спектроскопии и метода дифракции рентгеновских лучей, восстановленный до нормального давления и до температуры 77 К, VHDA имеет плотность 1.25 г/см³, что на 9% выше, чем восстановленный HDA. При изохорическом нагревании VHDA от 77 до 140 К, начиная с давления 0.2 ГПа, он, как выяснилось, превращается обратно в HDA.

Таким образом, по современным представлениям, получение аморфного льда непосредственно из жидкой воды возможно только при низких температурах и высоких давлениях. Ранее аморфная структура льда при атмосферном давлении не наблюдалась. В литературе, посвященной рентгенографическому изучению структуры льда, также отсутствуют исследования диффузного рассеяния. Целью настоящей работы являлось изучение диффузного рассеяния рентгеновских лучей льдом вблизи точки плавления.

1. Методика измерений

Для измерения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей при температурах меньших 0°С была разработана низкотемпературная приставка к высокочувствительному рентгеновскому дифрактометру [19]. Исследуемая вода замораживалась в медной кювете объемом 1.4 см³ в жидком азоте. Важно отметить,

что вертикальная схема установки облучаемого образца в дифрактометре позволяла исследовать только твердые объекты. Как показали эксперименты, разработанная приставка поддерживает температуру образца в диапазоне до -30°C в течение всего продолжительного цикла регистрации рентгенограммы.

В настоящей работе использовалось монохроматизированное CuK_α излучение. Монохроматизация осуществлялась плоским монокристаллом кремния (плоскость 111). Монохроматор рентгеновского пучка изготовлен из кремния так, что отражающая плоскость кристалл-монокроматора /111/ пропускает только K_α -излучение. Рассеянное излучение регистрировалось при помощи сцинтилляционного счетчика. Образец, счетчик и кристалл-монокроматор располагаются на одной фокусирующей окружности. Для обеспечения независимости коэффициента поглощения от угла падения рентгеновских лучей на образец применялась схема съемки, при которой угол падения рентгеновских лучей равнялся углу отражения. Для сведения рассеяния воздухом к минимуму использовался коллиматор, установленный перед счетчиком, что позволяет исключить около 80% этого рассеяния. Оставшуюся часть интенсивности рассеяния от воздуха исключали путем вычитания половины измеренной интенсивности в отсутствие образца. Измерения интенсивности диффузного фона проводилось по точкам.

Известно, что интенсивность диффузного рассеяния состоит из паразитной и эффективной частей. Паразитную часть в свою очередь можно представить в виде суммы космического фона, шума установки и рассеяния воздухом. Все перечисленные выше компоненты исключались из измеренных интенсивностей. Космический шум и фон установки определяли при выключенном высоком напряжении (перекрытый первичный пучок). Интенсивность рассеянного рентгеновского излучения приводилась к электронным единицам с помощью измерения на больших углах интенсивности рассеяния от плавленого кварца по методике [20].

2. Результаты

Результаты измерений интенсивности рассеяния рентгеновских лучей льдом, проведенных при -10°C , показаны на рис. 1. Видно, что в соответствии с диаграммой состояния на дифрактограмме льда, снятой при -10°C присутствуют структурные рефлексы. Положения структурных рефлексов отвечают кристаллической решетке гексагонального льда с параметрами $a = 4.52$ Å и $c = 7.36$ Å [21]. Как известно, интенсивность диффузного рассеяния на несколько порядков меньше интенсивности самых сильных рефлексов, поэтому при изучении диффузного рассеяния их исключают из рассмотрения. Для доказательства факта существования диффузного рассеяния необходимо использовать высокочувствительный дифрактометр.

На рис. 2 приведена та же дифрактограмма гексагонального льда, что и на рис. 1, но с ограниченными по амплитуде рефлексами на уровне 1000 импульсов. Видно, что на дифрактограмме кристаллического гексагонального льда присутствует интенсивное диффузное рассеяние рентгеновских лучей, свидетельствующее о существовании в образце доли некристалличе-

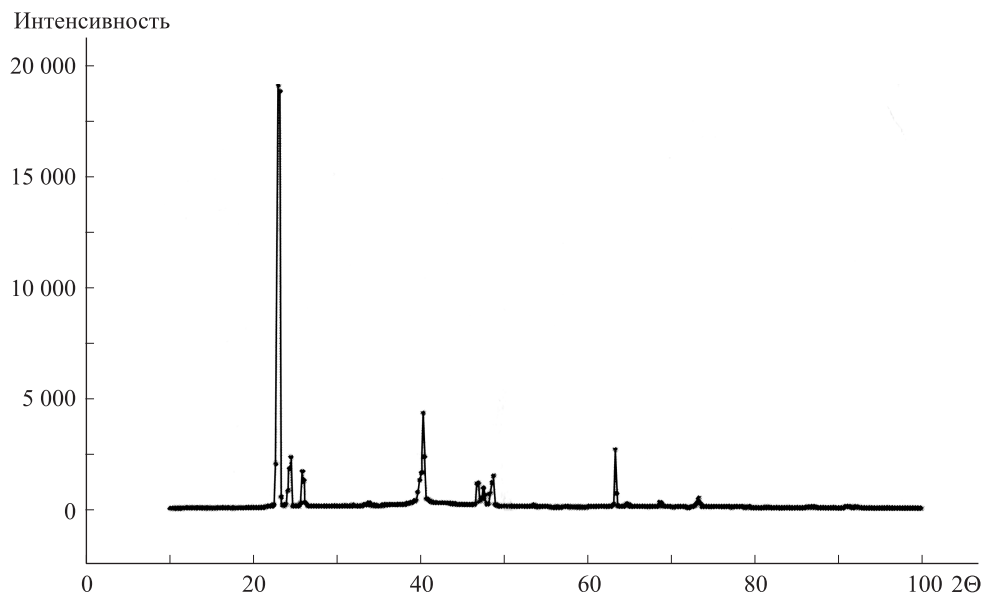


Рис. 1. Дифрактограмма льда, полученная при температуре -10°C

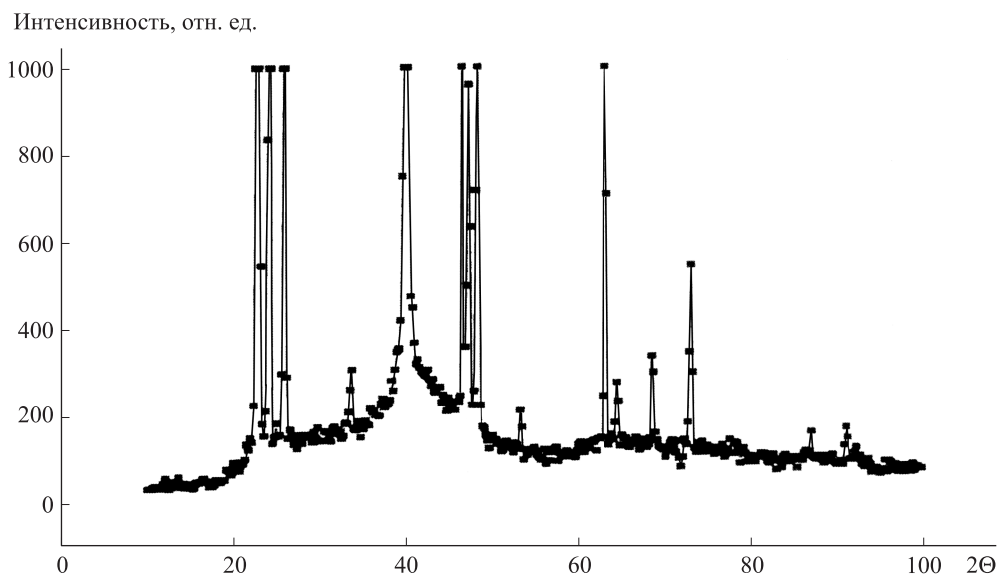


Рис. 2. Дифрактограмма льда, полученная при температуре -10°C (рефлексы ограничены по амплитуде)

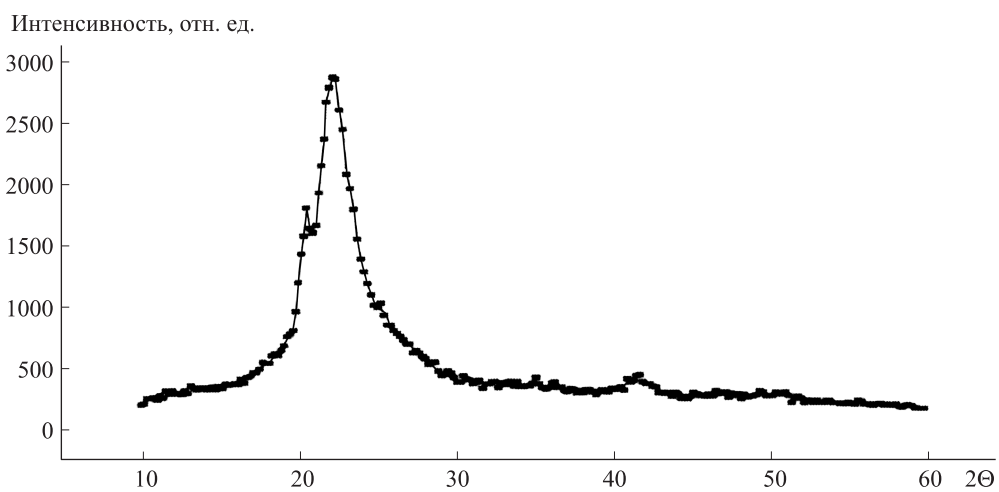


Рис. 3. Дифрактограмма льда, полученная вблизи точки плавления при атмосферном давлении

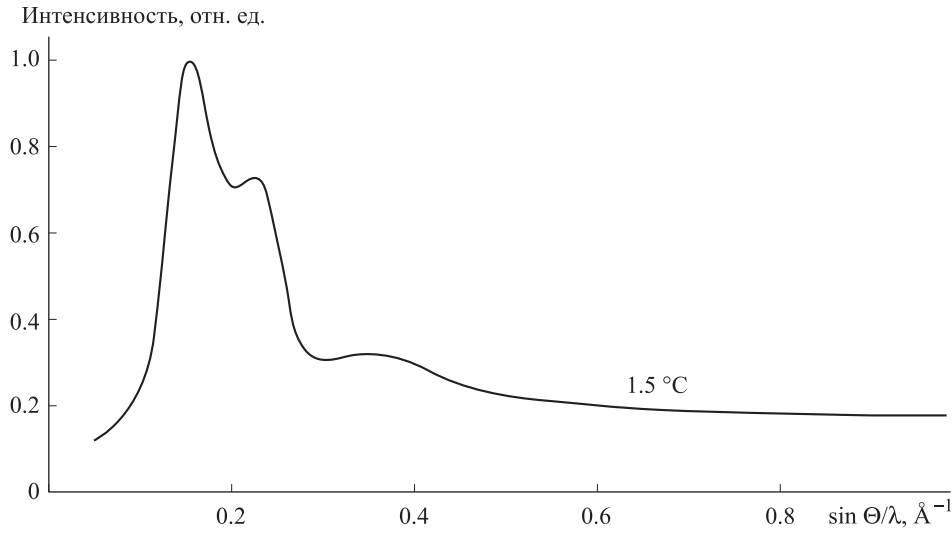


Рис. 4. Дифрактограмма воды, полученная при температуре 1.5 °С в работе [23]

ской фазы. Изучение подобного диффузного рассеяния в металлах и металлических сплавах позволяет получить ценную информацию как о несовершенствах их кристаллической структуры, так и о ближнем порядке и статических смещениях [20, 22].

В настоящей работе также проводилось изучение рассеяния рентгеновских лучей вблизи температуры плавления льда. На рис. 3 приведены результаты измерений, проведенных при температуре -3°C . Из рис. 3 видно, что на дифрактограмме льда, снятой вблизи температуры плавления, отсутствуют структурные рефлексы гексагонального льда и присутствует интенсивное диффузное рассеяние, характерное для аморфного состояния. Там же видны следы почти полностью разрушенной кристаллической структуры льда I_h . Максимальное значение диффузного рассеяния льда соответствует углу скольжения 2Θ , равному 22.3° .

Для сравнения на рис. 4 приведена дифрактограмма воды, снятая также на $\text{CuK}\alpha$ при 1.5°C [23]. Видно, что на дифрактограмме воды присутствует более сложное рассеяние, включающее три диффузных максимума. Первый из них, самый интенсивный, соответствует значению $\sin \Theta/\lambda \approx 0.153$, что отвечает углу $2\Theta = 27^{\circ}$. По величине этот угол близок к углу, на котором реализуется максимум диффузного рассеяния льда. Из сопоставления кривых рассеяния льда и воды видно, что при таянии льда наблюдается заметная перестройка метастабильной квазикристаллической структуры. В [23] по данным рассеяния рентгеновских лучей были построены функции радиального распределения воды, максимумы которых быстро уменьшались с ростом межатомных расстояний.

В целях построения функции радиального распределения $F(r)$ метастабильного аморфного льда использовалось выражение [23]

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} si(s) \sin rs ds, \quad (1)$$

где r — расстояние от центра любого атома кислорода, ρ_0 — плотность воды или льда, выраженная в молекулах на кубический ангстрем, $s = 4\pi \sin \Theta/\lambda$,

$i(s) = I/(Nf^2) - 1$, f — атомный фактор рассеяния, I/N — экспериментально измеренная интенсивность на одну молекулу, выраженная в электронных единицах. Выражение (1) можно использовать для построения функции радиального распределения аморфного льда в предположении малости вклада атомов водорода в интенсивность рассеяния рентгеновских лучей.

Расчет функции радиального распределения аморфного льда $4\pi r^2 \rho(r)$ проводился в интервале по r от 2 до 7 Å. Результаты расчета приведены на рис. 5.

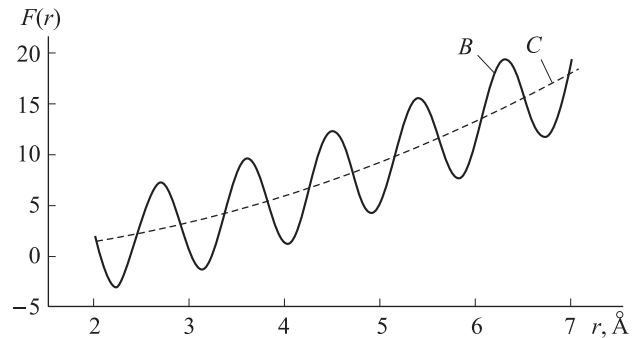


Рис. 5. Зависимость функции радиального распределения $F(r)$ аморфного льда от межатомного расстояния r ($4\pi r^2 \rho(r)$ — кривая B; $4\pi r^2 \rho_0$ — кривая C)

Из рисунка видно, что функция радиального распределения аморфного льда $4\pi r^2 \rho(r)$ представляет собой осциллирующую функцию (кривая B) около плавной функции $4\pi r^2 \rho_0$ (кривая C). Наблюдаемое чередование максимумов и минимумов этой кривой сохраняется и при больших r . Однако с ростом межатомного расстояния r наблюдаются отклонения от периодичности, характерной для кристаллического состояния. Положения первых пяти максимумов функции $4\pi r^2 \rho(r)$ аморфного льда оказались соответственно равными 2.7, 3.6, 4.5, 5.4 и 6.3 Å. Наблюдаемые максимумы этой функции характеризуют положения максимальных значений распределения электронной плотности в метастабильном аморфном образце льда и должны коррелировать с радиальным распределением атомов кислорода в кристаллической решетке льда I_h .

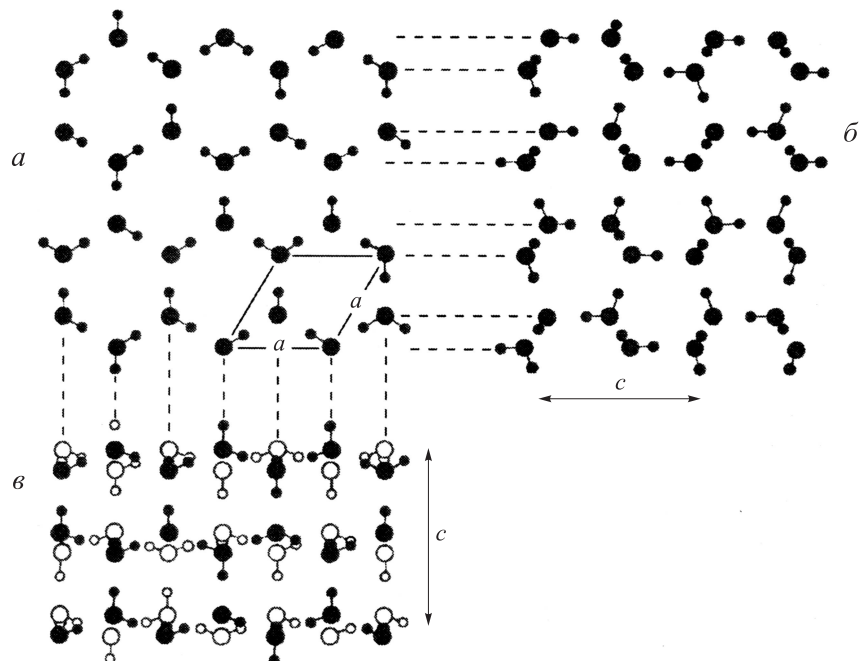


Рис. 6. Расположение атомов кислорода и водорода в кристаллической решетке гексагонального льда. Атомы кислорода, лежащие на различных уровнях, показаны большими, а атомы водорода — малыми кружками ($a = 4.52 \text{ \AA}$, $c = 7.36 \text{ \AA}$ [21]). Проекция вдоль $\langle 001 \rangle$ (а), $\langle 100 \rangle$ (б) и $\langle \sqrt{3}20 \rangle$ (в)

Расположение атомов водорода и кислорода в кристаллической решетке гексагонального льда приведено на рис. 6. Исходя из схемы расположения атомов кислорода в кристаллической решетке льда I_h (рис. 6), были рассчитаны радиусы пяти первых координационных сфер. Они оказались соответственно равными 2.61, 3.69, 4.52, 5.22 и 6.9 \AA . Сопоставляя их со значениями положений первых пяти максимумов рассчитанной кривой функции радиального распределения метастабильного аморфного льда, видим, что для первых четырех координационных сфер они оказались близкими по величине. Наибольшее расхождение наблюдается для пятой координационной сферы. Оно составило около 10%. Подобный результат не является случайным и свидетельствует о квазикристаллической структуре метастабильного аморфного льда, возникающей вблизи температуры плавления.

Заключение

В результате исследований зарегистрировано наличие аморфной структуры льда вблизи точки плавления. На дифрактограмме льда выявлено интенсивное диффузное рассеяние рентгеновских лучей. Показано, что первые максимумы функции радиального распределения аморфного льда близки по положению к первым радиусам координационных сфер гексагональной фазы льда. Предложенный метод в дальнейшем позволит исследовать как статические, так и динамические структурные деформации гексагонального льда при температуре, близкой к температуре фазового перехода.

Список литературы

1. Mishima O., Stanley H.E. // Nature. 1998. **396**. P. 329.

2. Loerting T., Giovambattista N. // J. Phys. Condens. Matter. 2006. **18**. P. 919.
3. Debenedetti P.G. // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. **15**. P. 1669.
4. McMillan P.F. // J. Mater. Chem. 2004. **14**. P. 1506.
5. Duman J.G., Wu D.W., Xu L. et al. // Q. Rev. Biol. 1991. **66**. P. 387.
6. Chen L., DeVries A.L., Cheng C.H.C. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1997. **94**. P. 3817.
7. Burton E.F., Oliver W.F. // Proc. R. Soc. Lond. 1936. **A153**. P. 166.
8. Dowell L.G., Rinfret A.P. // Nature. Lond. 1960. **188**. P. 1144.
9. Venkatesh C.G., Rice S.A., Narten A.H. // Science. 1974. **186**. P. 927.
10. Fletcher N.H. // Rep. Prog. Phys. 1971. **34**. P. 913.
11. Pryde J.A., Jones G.O. // Nature. 1952. **25**. P. 685.
12. Brüggeller P., Mayer E. // Nature. 1980. **288**. P. 569.
13. Mayer E., Brüggeller P. // Nature. 1982. **298**. P. 715.
14. Blackman M., Lisgarten N.D. // Proc. R. Soc. Lond. 1957. **A239**. P. 93.
15. Johari G.P., Hallbrucker A., Mayer E. // Nature. 1987. **330**. P. 552.
16. Mishima O., Calvert L.D., Whalley E. // Nature. 1984. **310**. P. 393.
17. Mishima O., Calvert L.D., Whalley E. // Nature. 1985. **314**. P. 76.
18. Loerting T., Schustereder W., Winkel K. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. **3**. P. 5355.
19. Силонов В.М., Чубаров В.В. Препринт физфака МГУ. 2008. № 11. С. 7.
20. Иверонова В.И., Кацнельсон А.А. Ближний порядок в твердых растворах. М., 1977.
21. Lonsdale D.K. // Proc. Roy. Soc. 1958. **247**, N 1256. P. 424.
22. Кривоглаз М.А. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах. Киев, 1984.
23. Morgan J., Warren B.E. // J. Chem. Phys. 1938. **6**. P. 666.

Diffuse X-ray scattering from ice near melting point**V. M. Silonov**^{1,a}, **V. V. Chubarov**^{2,b}¹*Department of Physics of Solid States, Faculty of Physics;* ²*Hydrophysical Research Center, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.**E-mail:* ^a *silonov_v@mail.ru,* ^b *chub-rov@mail.ru.*

On the roentgenogram along with reflections of hexagonal phase at the temperature -10°C the intensive diffuse X-ray scattering of ice was investigated. It is the evidence of existence the amorphous part at the sample. There is practically complete destruction of crystalline state by the heating of ice to the melting point. At that the roentgenogram exhibits the intensive diffuse X-ray scattering, characteristic for metastable amorphous phase with maximum at 23°C on 2θ . As seemed, for metastable amorphous phase of ice the first maximums of the radial distribution function were came close according to positions to first radii of the coordination spheres of hexagonal phase.

Keywords: ice, amorphous ice, radial distribution function.

PACS: 61.10.-i, 07.85.Nc.

*Received 1 March 2011.*English version: *Moscow University Physics Bulletin* 4(2011).**Сведения об авторах**

1. Силонов Валентин Михайлович — докт. физ.-мат. наук, профессор, гл. науч. сотр.; тел.: (495) 939-43-08, e-mail: silonov_v@mail.ru.
2. Чубаров Василий Васильевич — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр.; тел.: (495) 939-47-08, e-mail: chub-rov@mail.ru.