

ОБРАЗОВАНИЕ И СОСТАВ КЛАТРАТНОЙ ФАЗЫ В СИСТЕМЕ $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 1.8 кбар

Баркалов О.И., Клямкин С. Н.⁽¹⁾, Ефимченко В.С.*^{*}, Антонов В.Е.

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка Московской обл., Россия.

⁽¹⁾ Московский государственный университет, Химический факультет,
119992 Москва, Россия

*Факс: 7 096 524 9701, E-mail: efimchen@issp.ac.ru

Введение

Система вода-водород представляет фундаментальный интерес, так как состоит из самых распространенных веществ в природе. Молекулярный водород, замороженный в лед, обнаружен даже в межзвездной пыли [1]. Исследование методом ДТА [2] выявило аномалии на линии распада твердой фазы $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ при давлении 1 кбар. Было высказано предположение, что в интервале давлений от 1 до 4 кбар образуется клатратная фаза гидрата водорода. Клатратная фаза со структурой $s\Pi$ недавно была синтезирована из жидкости при давлении 2 кбар и температуре -24°C [3,4]. В работе [4] на основании нейтронографического исследования для состава этой фазы получена оценка $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = 136:(32+X)$, где X изменяется от 0 до 16 в зависимости от давления и температуры.

Целью наших исследований являлось изучение перехода гексагонального льда I_h в клатратную фазу и обратно, а также изучение перехода жидкой фазы в клатратную. Переходы определялись по изменению растворимости водорода в H_2O при давлениях от 0.2 до 1.8 кбар. Описание экспериментальной установки и методики расчетов дано в работе [5].

Результаты и обсуждение

Из литературных данных известны объемы различных фаз гидрата водорода [3,4,6]. Это позволяет *in situ* определять содержание водорода в различных фазах воды. В экспериментах измерялось стационарное значение давления, достигавшееся после изменения температуры или общего количества водорода в измерительной системе. В отсутствие фазовых переходов дрейф давления продолжался около 5 минут, при переходах $I_h \rightarrow s\Pi$ и $s\Pi \rightarrow I_h$ примерно 1 час, а при синтезе фазы $s\Pi$ из жидкости – порядка 3-5 минут.

Растворимость водорода в фазе льда I_h при $T = -22^\circ\text{C}$ возрастала от 0.1 вес.% при $P = 0.5$ кбар до 0.3 вес.% при $P = 1$ кбар,

непосредственно перед переходом в клатратную фазу $s\Pi$ (Рис. 1). После перехода количество растворенного водорода в фазе $s\Pi$ составляло около 1.2 вес.%. При повышении давления до 1.8 кбар растворимость водорода возрастала до 2 вес.%.

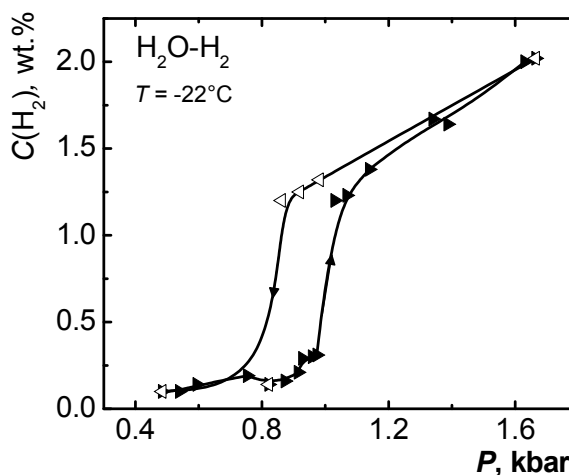


Рис. 1. Растворимость водорода во льде при температуре -22°C . Темные треугольники – повышение давления; светлые треугольники – понижение.

В процессе снижения давления при всех исследованных температурах наблюдалось плавное уменьшение количества водорода, растворенного в клатратной фазе. Например, при $T = -22^\circ\text{C}$ состав уменьшался с 2 вес. % при $P = 1.8$ кбар до 1.2 вес.% при $P \approx 0.8$ кбар, после чего происходил переход в фазу льда I_h .

На Рис. 2 показана изобара растворимости водорода в жидкой воде и в фазе $s\Pi$ при $P = 1.3$ кбар. Количество водорода, растворенного в жидкости, возрастало от 0.2 вес.% при $+16^\circ\text{C}$ до 0.4 вес.% при -18°C . После перехода в клатратную фазу растворимость водорода возрастала до 1.9–2.0 вес.%.

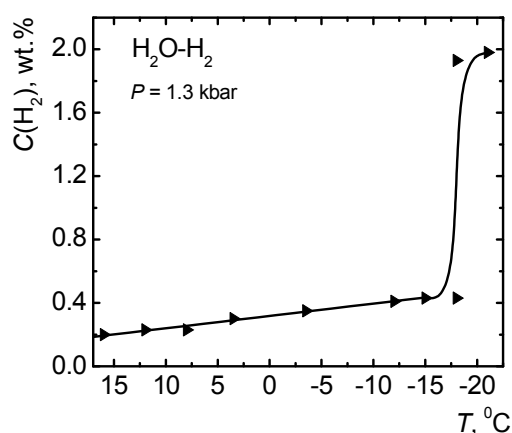


Рис. 2. Растворимость водорода в H_2O в процессе понижения температуры при давлении 1.3 кбар.

На Рис. 3 показан участок T - P диаграммы, построенной по результатам наших измерений. Давление перехода льда I_h в клатратную фазу $s\text{II}$ составляет около 1 кбар и слабо зависит от температуры. Давление обратного перехода фазы $s\text{II}$ в лед I_h уменьшается с понижением температуры от 0.9 кбар при -18°C до 0.5 кбар при -36°C . Синтез клатратной фазы из жидкости происходит на 5-7 градусов ниже температуры плавления льда I_h при том же давлении.

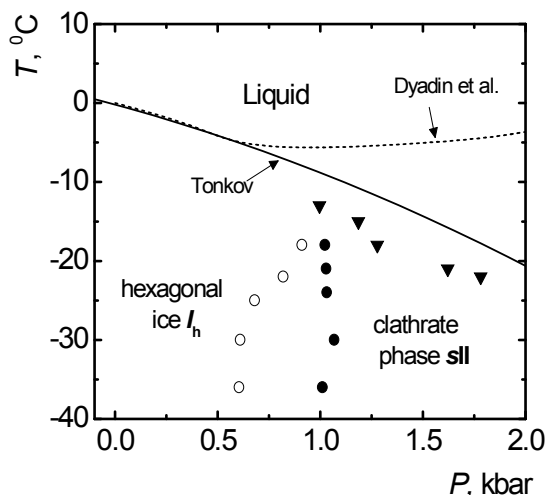


Рис. 3. T - P диаграмма системы H_2O - H_2 . Темными кружками обозначены точки фазового перехода $I_h \rightarrow s\text{II}$; светлыми кружками – перехода $s\text{II} \rightarrow I_h$; темными треугольниками обозначены точки синтеза фазы $s\text{II}$ из жидкости при понижении температуры. Пунктир – линия распада клатратной фазы $s\text{II}$, определенная в [2];

сплошная линия – температура плавления льда согласно [6].

Выводы

Нами впервые обнаружено фазовое превращение между льдом I_h и клатратной фазой $s\text{II}$ и определены давления переходов $I_h \rightarrow s\text{II}$ и $s\text{II} \rightarrow I_h$ в интервале температур от -18 до -36°C . Построена линия синтеза клатратной фазы $s\text{II}$ из жидкости в интервале давлений от 1.0 до 1.8 кбар.

Впервые *in situ* определена температурная и барическая зависимости растворимости водорода в клатратной фазе $s\text{II}$. Полученный минимальный состав 1.2 вес.% соответствует отношению $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = 136:15$. Этот результат противоречит оценке $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2 = 136:32$, сделанной в [4] для минимального содержания водорода, необходимого для устойчивости клатратной структуры.

Работа выполнена при поддержке Программы РАН «Физика и механика сильно сжатого вещества» и Фонда содействия отечественной науки.

Литература

1. Sandford S.A., Alamandola L.J., Geballe T.R. Spectroscopic detection of molecular hydrogen frozen in interstellar ices. *Science* 1993; 262: 400-402.
2. Дядин Ю.А., Ларионов Э.Г., Манаков А.Ю. Клатратообразование в системе вода-благородный газ (водород) при высоких давлениях. *Журнал Структурной Химии* 1999; 40(5): 974-980.
3. Mao W.L., Mao H., Goncharov A.F., et al. Hydrogen clusters in clathrate hydrate. *Science* 2002; 297: 2247-2249.
4. Lokshin K.A., Zhao Y., He D., et al. Structure and dynamics of hydrogen molecules in the novel clathrate hydrate by high pressure neutron diffraction. *Physical Review Letters* 2004; 93(12): 125503-125507.
5. Klyamkin S.N., Verbetsky V.N. Interaction of intermetallic compounds with hydrogen at pressures up to 250 MPa: the $\text{LaCo}_{5-x}\text{Mn}_x\text{-H}_2$ and $\text{CeNi}_5\text{-H}_2$ systems. *J. of Alloys and Compounds* 1993, 194: 41-45.
6. Tonkov E.Yu. High Pressure Phase Transformations. Vol. 2. Ed. Ponyatovsky E.G. Philadelphia: Gordon & Breach, 1992. P. 448-450.