

04,07

## Аморфный лед средней плотности, полученный разложением водно-гелиевого геля

© В.В. Синицын<sup>1,2</sup>, О.Г. Рыбченко<sup>1,2</sup>, В.Б. Ефимов<sup>1</sup>, А.А. Вирус<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт физики твердого тела РАН,  
Черноголовка, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский университет „Высшая школа экономики“,  
Москва, Россия

<sup>3</sup> 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/cm<sup>3</sup> 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  $\sim 77$  К и давлении  $\sim 1.1–1.2$  GPa происходит аморфизация образца с плотностью  $1.15–1.17$  g/cm<sup>3</sup> [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  $\sim 0.05$  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 ( $\sim 77$  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  $\sim 1$  g/cm<sup>3</sup> и при его нагреве происходит фазовый переход в  $I_h$  кристаллическую фазу ( $T \sim 150$  K, 1 atm) с тепловым эффектом  $\sim 1.21$  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  $\sim 2$ –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  $\sim 1$  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  $\approx 1$  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  $CuK_\alpha$ -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.

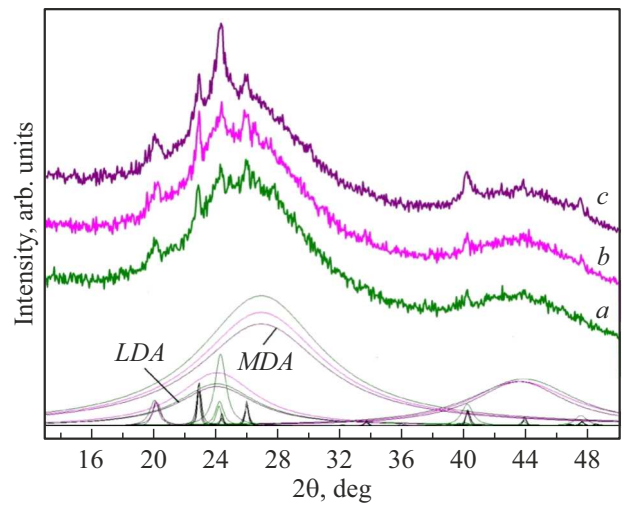
Изучение влияния режимов отжига на структурные изменения проводили путем последовательного повышения температуры образца до температуры отжига и выдержки образца в этих условиях в течение контролируемого времени (обычно 15 min) с последующим охлаждением до температуры измерения. Температура при отжиге поддерживалась с точностью  $\pm 1$  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  $43.5^\circ$  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  $0.3^\circ$  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-

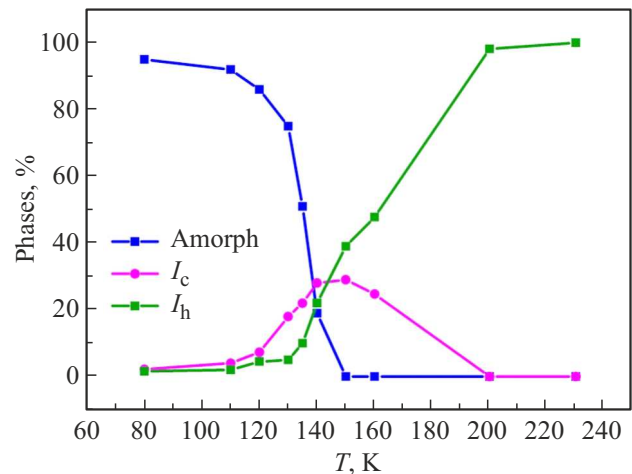
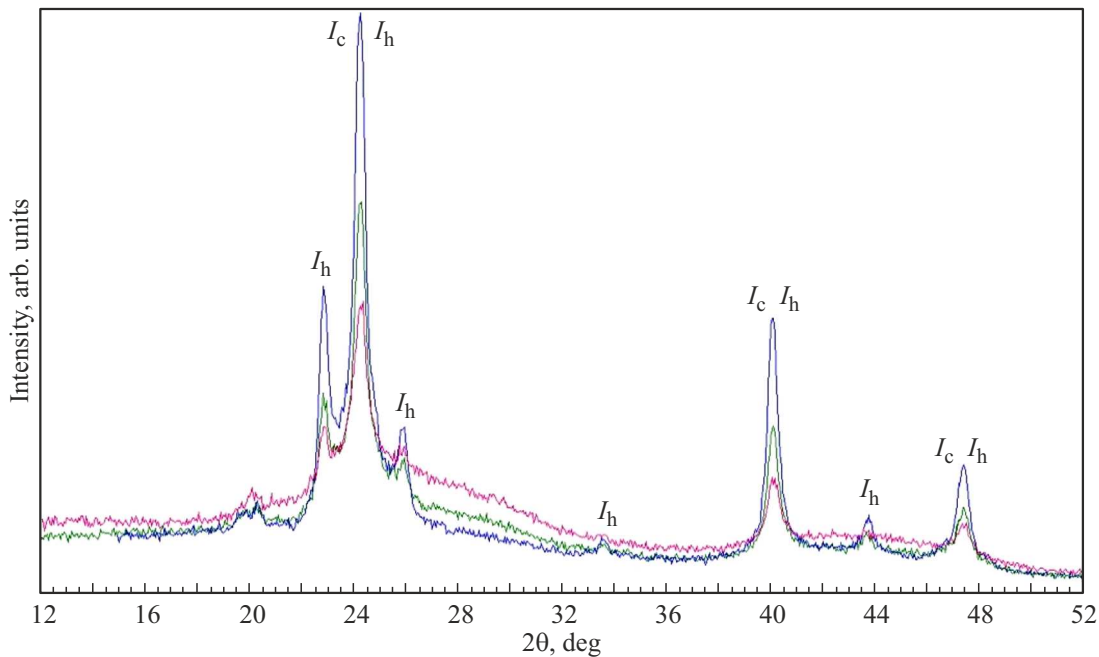


Рис. 2. Зависимости суммарной доли аморфных (*LDA* + *MDA*) и долей кристаллических фаз ( $I_h$  и  $I_c$ ) от температуры отжига.

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.

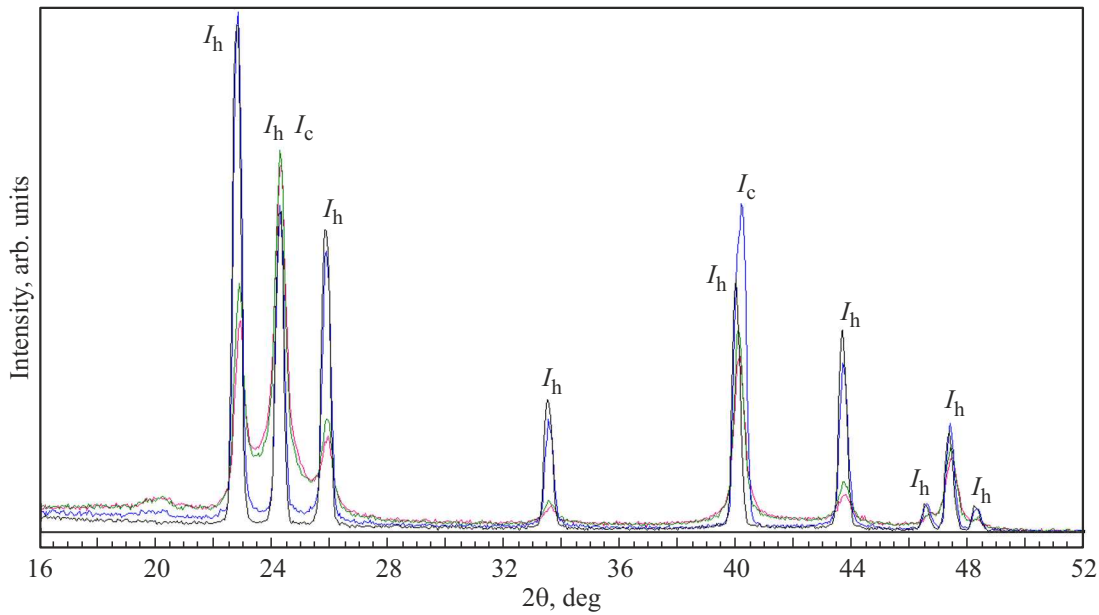
(„пьедестал“) под линиями кристаллических фаз. Эта особенность изменения дифракционной картины в процессе кристаллизации аморфного льда также рассматривалась в [13,37]. Механизм начальных стадий кристаллизации при этой температуре можно объяснить следующим образом. Известно, что при температуре стеклования  $T_g = 136$  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 ( $\sim 135$  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 перемол (сильной пластической деформации), и образцов, полученных из водно-гелиевого геля, может различаться из-за разницы размеров частиц конгломератов (десятки микрон для перемол и десятки нанометров для гелиевого метода) и наличием большого количества остаточного гексагонального льда (десятки процентов) в методе перемол.

## 5. Заключение

Проведено изучение структурных превращений, происходящих при нагреве в наноразмерном ( $\sim 30$ – $60$  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