

ЕФИМЧЕНКО Вадим Сергеевич

**ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ВОДОРОД ПРИ ВЫСОКИХ
ДАВЛЕНИЯХ**

Специальность 01.04.07-Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

ЧЕРНОГОЛОВКА 2008

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институт физики твердого тела РАН.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
Антонов Владимир Евгеньевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Суворов Эрнест Витальевич

доктор химических наук, профессор
Томилин Игорь Аркадьевич

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики РАН

Защита состоится « » ноября 2008 г. в на заседании диссертационного совета Д 002.100.01 при Учреждении Российской академии наук Институт физики твердого тела РАН по адресу: 142432, г. Черноголовка Московская обл., ул. Институтская, 2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской академии наук ИФТТ РАН.

Автореферат разослан « » октября 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

В.Н. Зверев

© В.С. Ефимченко, 2008
© ИФТТ РАН, 2008

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность темы.

Лед может поглощать в больших количествах многие газы – метан и другие углеводороды, азот, кислород, благородные газы, гелий – образуя гидраты. В гидратах кристаллическая решетка вещества-хозяина построена из молекул воды, связанных между собой водородными связями, а молекулы гостя располагаются в полиэдрических пустотах этой решетки. Гидраты, в которых молекулы гостя не образуют прочных химических связей с водным каркасом (взаимодействие гость-хозяин – только ван-дер-ваальсово), называют клатратными гидратами. Слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие с молекулами-гостями, тем не менее, необходимо для устойчивости клатратной структуры, и ни один из клатратных гидратов не может быть термодинамически стабильным в отсутствие молекул-гостей в полостях.

Типичными клатратными фазами являются гидраты метана и других природных газов. Исследованию этих гидратов посвящено наибольшее число работ. В значительной степени это вызвано открытием в земной коре гигантских залежей гидратов метана – по существующим оценкам [1], запасы метана в таком виде превосходят все запасы углеводородного топлива на планете и способны оказывать решающее воздействие на климат планеты в случае высвобождения из гидратной формы.

Интенсивное развитие газогидратной тематики в последние 15–20 лет, связанное с осознанием перспективности гидратов как источника топлива и важного компонента природных экосистем, стимулировало интерес к изучению фазовых превращений в самых разнообразных системах вода-газ для установления общих закономерностей гидратообразования. В результате большого количества исследований, в том числе, с применением высоких давлений, были построены фазовые диаграммы систем вода-метан, вода-инертные газы, вода-аммиак и т.д. Были изучены кристаллические структуры полученных фаз, их устойчивость и сорбционные способности (см. обзор [2]).

К числу систем, представляющих наибольший самостоятельный интерес, принадлежит система водород-вода. В этой системе обнаружено 3 гидрата: кубическая клатратная фаза sII , образующаяся при давлениях водорода 1–3.6 кбар [3,4], тригональная фаза C_1 (раствор водорода в фазе высокого давления лед-II), устойчивая в диапазоне давлений 3.6–23 кбар [5] и кубическая фаза C_2 , образующаяся при более высоких давлениях [5]. Кривая плавления этих фаз в атмосфере водорода была изучена методом дифференциального термического анализа (ДТА) до давления 15 кбар [3] и путем визуальных наблюдений в алмазных наковальнях при давлениях от 7 до 32 кбар [5]. Кристаллическая структура дейтерозамещенной sII фазы и ее эволюция при нагреве образца от 40 до 170–200 К при давлениях 2 кбар и 1 бар были исследованы методом нейтронной дифракции [6].

Самой привлекательной фазой для более подробного изучения был водородный клатратный гидрат sII . Физические свойства этой фазы и границы ее устойчивости по составу, давлению и температуре интересны для астрофизики. Водород-водяные смеси являются одним из основных строительных материалов многих планет, и фаза sII существует в диапазоне давлений и температур, характерных, например, для ледяных спутников планет-гигантов. Большое количество молекулярного водорода содержит межзвездный лед [7], причем, вероятнее всего, в форме клатрата sII [4], что обуславливает интерес к изучению границ метастабильной устойчивости этого клатрата по составу и температуре при низких давлениях.

Кроме того, благодаря относительно большому содержанию водорода – до 3.9 вес.% – и умеренным давлениям синтеза, клатрат sII считается перспективным как материал-аккумулятор водорода для нужд водородной энергетики [8]. Безусловно, использовать клатратную фазу можно будет не в чистом виде, а с добавлением различных присадок для обеспечения технологически приемлемых условий введения и выделения водорода. Однако перед оптимизацией параметров материала также сначала требуется изучить состав и устойчивость фаз бинарной системы H_2O-H_2 без присадок.

Диссертационная работа была посвящена экспериментальному изучению $T-P$ диаграммы системы H_2O-H_2 при давлениях до 4.7 кбар и температурах от -36 до $+20^\circ C$. Определены границы области устойчивости клатратного гидрата sII . Установлены положения двух точек инвариантного равновесия, $sII + I_h + L$ и $sII + C_1 + L$, между фазой sII и прилегающими фазами гексагонального льда низкого давления I_h , гидратом высокого давления C_1 и жидкостью L . Оценено содержание водорода в этих фазах вблизи тройных точек. Исследована эволюция структуры и состава закаленной под давлением фазы sII при ее отогреве от 95 до 250 К при атмосферном давлении; определены граничная температура и минимальное содержание водорода, необходимые для метастабильной устойчивости фазы.

Выбор объектов и методов исследования.

Исследования при высоких давлениях проводились волюмометрическим методом в условиях избытка газообразного водорода. При давлениях до 1.8 кбар использовался автоклав, описанный в работе [9], а при давлениях от 2.2 до 4.7 кбар – камера типа поршень-цилиндр [10]. Применявшийся метод позволял измерить скачки объема в системе вода-водород при фазовых переходах, а также определить содержание водорода в конденсированных фазах при условии известных молярных объемов этих фаз. Газовая фаза при расчетах считалась чистым водородом, поскольку ранее было показано [8], что растворимость воды в молекулярном водороде пренебрежимо мала при давлениях до 6 кбар и комнатной температуре.

Для независимой оценки термической устойчивости и содержания водорода в фазе C_1 несколько образцов льда были насыщены водородом при давлении 18 кбар и комнатной температуре, закалены под давлением до температуры жидкого азота, а затем изучены методом термической десорбции в вакууме. Для насыщения образцов водородом использовалась камера высокого давления типа “Тороид” с газовой ячейкой, разработанной в ИФТТ РАН.

Эволюция структуры и состава закаленной под давлением фазы sII при ее отогреве при атмосферном давлении изучалась методом нейтронной дифракции, что позволило проследить изменение заселенности полостей клатратной структуры атомами водорода. Ввиду большого сечения некогерентного рассеяния атомами протия, в нейтронных экспериментах использовался дейтерозамещенный образец D_2O-D_2 , синтезированный при высоком давлении дейтерия.

Основная часть измерений в диссертационной работе проводилась на образцах системы H_2O-H_2 . Для определения ранее не изучавшегося влияния изотопного замещения на фазовые превращения в системе вода-водород была также исследована система D_2O-D_2 при давлениях дейтерия до 1.8 кбар.

Эксперименты при высоком давлении водорода выполнялись в ИФТТ РАН, на химическом факультете МГУ и в Институте физической химии РАН. Нейтронные измерения проводились в Объединенном институте ядерных исследований в Дубне.

Цель работы состояла в экспериментальном построении линий фазовых превращений на T - P диаграмме системы вода-водород при давлениях до 4.7 кбар, определении позиций точек инвариантного равновесия и состава по водороду у конденсированных фаз в окрестности этих точек. Определялось также минимальное содержание водорода, необходимое для структурной устойчивости клатратной фазы при высоком и атмосферном давлении.

Для всех участников проводившихся исследований газоподобные клатраты были новым объектом. Экспериментальные методики и подходы к анализу полученных данных заметно улучшались в ходе работы, и поэтому результаты для системы D_2O - D_2 , изучавшейся последней, стали наиболее аккуратными и информативными.

Научная новизна основных результатов и положений, выносимых на защиту, сводится к следующему:

1. В системе H_2O - H_2 построены линии превращений $I_h \leftrightarrow sII$ и $sII \leftrightarrow C_1$, ограничивающие область устойчивости клатратной фазы sII . Определены положения двух тройных точек, $sII + I_h + L$ (1.07 кбар, $-10^\circ C$) и $sII + C_1 + L$ (3.6 кбар, $+1^\circ C$). В системе D_2O - D_2 построена линия $I_h \leftrightarrow sII$ и линии плавления фаз I_h и sII ; локализована тройная точка $sII + I_h + L$ (1.07 кбар, $-4.5^\circ C$).
2. Определены растворимости водорода/дейтерия в конденсированных фазах в окрестностях тройных точек.
3. Обнаружено, что в системе D_2O - D_2 изотермы растворимости водорода в интервалах переходов $I_h \rightarrow sII$ и $sII \rightarrow I_h$ имеют S-образный вид. Предложено объяснение эффекта.
4. В системе D_2O - D_2 построены линии метастабильного плавления и кристаллизации льда I_h в области термодинамической устойчивости фазы sII . Показано, что образование фазы sII из жидкости может происходить только одновременно с кристаллизацией льда I_h . Предложено объяснение этого эффекта.
5. Нейтронографически исследовано поведение структуры и состава закаленной под давлением дейтерозамещенной фазы sII при ее отогреве от 95 до 250 К при атмосферном давлении. Установлено минимальное содержание дейтерия $D_2/D_2O = 0.200$ в фазе sII , необходимое для ее термической устойчивости. Показано, что переход $sII \rightarrow I_h$ при температурах вплоть до предплавильных начинается только после потери устойчивости фазы sII из-за уменьшения равновесного содержания дейтерия до этой критической величины.

Научная и практическая ценность.

Основной научный результат диссертационной работы – построение T - P диаграммы системы H_2O - H_2 до давлений 4.7 кбар. Определены линии равновесия фаз, локализованы тройные точки, определены составы фаз вблизи этих точек и термодинамические параметры фазовых переходов – скачки объема и энтропии. Эти сведения представляют интерес для астрофизики в плане изучения строения ледяных планет и эволюции планетарных систем. Они также представляют интерес для установления общих закономерностей образования и распада гидратов в самых разнообразных системах вода-газ, включая такую практически важную систему, как вода-метан.

Например, образование клатратных гидратов из жидкости совместно со льдом I_h типично для многих систем вода-газ [11]. Этот эффект резко ограничивает степень превращения жидкости в гидрат (иногда – до нескольких процентов), и потому интенсивно изучался как экспериментально, так и теоретически. Волюмометрическое исследование системы D_2O - D_2 позволило нам впервые предложить его объяснение.

Другой наш результат – начало распада клатратной фазы только по достижении концентрационного предела ее механической устойчивости при температурах вплоть до предплавильных – также, скорее всего, приложим к большому числу различных систем вода-газ. Он может быть использован для объяснения и количественной оценки часто наблюдаемых эффектов длительной устойчивости и неполного распада клатратных фаз в условиях, когда они должны быстро распадаться [12].

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на 10 российских и международных научных конференциях:

- 1 “Phase transformations in the H_2O-H_2 system at pressures to 1.8 kbar”. *O.I. Barkalov, S.N. Klyamkin, V.S. Efimchenko, V.E. Antonov*. Gordon Research Conference on Hydrogen-Metal Systems, Colby College, Waterville, Maine, U.S.A., July 10–15, 2005.
- 2 “Synthesis and composition of the clathrate phase in the H_2O-H_2 system at pressures up to 1.8 kbar”. *O.I. Barkalov, S.N. Klyamkin, V.K. Efimchenko, V.E. Antonov*. IX Internat. Conference on Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials (ICHMS'2005), Sevastopol, Crimea, Ukraine, September 5–11, 2005.
- 3 “Т-Р фазовая диаграмма системы вода-водород при давлениях до 1.8 кбар”. *В.С. Ефимченко* 40-я Зимняя школа ПИЯФ “Физика конденсированного состояния”, Репино, Санкт-Петербург, февраль 15–19, 2006.
- 4 “Клатратные гидраты водорода”. *В.С. Ефимченко, О.И. Баркалов*. Российская научная конференция “Научные школы Черногловки – молодёжи”, Черногловка, июнь 2, 2006.
- 5 “Phase transitions and equilibrium hydrogen content of phases in the water-hydrogen system at pressures to 1.8 kbar”. *V.S. Efimchenko, V.E. Antonov, O.I. Barkalov, A.I. Beskrovnyy, V.K. Fedotov, S.N. Klyamkin*. 44th EHPRG Internatio Conference, Prague, Czech Republic, September 4–8, 2006.
- 6 “Клатратные гидраты водорода при высоком давлении”. *В.С. Ефимченко*. IX Междунар. конференция молодых ученых “Проблемы физики твердого тела и высоких давлений”, г. Сочи, сентябрь 22–30, 2006.
- 7 “Transformations of the high-pressure hydrogen clathrate hydrate”. *V.S. Efimchenko, V.E. Antonov, O.I. Barkalov, A.I. Beskrovnyy, V.K. Fedotov, S.N. Klyamkin*. Internat. Workshop “Crystallography at High Pressures – 2006”, Dubna, Russia, September 28 – October 1, 2006.
- 8 “Neutron diffraction study of thermal decomposition of the clathrate D_2O-D_2 phase”. *V.E. Antonov, O.I. Barkalov, A.I. Beskrovnyi, V.S. Efimchenko, V.K. Fedotov, S.N. Klyamkin*. Internat. Symposium on Metal-Hydrogen Systems: Fundamentals and Applications (MH-2006), Hawaii, USA, October 1–6, 2006.
- 9 “Phase transitions and phase equilibria in the water-hydrogen system”. *V.S. Efimchenko, V.E. Antonov, O.I. Barkalov, S.N. Klyamkin, M. Tkacz*. X Internat. Conference on Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials (ICHMS'2007), Sudak, Crimea, Ukraine, September 5–11, 2007.
- 10 “Formation and decomposition of the clathrate phase in the water-hydrogen system”. *O.I. Barkalov, V.E. Antonov, V.S. Efimchenko, V.K. Fedotov, S.N. Klyamkin, A.I. Beskrovnyi*. Joint 21st AIRAPT and 45th EHPRG Internat. Conference on High Pressure Science and Technology, Catania, Italy, September 17–21, 2007.
11. “Transformations of the clathrate phase in the H_2O-H_2 and D_2O-D_2 systems”. *V.S. Efimchenko, V.E. Antonov, O.I. Barkalov, V.K. Fedotov, S.N. Klyamkin, M. Tkacz*. Internat. Symposium on Metal-Hydrogen Systems: Fundamentals and Applications (MH-2008), Reykjavík, Iceland, June 24–28, 2008

12. “Клатратные фазы в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ ”. *В.С. Ефимченко*. Высшие курсы стран СНГ “Синхротронные и нейтронные исследования наносистем” (СИН-нано). Москва–Дубна, июль 7–26, 2008.
12. “Two triple points in the $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ system”. *V.S. Efimchenko, V.E. Antonov, O.I. Barkalov, S.N. Klyamkin, M. Tkacz*. 46th EHPRG Conference, Valencia, Spain, September 7–12, 2008.
13. “Т-Р диаграмма системы $\text{D}_2\text{O}-\text{D}_2$ ”. *В.С. Ефимченко*. X Конференция молодых ученых “Проблемы физики твердого тела и высоких давлений”, г. Сочи, сентябрь 19–28, 2008.

Диссертационная работа выполнена в рамках исследований, проводимых в ИФТТ РАН по теме “Фазовые переходы под давлением” при финансовой поддержке Программы Президиума РАН “Физика и механика сильносжатого вещества и проблемы внутреннего строения Земли и планет” и проектов РФФИ 05-02-17733 и 08-02-00846.

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в __ статьях в реферируемых научных журналах и в __ тезисах докладов на международных конференциях.

Личный вклад автора. Все включенные в диссертацию экспериментальные данные получены, а расчеты произведены лично автором или при его непосредственном участии. Автор принимал участие в обработке, анализе и обсуждении результатов, изложенных в работе, а также в подготовке публикаций в печать.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, перечня основных результатов и выводов. Диссертация изложена на 98 страницах, содержит список литературы из 60 наименований, 39 рисунка и 7 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели работы, ее основные результаты и положения, выносимые на защиту.

В первой главе дается обзор экспериментальных и теоретических литературных данных по T - P диаграмме H_2O и структурам льдов высокого давления, а также обзор имевшихся данных по фазовым превращениям в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$, структуре и составу образующихся фаз высокого давления. Обосновывается постановка направлений и задач исследования, выполнявшегося в диссертационной работе.

Вторая глава содержит описания устройства и принципов работы использовавшегося экспериментального оборудования и установок, в том числе, разработанных специально для целей данного исследования.

Третья глава посвящена изложению результатов исследования систем $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ и $\text{D}_2\text{O}-\text{D}_2$ при высоком давлении. Имевшиеся литературные данные о фазовых превращениях в H_2O без водорода и в H_2O , помещенной в атмосферу молекулярного водорода, в изучавшемся нами диапазоне давлений приведены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, линия плавления гексагонального льда I_h в водороде и без него практически совпадают, а область устойчивости льда II с растворенным водородом (фаза C_1) в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ значительно расширяется, и линия его плавления лежит выше, чем у

льдов III и V без водорода. Кривая плавления клатратной фазы имеет куполообразный вид и также располагается выше по температуре, чем кривые плавления льдов без водорода в том же диапазоне давлений 1–3.6 кбар.

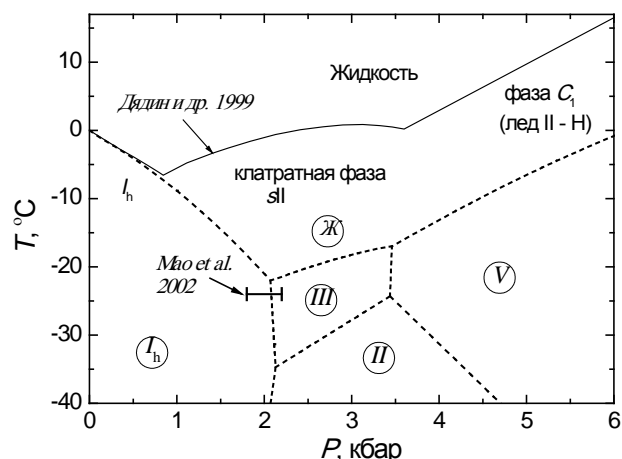


Рисунок 1. T - P диаграмма H_2O [13] (пунктирные линии – границы областей устойчивости фаз льда, указанных цифрами в кружках) и кривая плавления фаз H_2O - H_2 в атмосфере водорода, построенная методом ДТА [3] (сплошная линия с двумя изломами). Горизонтальный отрезок – условия синтеза клатратной фазы $s\text{II}$ в системе H_2O - H_2 согласно данным работы [4]. Область фазы C_1 указана согласно данным работы [5].

В первом разделе главы 3 диссертации описаны экспериментальные результаты изучения твердофазного перехода между гексагональным льдом I_h и клатратной фазой $s\text{II}$, а также переходов плавления и кристаллизации фаз I_h и $s\text{II}$ фаз при давлениях водорода до 1.8 кбар. Измерения проводились волюмометрическим методом в автоклаве из нержавеющей стали [9] в условиях гарантированного избытка водорода.

Для ускорения кинетики гидрирования и дегидрирования некоторое количество использовавшейся дистиллированной воды замораживалось и размельчалось в агатовой ступке в жидком азоте, а затем 1–2 гр. полученного порошка льда I_h загружалось в автоклав, предварительно охлажденный до отрицательной температуры. Количество водорода, абсорбированного образцом, вычислялось по данным волюмометрических экспериментов с точностью ± 0.05 вес.% с использованием литературных данных по температурным и барическим зависимостям молярных объемов жидкой воды [14], льда I_h [14], $s\text{II}$ фазы [4,6] и газообразного водорода [15]. Изменения температуры или общего количества водорода в автоклаве приводили к дрейфу давления в системе, который длился около 5 минут в отсутствие фазовых переходов, около часа при переходах $I_h \rightarrow s\text{II}$ и $s\text{II} \rightarrow I_h$ и 3–5 минут при плавлении или кристаллизации клатратной фазы и гексагонального льда. Образец выдерживался в каждой точке до прекращения дрейфа давления. Типичная изотерма растворимости водорода во льде показана на рис. 2.

Как видно из рис. 2, при повышении давления содержание водорода во льде резко возрастает в узком диапазоне давлений вблизи 1.0 кбар, а при последующем понижении давления резко уменьшается при давлениях около 0.8 кбар. Точки фазовых переходов $I_h \rightarrow s\text{II}$ и $s\text{II} \rightarrow I_h$, показанные стрелками, определялись по положению границы интервала резкого изменения растворимости водорода в образце.

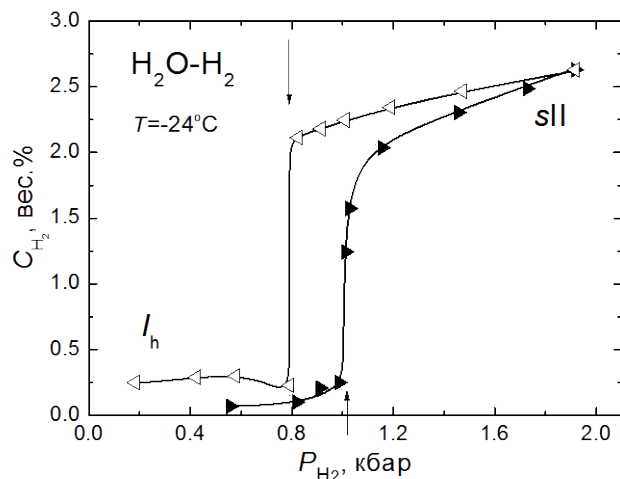


Рисунок 2. Растворимость водорода C_{H_2} во льде в зависимости от давления водорода при температуре -24°C . Темные и светлые треугольники соответствуют подъему и понижению давления. Вертикальные стрелки указывают давления переходов $I_h \rightarrow sII$ и $sII \rightarrow I_h$.

Точки плавления и кристаллизации фаз I_h и sII определялись по началу резкого изменения давления в автоклаве в процессах ступенчатого нагрева и охлаждения при постоянном объеме системы вода + газ в запертом автоклаве. Типичные изохоры вблизи температуры плавления льда I_h показаны на рис. 3.

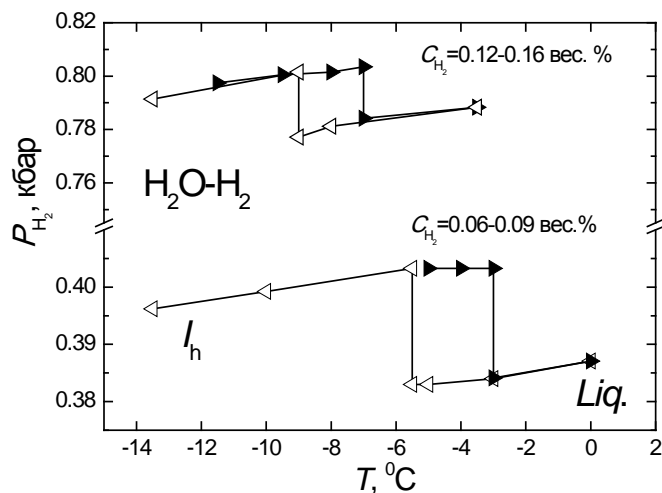


Рисунок 3. Изменение давления в автоклаве при нагреве (светлые значки) и охлаждении (темные значки). Пары цифр, разделенные дефисом, указывают содержание водорода во льде I_h и в жидкости.

Полученные точки фазовых переходов в системе H_2O-H_2 показаны на $T-P$ диаграмме рис. 4.

Из рис. 4 видно, что линия плавления льда I_h в атмосфере водорода (светлые квадратики) совпадает с линией плавления этого льда в отсутствие водорода (пунктир) в полном согласии с данными ДТА [3] (штрих-пунктир). Построенная нами линия плавления фазы sII (светлые треугольники) лежит на несколько градусов ниже линии, полученной методом ДТА. Это приводит к сдвигу точки пересечения линий плавления фаз I_h и sII к более высокому давлению 1.07 кбар и более низкой температуре -10°C , чем в работе [3].

Так как линия плавления всегда ближе к линии равновесия, чем линия кристаллизации, то можно считать, что пересечение линий плавления фаз I_h и sII дает тройную точку равновесия $I_h + sII + L$, и она отмечена на рис 4. светлой звездой.

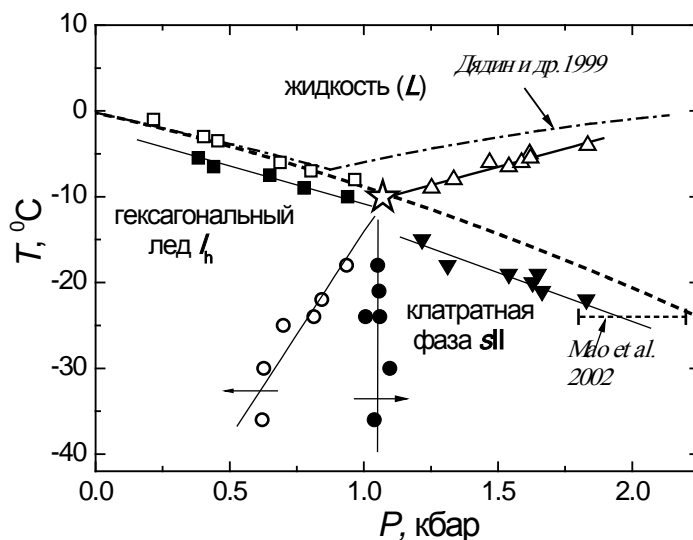


Рисунок 4. T – P диаграмма системы H_2O – H_2 . Темными кружками обозначены точки фазового перехода $I_h \rightarrow sII$; светлыми кружками – перехода $sII \rightarrow I_h$. Светлыми и темными квадратами показаны, соответственно, точки плавления и кристаллизации льда I_h в атмосфере водорода. Темными треугольниками и отрезком пунктирной горизонтальной линии [4] обозначены условия синтеза фазы sII из жидкости при понижении температуры. Светлые треугольники – точки плавления sII фазы. Штрих-пунктиром изображены линии плавления фаз I_h и sII согласно данным ДТА [3]. Жирная пунктирная линия – температура плавления льда I_h без водорода [13]. Светлой звездой указано положение точки инвариантного равновесия $I_h + sII + L$.

Линия равновесия между фазами I_h и sII (не показанная на рисунке) должна лежать между линиями переходов $I_h \rightarrow sII$ и $sII \rightarrow I_h$. Из-за большого гистерезиса превращения $I_h \leftrightarrow sII$ трудно определить точное положение этой линии при температурах много ниже тройной точки. Однако при повышении температуры гистерезис уменьшается, линии обоих переходов сближаются и экстраполируются приблизительно в точку, отмеченную звездой. Следовательно, через эту точку проходит и линия равновесия $I_h \leftrightarrow sII$.

Формально, это квадрупольная точка, потому что три конденсированные фазы находятся в равновесии с газообразной H_2 фазой. Тем не менее, поскольку газообразная фаза взята в избытке и не испытывает фазовых переходов, то её наличие всегда уменьшает число степеней свободы системы ровно на единицу. Если рассматривать равновесия между конденсированными фазами отдельно от газовой фазы, то они должны подчиняться правилу фаз с числом степеней свободы как у однокомпонентной системы. Соответственно, топология равновесной T – P диаграммы обязана быть такой же, как у однокомпонентной системы. В частности, должны отсутствовать двухфазные области, две конденсированные фазы могут сосуществовать только вдоль линии, а три фазы – только в изолированной точке. Концентрация водорода в каждой из конденсированных фаз может изменяться в пределах однофазной области, но ее нельзя задавать произвольно – это вид внутреннего параметра, однозначно определяемого температурой газа и давлением.

Как можно видеть из рис.2, растворимость водорода во льде низкого давления I_h при -24°C монотонно возрастает с давлением и достигает 0.1–0.3 вес% при давлении 1 кбар. Затем содержание водорода в образце резко возрастает до 1.5–2.0 вес% из-за образования фазы $s\Pi$ и далее продолжает расти, постепенно замедляясь, примерно до 2.7 вес% при давлении водорода 1.9 кбар. Последующее уменьшение давления сопровождается постепенным уменьшением растворимости водорода в $s\Pi$ фазе до 2.1–2.2 вес% при $P = 0.8$ кбар, а затем происходит обратный переход $s\Pi \rightarrow I_h$. Приблизительно такие же изменения растворимости водорода во льде наблюдались для изотерм, измеренных при других температурах, от -36 до -18°C .

Хорошо видно, что в области стабильности $s\Pi$ фазы концентрация водорода не изменяется обратимо при повышении и понижении давления. Причина этого в том, что формирование $s\Pi$ фазы остается незавершенным даже при максимальном давлении 1.9 кбар. В случае системы $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ надежно оценить максимально достигавшуюся степень превращения нам не удалось. Как показали наши нейтронографические эксперименты, образец $\text{D}_2\text{O}-\text{D}_2$, приготовленный таким же способом в атмосфере дейтерия при 1.9 кбар и -20°C , содержал около 1% непрореагировавшего льда I_h . Наиболее вероятно, что во всех наших образцах $s\Pi$ фазы – как с протием, так и с дейтерием – после достижения максимального давления 1.7–1.9 кбар в процессе построения изотерм оставалось примерно такое же количество льда I_h . Каждая изотерма, измеренная при уменьшении давления от 1.9 кбар до точки перехода $s\Pi \rightarrow I_h$ могла, следовательно, давать содержание дейтерия, заниженное примерно на 1%. Мы пренебрегли этой возможной систематической ошибкой, поскольку относительная точность измерения состава $s\Pi$ фазы была около 2%.

Растворимость водорода в фазе $s\Pi$ при “равновесном” давлении $I_h \leftrightarrow s\Pi$ превращения, взятая посередине между давлениями $I_h \rightarrow s\Pi$ и $s\Pi \rightarrow I_h$ переходов, определялось на изотермах, измеренных в процессе понижения давления. В пределах погрешности измерения, эта растворимость не зависела от температуры и составляла $C_{s\Pi} = 2.3(1)$ вес%. Соответственно, это же значение растворимости мы приписали $s\Pi$ в тройной точке.

Максимальная растворимость водорода в жидкости и во льде I_h не превышала 0.1–0.3 вес% и была сравнима с погрешностью измерения 0.05 вес%. Для оценки растворимости водорода в жидкости в тройной точке мы сочли более надежным воспользоваться экстраполяцией данных измерений, проведенных в работе [16] при температурах $0-100^\circ\text{C}$ и давлениях 25–1000 атм. Экстраполяция дала $C_L = 0.17(5)$ вес%. Концентрация $C_{I_h} = 0.10(5)$ вес% для фазы I_h в тройной точке была оценена из условия $C_{I_h}/C_L = 0.64$, экспериментально определенного для воды в атмосфере водорода при температуре 0°C и давлении 300 атм [17]. Наконец, молярный объем фаз L и I_h в тройной точке был рассчитан как $V = V(0) + \beta X$, где X – молярное отношение $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$; $V(0)$ – объем вводы или льда без водорода, взятый из [14]; а $\beta = 8.0 \text{ см}^3/\text{моль}$ – среднее значение величин $\partial V/\partial X$ для воды, экспериментально определенных в работах [18,19].

Из наклонов линий плавления, молярных объемов и концентраций водорода у фаз возле тройной точки можно вычислить наклон линии равновесия $I_h \leftrightarrow s\Pi$, используя уравнение Клапейрона и условие равенства нулю суммы изменений энтропии при обходе вокруг тройной точки. На рис. 5 показаны линии равновесия $I_h \leftrightarrow s\Pi$, вычисленные для трех различных величин растворимости водорода в клатрате $C_{s\Pi} = 2.2, 2.3, \text{ и } 2.4$ вес.%, каждая из которых согласуется с экспериментальной величиной $C_{s\Pi} = 2.3(1)$ вес.% H_2 . Как видно из рис. 5, вычисленные линии лежат между линиями переходов $I_h \rightarrow s\Pi$ и $s\Pi \rightarrow I_h$, что позволяет говорить о самосогласованности всех параметров, характеризующих равновесие $L + I_h + s\Pi$.

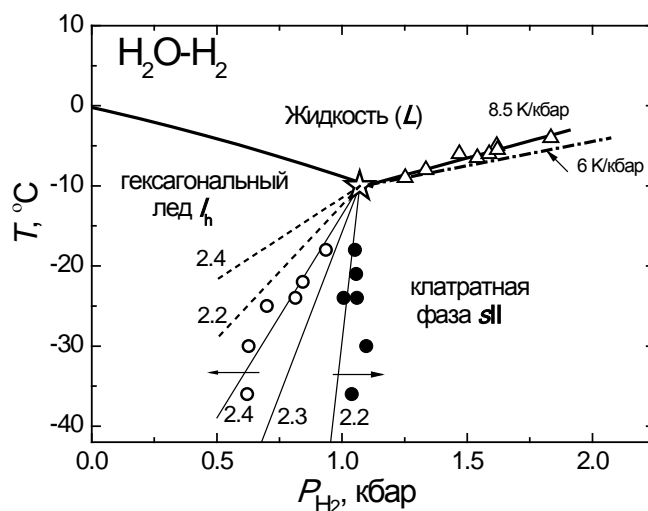


Рисунок 5. T - P диаграмма системы H_2O - H_2 . Тонкими линиями показаны расчетные линии равновесия $I_h \leftrightarrow s\text{II}$ для составов $C_{s\text{II}} = 2.2, 2.3$ и 2.4 вес.% H_2 у клатратной фазы в тройной точке. Пунктирными линиями изображены линии равновесия в случае наклона 6 К/кбар у линии плавления фазы $s\text{II}$.

Для того, чтобы показать чувствительность вычислений к используемым экспериментальным данным, на рис. 5 также показаны линии равновесия $I_h \leftrightarrow s\text{II}$, рассчитанные при наклоне $dT/dP = 6 \text{ К/кбар}$ для линии равновесия $s\text{II} \leftrightarrow L$, что немного отличается от экспериментального значения 8.5 К/кбар для линии плавления фазы $s\text{II}$. Видно, что в этом случае линии равновесия $I_h \leftrightarrow s\text{II}$ для $C_{s\text{II}} = 2.2$ и 2.4 вес.% H_2 явно выпадают из экспериментального гистерезиса.

Полученное нами значение $C_{s\text{II}} = 2.3$ вес.% H_2 ($X_{s\text{II}} = 0.210$) концентрации $s\text{II}$ фазы в тройной точке $L + I_h + s\text{II}$ оказалось, однако, меньше значения $X_{s\text{II}} \approx 0.235$, минимально необходимого для устойчивости $s\text{II}$ фазы согласно результатам нейтронографического исследования [6]. Еще меньше было значение $C_{s\text{II}} = 2.1\text{--}2.2$ вес.% H_2 ($X_{s\text{II}} \approx 0.2$), при котором у нас начинался переход $s\text{II} \rightarrow I_h$ (см. рис.2). В связи с этим, мы решили провести собственное нейтронографическое исследование предела устойчивости $s\text{II}$ фазы.

Во втором разделе главы 3 рассказывается о нейтронографическом исследовании эволюции кристаллической структуры и фазового состава образца закаленной клатратной фазы системы D_2O - D_2 в процессе его ступенчатого отогрева при атмосферном давлении.

В элементарной ячейке дейтерозамещенной $s\text{II}$ фазы, образованной из 136 молекул D_2O , имеется два типа полостей, восемь ‘больших’ и шестнадцать ‘малых’, заполняемых молекулами дейтерия. Согласно [6], заполнение больших полостей варьируется между 2 и 4 молекулами D_2 в зависимости от давления дейтерия и температуры, а во всех малых полостях всегда находится приблизительно 1 молекула D_2 . Соответственно, фаза $s\text{II}$ может иметь состав в пределах от $X_{\min} = 32/136 \approx 0.235$ до $X_{\max} = 48/136 \approx 0.353$.

Мы приготовили образец D_2O - D_2 весом около 2 г. путем выдержки измельченного D_2O льда под давлением дейтерия 1.7 кбар при температуре -20°C в течение 6 часов с последующим охлаждением под давлением до температуры жидкого азота. Кусочки весом несколько миллиграммов, отобранные от образца и проанализированные методом термической десорбции в вакууме, имели средний состав $X \approx 32/136$.

Нейтроннографическое исследование образца проводилось при атмосферном давлении на дифрактометре DN2 в ОИЯИ, Дубна. Дифракционные спектры были измерены при температуре 95 К для образца в исходном состоянии и после циклов быстрого нагрева до выбранной температуры (145, 195, 220 и, последний раз, 250 К), выдержки при этой температуре в течение 15 мин и быстрого охлаждения до 95 К. Такая процедура позволила исключить температурный фактор при обработке полученных нейтронограмм. Три из этих нейтронограмм показаны на рис. 6.

Исходный образец состоял из клатратной фазы sII с примесью примерно 1% гексагонального льда I_h . В каждой из 8 больших полостей кубической элементарной ячейки находилось по 2 молекулы D_2 , а в каждой из 16 малых полостей – по одной молекуле, что давало для sII фазы состав $X = 32/136$ в согласии с результатами термической десорбции.

После отжига при 145 К в образце не произошло заметных изменений. После 195 К изменилась интенсивность некоторых дифракционных линий, что было связано с уменьшением количества растворенного дейтерия в клатратной фазе. Отжиг при 220 К привел к частичному распаду клатратной фазы: образец состоял наполовину из клатратной фазы, и на наполовину из смеси аморфного льда низкой плотности (lda), гексагонального I_h и кубического льда I_c . При 250 К клатратная фаза распалась на гексагональный лед I_h с небольшой долей льда I_c .

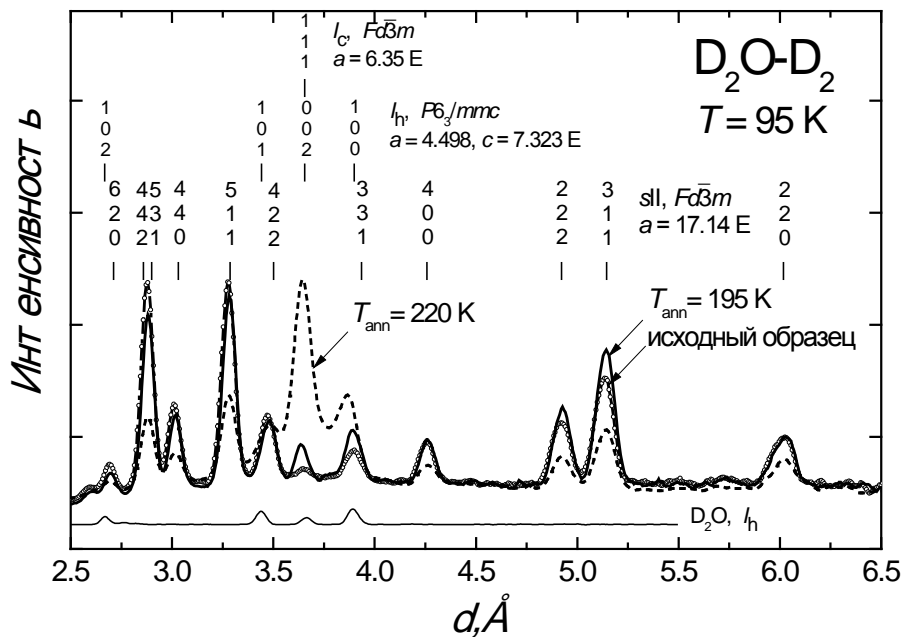


Рисунок 6. Нейтрон-дифракционные спектры образца D_2O-D_2 с начальным составом $X = D_2/D_2O \approx 32/136$, измеренные на дифрактометре DN-2, ОИЯИ, при температуре 95 К в исходном состоянии (светлые кружки) и частично разложенном состоянии после 15-и минутного отжига при 195 К (сплошная линия) и 220 К (пунктирная линия). Сплошной линией внизу рисунка показан рассчитанный вклад 1 % льда I_h , обнаруженного в исходном образце. Ряд вертикальных черточек показывает позиции дифракционных линий для структур, указанных в соответствующих надписях.

Эксперимент показал, что интенсивность тех дифракционных линий (таких, как 220, 420, 620), у которых она зависит только от занятости больших полостей, не менялась после отжига образца. Следовательно, в больших полостях находилось по две молекулы дейтерия. Приняв интенсивность этих линий за 100 %, мы рассчитали относительную интенсивность других дифракционных линий клатратной фазы как функцию количества молекул дейтерия в малых полостях. Результаты расчета показаны сплошными линиями на рис. 7.

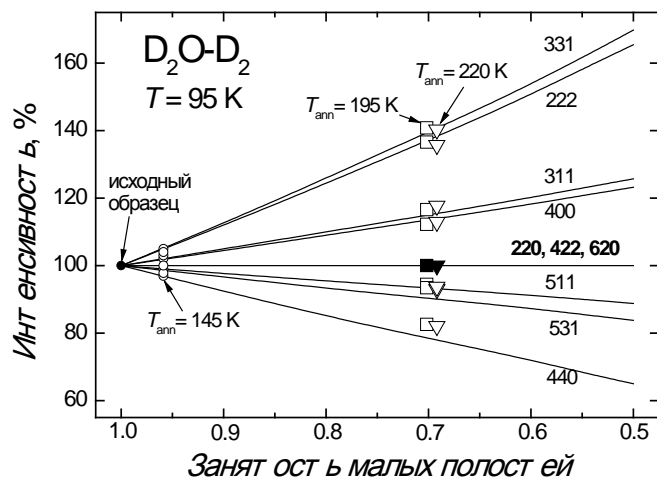


Рисунок 7. Рассчитанные интенсивности дифракционных линий фазы sII в системе D_2O-D_2 в зависимости от занятости малой полости молекулами D_2 (сплошные линии) и экспериментальные интегральные интенсивности линий sII фазы в образце D_2O-D_2 после отжига при указанных температурах (значки).

Подогнав наборы экспериментальных интенсивностей дифракционных линий sII фазы к расчетным зависимостям методом наименьших квадратов, мы получили занятость малых полостей при различных температурах. Как видно из рис. 7, при температуре 195 К занятость малой полости равна 0.7 молекулам D_2 . При температуре отжига 220 К, когда клатратная фаза наполовину распалась на гексагональный, кубический и аморфный льды, занятость малой полости не изменилась и осталась на уровне 0.7 молекулы. Отсюда можно сделать вывод, что наименьшая концентрация дейтерия (водорода), необходимая для стабильности клатратной фазы, равна 0.7 молекулам в малой полости и 2 молекулам в большой. Это соответствует молярному отношению $D_2/D_2O = 27.2/136 = 0.200$.

Полученная величина $X \approx 0.200$ минимальной концентрации дейтерия в sII фазе D_2O-D_2 соответствует концентрации водорода в sII фазе H_2O-H_2 , при которой начинается переход этой фазы в лед I_h (рис. 2), и заметно ниже, чем ее концентрация $X_{sII} \approx 0.210$ в тройной точке.

В третьем разделе главы 3 приведены результаты волюмометрического исследования фазовых превращений в системе D_2O-D_2 при давлениях до 1.8 кбар.

Для изготовления исходных образцов льда, тяжелую воду с атомным отношением $H/D = 10^{-3}$ замораживали и растирали в ступке, погруженной в ванну с жидким азотом. Газ D_2 с изотопической чистотой 99.9% получали путем термического разложения дейтерида на основе $LaNi_5$. Методика эксперимента была аналогична использовавшейся при изучении системы H_2O-H_2 с той лишь разницей, что была применена новая система регулирования и

стабилизации температуры, и это существенно повысило точность и воспроизводимость измерений. Температуру определяли с точностью $\pm 0.3^\circ\text{C}$, давление ± 3 бар. Молярное отношение $X = \text{D}_2/\text{D}_2\text{O}$ абсорбированного дейтерия рассчитывалось с точностью ± 0.005 с использованием литературных данных о зависимостях молярных объемов дейтерозамещенных жидкой воды и льда I_h [14], клатратной фазы $s\Pi$ [4,6] и газообразного дейтерия [20] от давления и температуры. Также предполагалось, что растворение дейтерия приводит к увеличению молярных объемов тяжелой жидкой воды и льда I_h на ту же величину $\beta = 8.0 \text{ см}^3/\text{моль}$, что и при растворении водорода в легкой воде [18,19]. Кинетика фазовых превращений в системе $\text{D}_2\text{O}-\text{D}_2$ была схожа с кинетикой в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$.

T - P диаграмма фазовых равновесий в системе $\text{D}_2\text{O}-\text{D}_2$, построенная нами по результатам волюмометрических измерений, показана на рис. 8 толстыми сплошными линиями. Линии равновесий $I_h \leftrightarrow L$ и $s\Pi \leftrightarrow L$ проведены через экспериментальные точки плавления фаз I_h и $s\Pi$, поскольку линия равновесия должна быть гораздо ближе к линии плавления, чем к линии кристаллизации. Линия равновесия $I_h \leftrightarrow s\Pi$ проведена посередине между точкам образования (темные кружки) и распада (открытые кружки) клатратной фазы $s\Pi$.

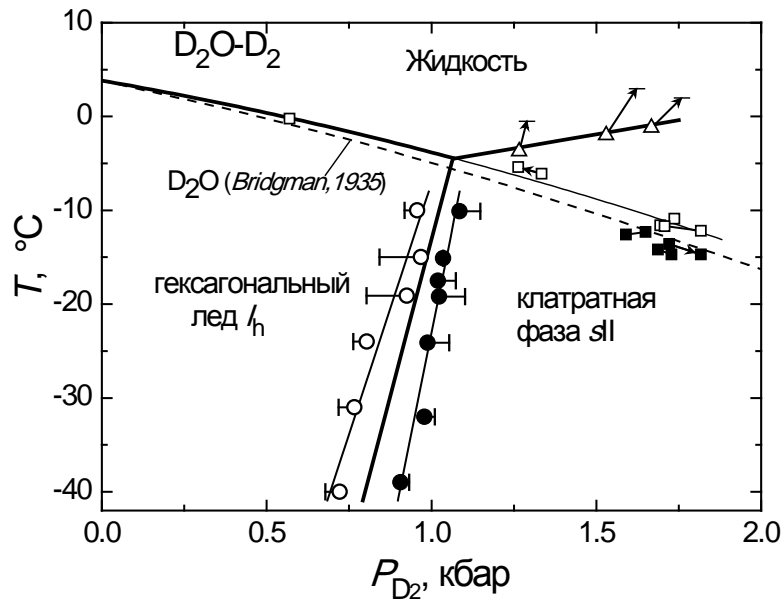


Рисунок 8. T - P фазовая диаграмма системы $\text{D}_2\text{O}-\text{D}_2$. Пары из темного кружка и вертикальной черточки, соединенных горизонтальной линией, показывают минимальное и максимальное давление перехода $I_h \rightarrow s\Pi$. Подобные пары со светлым кружком показывают минимальное и максимальное давление при обратном переходе $s\Pi \rightarrow I_h$. Толстая линия, проведенная посередине между темными и светлыми кружками, представляет равновесие $I_h \leftrightarrow s\Pi$. Пары из светлого треугольника и горизонтальной черточки, соединенных стрелками, показывают точки начала и окончания плавления $s\Pi$ фазы при повышении температуры. Сплошная линия, представляющая равновесие $s\Pi \leftrightarrow L$, проведена через точки начала плавления (см. текст). Пары светлых и темных квадратов показывают, соответственно, интервалы плавления и кристаллизации льда I_h . Линия равновесия $I_h \leftrightarrow L$ проведена через точки плавления. Её стабильная часть показана толстой сплошной линией, а метастабильное продолжение за точку равновесия $L + I_h + s\Pi$ – тонкой сплошной линией. Пунктирная линия показывает температуру плавления D_2O льда I_h в отсутствие газообразного дейтерия [21].

Переход $L \rightarrow sII$, происходивший при охлаждении жидкости (темные квадраты на рис. 8), был неполным, и образцы состояли из смеси фаз I_h и sII . Последующий нагрев этой смеси фаз позволил построить метастабильное продолжение линии плавления фазы I_h (тонкая сплошная линия, проведенная через светлые квадраты) в области стабильности фазы sII . Как видно из рис. 8, линия плавления тяжелого льда I_h в атмосфере дейтерия немного отличается от линии плавления в отсутствие дейтерия (пунктир) при возрастании давления, но этот эффект не превышает 2°C при 1.8 кбар.

Фазы I_h , sII и L сосуществуют в равновесии в тройной точке при давлении 1.07(3) кбар и температуре $-4.5(1)^\circ\text{C}$. Молярные отношения фаз D_2/D_2O в тройной точке равны $X_L = 0.020(5)$, $X_{I_h} = 0.012(5)$ и $X_{sII} = 0.207(5)$. Указанная в скобках ошибка в последнем знаке относится к абсолютной величине растворимости дейтерия в конденсированных фазах. Разность $X_L - X_{I_h} = 0.008(4)$ была оценена с лучшей точностью, и эта разность определенно была положительной.

Далее в этом разделе более подробно обсуждаются экспериментальные результаты, на основе которых была построена T - P диаграмма системы D_2O - D_2 и определены составы фаз в тройной точке.

Превращение $I_h \leftrightarrow sII$.

Типичные изотермы растворимости дейтерия, использовавшиеся для определения точек переходов $I_h \rightarrow sII$ и $sII \rightarrow I_h$, показаны на рис. 9. Изотермы $X(P)$ при других температурах выглядят примерно так же. Их общей чертой является S-образный вид в интервалах переходов $I_h \rightarrow sII$ и $sII \rightarrow I_h$. Этой особенности не было четко видно на изотермах в системе H_2O - H_2 ввиду недостаточной точности стабилизации температуры в процессе измерений. S-образный вид изотерм или изохор типичен для образования и разложения гидратов в системах вода-газ (см. работу [22] и приведенные в ней ссылки). Объяснить этот эффект можно тем, что оба перехода включают процессы зародышеобразования и роста новой фазы, и зародышеобразование происходит быстро и обильно. Как процесс зародышеобразования, так и процесс роста новой фазы нуждаются в термодинамической движущей силе для продолжения. В нашем случае, движущей силой является энергия Гиббса $\Delta G = \int_{P_{eq}}^P \Delta V dP$, где ΔV –объемный эффект $I_h \rightarrow sII$ или $sII \rightarrow I_h$ перехода, а P_{eq} – равновесное давление превращения $I_h \leftrightarrow sII$.

Движущая сила ΔG_n , необходимая для зародышеобразования, значительно больше, чем ΔG_g для процесса роста, и, следовательно, она определяет начальное давление $P_n > P_{eq}$ для перехода $I_h \rightarrow sII$. Давление P_n обозначено символом (\dagger) на рис. 9а. Зародышеобразование газового гидрата всегда начинается скачком и развивается лавинообразно [22,23]. Объемный эффект перехода $I_h \rightarrow sII$ отрицателен при постоянных T и P . Следовательно, после того, как для инициации перехода $I_h \rightarrow sII$ давление будет поднято выше P_n , и объем системы будет зафиксирован, давление начнет резко уменьшаться. Образование новых устойчивых зародышей sII фазы остановится, когда давление уменьшится до P_n , и рост существующих зародышей также остановится, когда давление упадет ниже P_g . Для дальнейшего увеличения степени превращения льда I_h в клатратную фазу sII давление нужно снова поднять, но не обязательно выше P_n , поскольку переход может происходить путем роста существующих зародышей sII фазы без создания новых. Процесс остановится снова, когда давление уменьшится до P_g , и цикл должен быть повторен до тех пор, пока большая часть льда I_h не превратится в клатратную фазу sII . Давление P_g может заметно уменьшаться в каждом цикле из-за возрастания размеров частиц sII фазы, сопровождаемого уменьшением вклада их поверхностной энергии в общий энергетический баланс. Для того чтобы лучше локализовать равновесное давление на T - P диаграмме рис. 8, в качестве

давления перехода $I_h \rightarrow s\Pi$ мы принимали минимальное значение давления P_g , на S-образной зависимости $X(P)$ (темные кружки на рис. 9а).

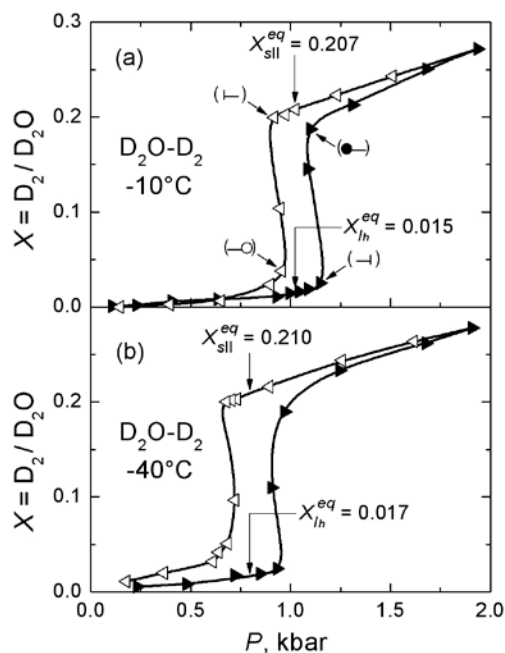


Рисунок 9. Изотермы растворимости дейтерия в D_2O льдах при $-10^\circ C$ и $-40^\circ C$. Темные и светлые треугольники соответствуют возрастанию и уменьшению давления. Стрелки рядом с символами, заключенными в скобки, указывают позиции этих символов на рис. 8.

Для обратного перехода $s\Pi \rightarrow I_h$ получается $P_n < P_g < P_{eq}$, поэтому в качестве давления перехода принималось максимальное давление P_g на S-образной зависимости концентрации (светлые кружки на рис. 9а). Как видно из рис. 8, температурные зависимости точек переходов $I_h \rightarrow s\Pi$ и $s\Pi \rightarrow I_h$ близки одна к другой и оставляют мало произвола в расположении линии равновесия, которая обязана находиться между ними. Мы провели ее посередине. Наклон этой толстой сплошной линии на рис. 8 положителен и равен 128(10) К/кбар.

Превращения $I_h \leftrightarrow L$ и $s\Pi \leftrightarrow L$.

На рис. 10 показаны типичные изохоры, использовавшиеся для определения точек плавления и кристаллизации фаз I_h и $s\Pi$. Мы всегда начинали с нагрева почти однофазного порошкового образца $s\Pi$ фазы (точка 1 на рис. 10). Плавление $s\Pi$ фазы сопровождалось довольно резким возрастанием давления в автоклаве. Охлаждение расплавленного образца (путь 2→3) приводило к фазовому превращению, также вызывавшему возрастание давления. При последующем нагреве (путь 3→4) образец испытывал фазовый переход, который приводил к уменьшению давления и происходил при температуре гораздо более низкой, чем температура плавления фазы $s\Pi$.

Есть только одна модификация льда, которая плавится с отрицательным объемным эффектом. Это лед I_h . Точки фазовых переходов, происходивших при охлаждении и нагреве расплавленного образца, лежат вблизи линии плавления льда в отсутствие газообразного дейтерия (пунктир на рис. 8). Все это позволяет полагать, что значительная часть жидкости при охлаждении переходила в метастабильный лед I_h вместо стабильной

фазы sII . Дальнейшие эксперименты по нагреву и охлаждению образцов показали, что кристаллизация фаз I_h и sII из жидкости в области устойчивости sII всегда происходит строго одновременно.

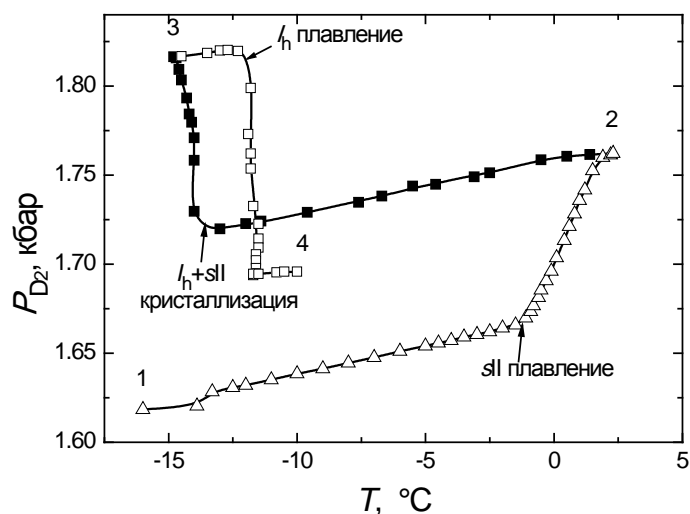


Рисунок 10. Изменение давления в закрытом автоклаве, который был нагрет и охлажден последовательно от точки 1 до 4. Стрелки показывают точки переходов, приведенные на рис. 8.

Совместная кристаллизация со льдом I_h типична для большинства газовых клатратных гидратов (см. например, работу [23] и приведенные в ней ссылки). Этот эффект интенсивно исследовался как экспериментально, так и теоретически. Тем не менее, его причины и механизм до сих пор не были поняты. В случае системы D_2O-D_2 установленная нами меньшая растворимость дейтерия во льде I_h , чем в тяжелой воде может объяснить, почему фазы I_h и sII кристаллизуются совместно. Действительно, растущие частицы льда I_h должны пересыщать приграничные слои воды выбрасываемыми молекулами дейтерия. Это обеспечивает более благоприятные условия для зарождения и роста богатой дейтерием sII фазы. В свою очередь, рост sII фазы уменьшает концентрацию растворенных в воде молекул дейтерия, способствуя, тем самым, зарождению и росту обеднённого дейтерием льда I_h .

Относительно плавления фазы sII отметим, что оно было ранее описано как очень медленный процесс, который длится часами и не приводит систему в равновесное состояние [23]. В наших изохорных экспериментах при плавлении sII фазы (см., например, первый подъем температуры на рис. 10) давление прекращало меняться после 20 минут выдержки при каждой температуре. Полученные пути плавления в $T-P$ координатах показаны на рис. 8 стрелками, соединяющими светлые треугольники и горизонтальные черточки. Если бы плавление происходило в равновесных условиях, эти стрелки должны были бы лежать на одной общей линии. Как видно из рис. 8, равновесие в наших условиях не достигалось. Так как плавление не могло начаться при температуре ниже равновесной, то начальные точки переходов $sII \leftrightarrow L$ представляли равновесие лучше всего. Через них и была проведена линия равновесия $sII \leftrightarrow L$ на рис. 8.

Содержание дейтерия в фазах sII , I_h и L .

Равновесные концентрации X_{sII}^{eq} и $X_{I_h}^{eq}$ фаз sII и I_h вдоль линии равновесия $P_{eq}(T)$ для превращения $I_h \leftrightarrow sII$ (толстая сплошная линия на рис. 8) были определены как величины $X(P_{eq})$ на изотермах, измеренных, соответственно, при уменьшении и повышении

давления. В пределах экспериментальной погрешности эти величины не менялись в изученном температурном интервале от -40 до -10°C , и их средние значения были равны $X_{sII}^{eq} = 0.207(5)$ и $X_{I_h}^{eq} = 0.015(5)$. Такие же составы резонно было приписать и фазам в тройной точке $L + I_h + sII$ при $T = -4.5^\circ\text{C}$. Концентрация дейтерия в жидкости возле тройной точки определялась в отдельном эксперименте с меньшей точностью и составила $X_L = 0.025(8)$. Разность $X_L - X_{I_h} = 0.008(4)$, также определявшаяся в этом эксперименте, согласуется с оценкой $X_{I_h} = 0.015(5)$.

Для проверки надежности и самосогласованности экспериментальных данных мы независимо вычислили величины $X_{I_h}^{calc} = 0.012$ и $X_L^{calc} = 0.020$ для тройной точки $L + I_h + sII$ системы D_2O-D_2 , используя условие равенства нулю суммы изменений энтропии при обходе вокруг этой точки. Эти величины согласуются с экспериментальными X_{I_h} и X_L . Более того, мы склонны рассматривать вычисленные величины как более надежные и точные, поскольку они полностью согласуются со всем набором параметров, характеризующих фазы системы D_2O-D_2 возле тройной точки.

Мы также воспользовались результатами, полученными для системы D_2O-D_2 , чтобы несколько уменьшить неопределенности в параметрах тройной точки в системе H_2O-H_2 . Давления переходов $I_h \rightarrow sII$ и $sII \rightarrow I_h$ в системе H_2O-H_2 (рис. 4) демонстрируют большой разброс и гистерезис, чем в системе D_2O-D_2 (рис. 8), что делает наклон линии равновесия $I_h \leftrightarrow sII$ менее определенным. Предполагая, что наклон этой линии такой же, как и в D_2O-D_2 системе, и снова применив условие равенства нулю суммы изменений энтропии при обходе вокруг тройной точки, мы получили $X_{sII}^{calc} = 0.207$ в тройной точке системы H_2O-H_2 . Вычисленная величина согласуется с измеренной $X_{sII} = 0.212(9)$ для системы H_2O-H_2 и совпадает с экспериментальной величиной $X_{sII} = 0.207(5)$ для тройной точки в системе D_2O-D_2 . Близость составов фаз возле тройной точки в системах H_2O-H_2 и D_2O-D_2 представляется весьма правдоподобной, и потому этот результат можно считать подтверждением равенства наклонов линий равновесия $I_h \leftrightarrow sII$ в этих системах.

Оптимизированная таким образом T - P диаграмма фазовых равновесий в системе H_2O-H_2 показана на рис. 11 вместе с диаграммой для системы D_2O-D_2 .

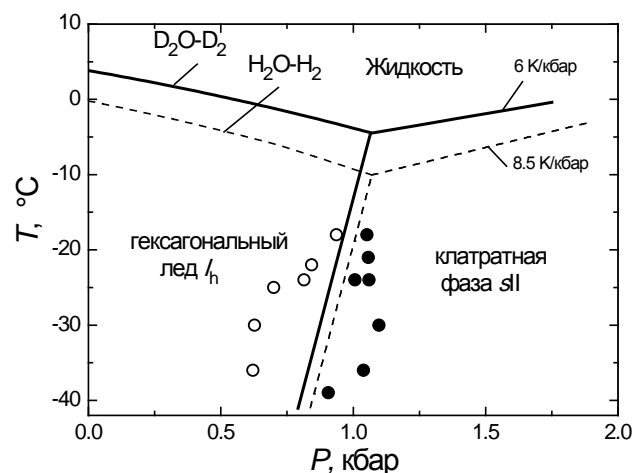


Рисунок 11. T - P диаграмма фазовых равновесий в системе D_2O-D_2 (сплошные линии) и H_2O-H_2 (пунктирные линии). Темные и светлые кружки показывают, соответственно, точки фазовых переходов $I_h \rightarrow sII$ и $sII \rightarrow I_h$ в системе H_2O-H_2 . Линия равновесия $I_h \leftrightarrow sII$ в системе H_2O-H_2 проведена с тем же наклоном $dT/dP = 128 \text{ K/kбар}$, что и системе D_2O-D_2 .

Наиболее вероятные величины термодинамических параметров фаз и фазовых превращений возле тройных точек в системах D₂O-D₂ и H₂O-H₂ представлены в Табл. 1 и 2. Третья колонка Табл. 1 показывает общее изменение ΔV объема системы при фазовом переходе. Это изменение может быть записано как сумма $\Delta V = \Delta V_{\text{cond}} + \Delta V_{\text{gas}}$ изменений объемов конденсированных фаз (последняя колонка Табл. 1) и газовой фазы.

Таблица 1. Параметры фазовых превращений возле тройных точек $L + I_h + s\Pi$ в системах D₂O-D₂ ($P = 1.07$ кбар, $T = -4.5^\circ\text{C}$) и H₂O-H₂ ($P = 1.07$ кбар, $T = -10^\circ\text{C}$). Изменения объема (ΔV), энтропии (ΔS), энтальпии (ΔH) и объема конденсированной фазы (ΔV_{cond}) вычислены на один грамм-моль H₂O и D₂O.

Система	Переход	ΔV , см ³ /моль	dT/dP , К/кбар	ΔS , Дж/К/моль	ΔH , кДж/моль	ΔV_{cond} , см ³ /моль
D ₂ O-D ₂	$I_h \rightarrow s\Pi$	-4.42	128	-3.45	-0.93	2.67
	$s\Pi \rightarrow L$	2.04	6.0	34.0	9.13	-4.80
	$L \rightarrow I_h$	2.38	-7.8	-30.5	-8.19	2.12
H ₂ O-H ₂	$I_h \rightarrow s\Pi$	-4.33	128	-3.38	-0.89	2.80
	$s\Pi \rightarrow L$	2.05	8.5	24.1	6.34	-4.85
	$L \rightarrow I_h$	2.28	-11.0	-20.7	-5.44	2.05

Таблица 2. Молярные отношения X и молярные объемы V для конденсированных фаз возле тройной точки равновесия $L + I_h + s\Pi$ в системах D₂O-D₂ и H₂O-H₂.

Фаза	D ₂ O-D ₂		H ₂ O-H ₂	
	$X = \text{D}_2/\text{D}_2\text{O}$	V , см ³ /моль	$X = \text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$	V , см ³ /моль
I_h	0.012	19.53	0.011	19.36
L	0.020	17.40	0.017	17.31
$s\Pi$	0.207	22.20	0.207	22.16

Термическая и концентрационная устойчивость фазы s\Pi.

Как показало наше нейтронграфическое исследование (раздел 2), для устойчивости клатратной фазы $s\Pi$ при атмосферном давлении необходимо, чтобы в большой полости элементарной ячейки этой фазы содержалось 2 молекулы дейтерия, а в малой – не менее 0.7 молекул. Такое распределение молекул дейтерия дает $X_{s\Pi}^{\text{min}} = 0.200$. Это в точности такой же состав, при котором начинался обратный переход $s\Pi \rightarrow I_h$ в экспериментах при высоких давлениях (см. рис. 9). Отсюда можно сделать вывод, что даже при температурах, близких к температуре плавления, фаза $s\Pi$ начинает превращаться в лед I_h только тогда, когда теряет свою термодинамическую стабильность. Тонкая пунктирная линия на рис. 12 ограничивает со стороны низких давлений область существования $s\Pi$ фазы на T - P диаграмме системы D₂O-D₂. Вдоль этой линии, содержание дейтерия в $s\Pi$ фазе близко к $X_{s\Pi}^{\text{min}} = 0.200$.

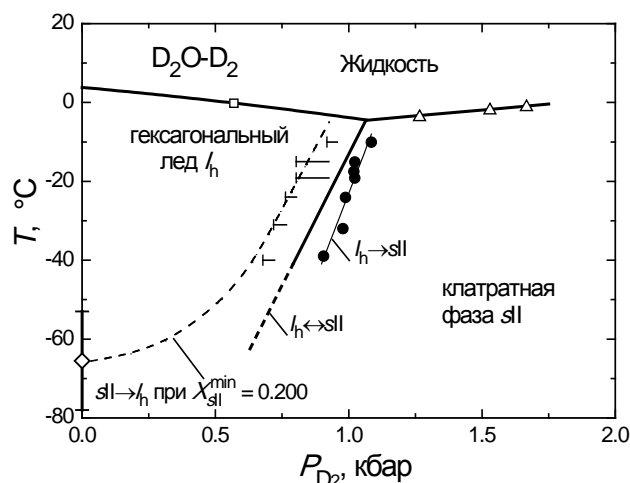


Рисунок 12. T - P диаграмма системы D_2O - D_2 . Тонкая пунктирная линия проведена через точки начала распада фазы sII при понижении давления (\vdash) и при подъеме температуры (светлый ромб).

Содержание дейтерия в клатратной фазе в равновесии с фазой I_h вдоль линии $I_h \leftrightarrow sII$ и в тройной точке близко к $X = 0.207$. Наиболее вероятно, что каждая большая полость содержит в себе две молекулы D_2 , а оставшиеся молекулы беспорядочно распределены по малым полостям, и каждая малая полость содержит молекулу D_2 с вероятностью 0.76. Близкое сходство между фазовыми диаграммами и совпадение по $X \approx 0.207$ в клатратной фазе в окрестности тройной точки между системами D_2O - D_2 и H_2O - H_2 позволяет предположить также сходство в концентрационных зависимостях распределения молекул-гостей в полостях решеток клатратных фаз.

При атмосферном давлении клатратная фаза в системе H_2O - H_2 , вероятно, менее стабильна, потому что её распад наблюдался при 140–145 К [4], тогда как в D_2O - D_2 системе сообщалось о её распаде при 163 К [6], а в наших нейтронографических исследованиях она сохраняла термическую устойчивость до температуры 220 К.

В четвёртом разделе представлены результаты волюмометрического исследования фазовых превращений в окрестности второй тройной точки $L + C_1 + sII$ системы H_2O - H_2 .

Построение T - P диаграммы.

Измерения проводились при давлениях от 2.2 до 4.7 кбар в камере типа поршень-цилиндр [10] с диаметром канала 12 мм. Растертый в жидком азоте образец льда весом около 1.5 г загружался в камеру, охлажденную ниже $-23^\circ C$, камера заполнялась водородом под давлением 1.5 кбар, затем давление поднималось до 2.2–2.5 кбар, образец выдерживался при этих условиях до завершения его перехода в фазу sII , после чего объем или температуру в камере изменяли требуемым образом. Предварительное охлаждение до $-23^\circ C$ было необходимо, чтобы избежать плавления образца, не успевшего насытиться водородом до состава sII фазы, при пересечении линии (метастабильного) плавления льда I_h (см. рис. 1).

Давление водорода измерялось манганиновым датчиком с точностью ± 30 бар. Изменение объема определялось с точностью ± 1 мм³ по смещению поршня. Полученная T - P диаграмма приведена на рис. 13.

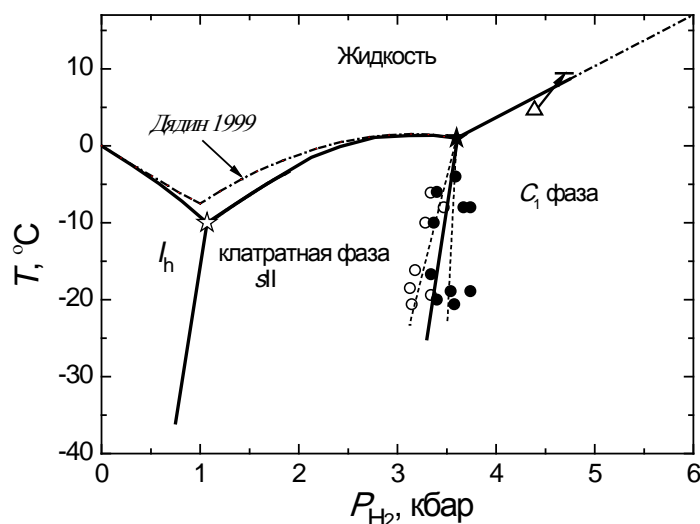


Рисунок 13. T - P диаграмма системы H_2O - H_2 . Толстые линии представляют условия равновесия между соответствующими фазами, определенные в диссертационной работе. Светлые и темные кружки соответствуют переходам $s\text{II} \rightarrow C_1$ и $C_1 \rightarrow s\text{II}$. Светлый треугольник и горизонтальная черточка, соединенные стрелкой, указывают условия начала и конца плавления C_1 фазы. Светлая и темная звездочка показывают положение тройных точек $L + I_h + s\text{II}$ и $L + s\text{II} + C_1$ соответственно. Штрих-пунктирной линией показана кривая плавления фаз H_2O - H_2 в атмосфере водорода, построенная методом ДТА в работе [3].

Давления переходов $s\text{II} \rightarrow C_1$ и $C_1 \rightarrow s\text{II}$ определялись по положению аномалий на изотермах $\Delta V(P)$ как показано на рис. 14. Изменение объема сопровождалось дрейфом давления. В отсутствие фазовых переходов дрейф продолжался около 5 минут, в интервалах переходов – около 20 минут. Образец выдерживался в каждой точке до прекращения дрейфа давления. На рис. 14 приведены конечные значения давления.

На T - P диаграмме рис. 13 температурные зависимости давлений переходов $s\text{II} \rightarrow C_1$ и $C_1 \rightarrow s\text{II}$ аппроксимированы тонкими пунктирными линиями, и линия равновесия $s\text{II} \leftrightarrow C_1$ проведена посередине между ними. Как видно из рисунка, линия равновесия $s\text{II} \leftrightarrow C_1$ с хорошей точностью попадает в точку излома на кривой плавления льда в атмосфере водорода из работы [3]. Координаты полученной тройной точки $L + s\text{II} + C_1$ равны 3.6 кбар и $+1^\circ\text{C}$.

На рис. 15 показаны изохоры $P(T)$, измеренные в режиме повышения температуры и пересекающие линии плавления фаз $s\text{II}$ и C_1 , соответственно, левее и правее тройной точки. На верхней изохоре хорошо видна ступенька, соответствующая плавлению фазы C_1 . Точки начала и конца этой ступеньки показаны на рис. 13 и согласуются с линией плавления C_1 , фазы из работы [3]. Отсутствие ступеньки на нижней изохоре при температуре около 2°C и давлении 3.3 кбар свидетельствует о малости скачка объема ΔV системы H_2O - H_2 при плавлении фазы $s\text{II}$ вблизи тройной точки. При $\Delta V = 0$ из уравнения Клапейрона-Клаузиуса следует $dT/dP = \Delta V/\Delta S = 0$, поскольку ΔS плавления – всегда величина положительная. Это подтверждает наличие максимума при давлении около 3.3 кбар [3] на кривой плавления фазы $s\text{II}$. На T - P диаграмме рис. 13 участок кривой плавления фазы $s\text{II}$, экспериментально построенный нами при давлениях до 1.8 кбар (см. рис. 4), был, соответственно, продолжен до тройной точки плавной линией таким образом, чтобы выйти на зависимость из работы [3] в районе максимума.

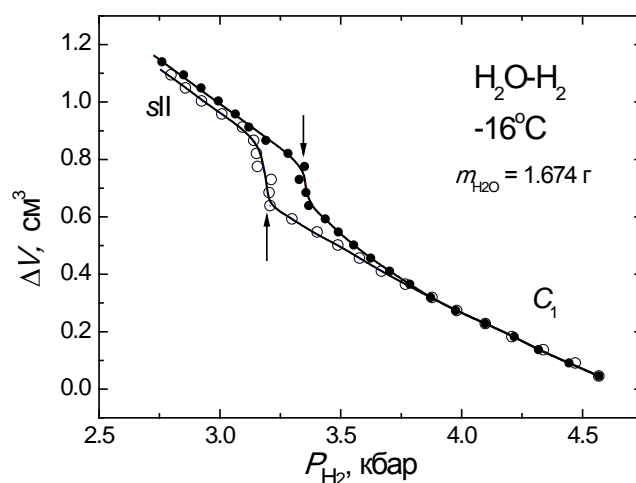


Рисунок 14. Изменение объема системы $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ как функция давления при температуре -16°C . Темные и светлые кружки соответствуют подъему и понижению давления. Вертикальные стрелки отмечают давления переходов $s\Pi \rightarrow C_1$ и $C_1 \rightarrow s\Pi$, указанные на рис. 13.

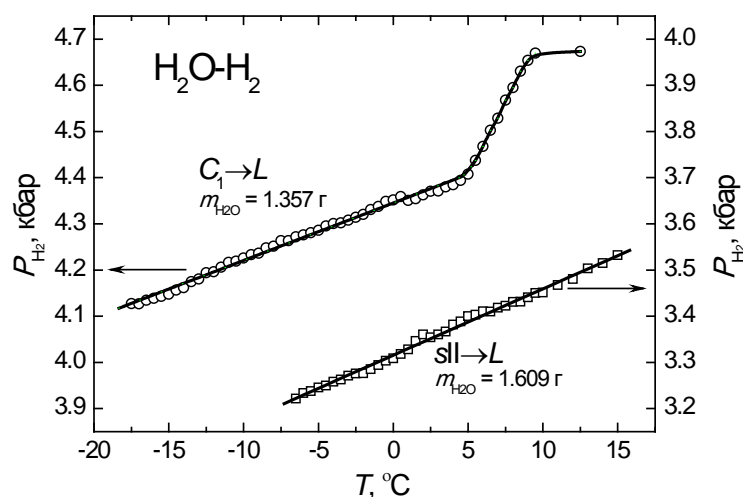


Рисунок 15. Изменение давления в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ при постоянном объеме, измеренное в режиме нагрева со скоростью $0.25^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Из рис. 14 видно, что изотермы $\Delta V(P)$, измеренные при повышении и понижении давления, совпадают лишь при давлениях, примерно на 0.5 кбар выше $s\Pi \rightarrow C_1$ перехода. Различие изотерм в области устойчивости C_1 фазы явно связано с неполнотой $s\Pi \rightarrow C_1$ перехода в процессе повышения давления. В области устойчивости $s\Pi$ фазы ниже давления обратного перехода $C_1 \rightarrow s\Pi$ изотермы также не совпадают, но идут параллельно друг другу, и потому это различие можно скорее приписать некоторой систематической ошибке, накопившейся в процессе всего цикла подъема и снижения давления (например, небольшой утечке водорода из камеры). В расчете на грамм-моль воды скачок объема системы $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ при переходе $C_1 \rightarrow s\Pi$ в пределах экспериментальной погрешности не зависел от температуры, и потому мы отнесли полученное среднее значение $2.01(3) \text{ см}^3/\text{моль}$ также и к окрестности тройной точки $L + s\Pi + C_1$.

Скачки объема системы $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ при плавлении фаз $s\Pi$ и C_1 нельзя было определить из эксперимента, и они были рассчитаны из условий равенства нулю суммы скачков объема и суммы скачков энтропии при обходе вокруг тройной точки $L + s\Pi + C_1$:

$$\sum \Delta V_i = 0 \text{ и } \sum \Delta S_i = \sum (dT/dP)_i / \Delta V_i = 0.$$

Полученные термодинамические параметры превращений вблизи тройной точки приведены в Табл. 3.

Таблица 3. Параметры фазовых превращений возле тройной точки $L + s\Pi + C_1$ в системе H_2O-H_2 ($P = 3.6$ кбар, $T = +0.2^\circ C$). Изменения объема (ΔV), энтропии (ΔS) и энтальпии (ΔH) вычислены на один грамм-моль H_2O .

Система	Переход	ΔV , см ³ /моль	dT/dP , К/кбар	ΔS , Дж/К/моль	ΔH , кДж/моль
H_2O-H_2	$s\Pi \rightarrow C_1$	-2.01	89	-2.3	-0.62
	$C_1 \rightarrow L$	1.66	6.5	25.6	7.01
	$L \rightarrow s\Pi$	0.35	-1.5	-23.3	-6.39

Получение приведенных в Табл. 4 оценок содержания водорода в фазах $s\Pi$, C_1 и L в окрестности тройной точки $L + s\Pi + C_1$ потребовало дополнительных предположений. В основном, это было связано с недостаточной точностью определения полного количества водорода в камере высокого давления ($\delta M_{H_2O} = 5\%$, что приводит к недопустимой погрешности $\delta X = 0.1$ в оценке состава конденсированных фаз), а также со скудностью имевшихся данных о составе и молярном объеме фазы C_1 .

Таблица 4. Оценки молярных отношений X и молярных объемов V для конденсированных фаз и молярный объем газовой фазы V_{H_2} возле тройной точки равновесия $L + s\Pi + C_1$ в системе H_2O-H_2 .

Фаза	$X = H_2/H_2O$	V , см ³ /моль
$s\Pi$	0.32(2)	21.77
C_1	0.10(2)	15.21
L	0.04(2)	16.31
V_{H_2}	–	20.73

Составы по водороду и молярные объемы фаз в окрестности тройной точки $L + s\Pi + C_1$. Из условия сохранения общей массы водорода в системе H_2O-H_2 при плавлении фазы $s\Pi$ можно получить соотношение

$$X_L = (V_{L0} - V_{s\Pi} - \Delta V_{L \rightarrow s\Pi} + V_{H_2} \cdot X_{s\Pi}) / (V_{H_2} - \beta), \quad (1)$$

в котором все величины взяты при давлении и температуре тройной точки (3.6 кбар, $1^\circ C$). Молярный объем жидкости считался равным $V_L = V_L(0) + \beta X_L$, где $V_L(0) = 15.99$ см³/моль – объем воды без водорода, взятый из [14]; а $\beta = 8.0$ см³/моль – среднее значение величин $\partial V_L / \partial X$ для воды, экспериментально определенных в работах [18,19]. Литературные

данные были использованы также для определения молярного объема V_{sII} фазы sII [4,6] и объема $V_{H_2} = 20.73 \text{ см}^3/\text{моль}$ газообразного водорода [15].

Формула (1) дает однозначную линейную зависимость между содержанием водорода в жидкости и в sII фазе. Обе эти величины, однако, неизвестны. Линейная экстраполяция изотерм $X_{sII}(P_{H_2})$, измеренных в системах H_2O-H_2 и D_2O-D_2 в процессе понижения давления от 1.8 кбар, дает $X_{sII}(3.6) \approx 0.35 \approx 48/136$ при любой из температур измерения. Это максимально возможное значение X для фазы sII согласно [6]. Представляется более правдоподобным, что зависимости $X_{sII}(P_{H_2})$ нелинейны при $P > 1.8$ кбар и лишь асимптотически приближаются к $X_{sII}^{\max} = 48/136$ с ростом давления. Для примера, на рис. 16 приведена одна из экспериментальных изотерм системы D_2O-D_2 (в этой системе изотермы были промерены аккуратнее, чем в системе H_2O-H_2). Наиболее вероятные значения X_{sII} при давлении 3.6 кбар показаны рис. 16 жирным вертикальным отрезком и лежат в пределах 0.32–0.34.

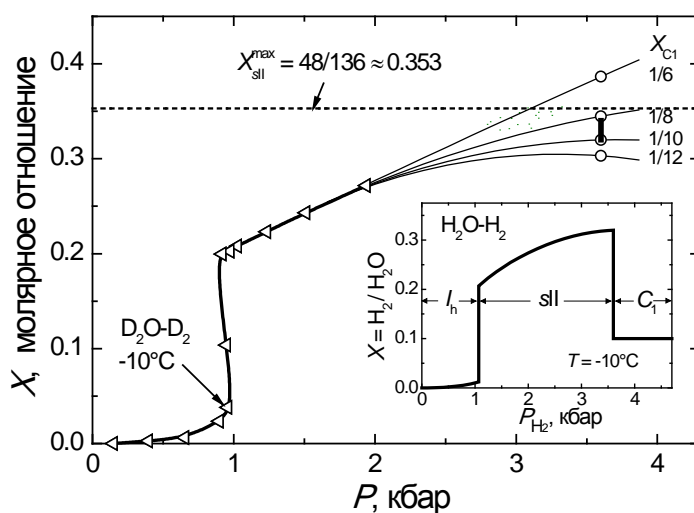


Рисунок 16. Экспериментальная изотерма растворимости дейтерия в тяжелой воде при $T = -10^\circ\text{C}$ (светлые треугольники – данные рис. 9а) и ее возможная экстраполяция на более высокие давления (тонкие сплошные линии). Светлые кружки – значения X_{sII} , рассчитанные по формуле (2) для условий тройной точки $L + sII + C_1$ в системе H_2O-H_2 ($P = 3.6$ кбар, $T = +1^\circ\text{C}$) при значениях X_{C1} , указанных на рисунке. На вставке – изотерма равновесной растворимости водорода во льде при температуре первой тройной точки $L + I_h + sII$.

При подстановке в формулу (1) значения $X_{sII}^{\max} = 1.353$ получаем $X_L = 0.093$, а из $X_{sII} = 0.32$ следует $X_L \approx 0.04$. Последняя величина более правдоподобна, поскольку линейная экстраполяция зависимости $X_L(P_{H_2})$ при $T = 1^\circ\text{C}$, измеренной в [16] при давлениях до 1 кбар, дает $X_L(3.6) \sim 0.05$. Значения $X_{sII} = 0.32$ и $X_L = 0.04$, сопряженные формулой (1), приведены в Табл. 4.

Следует отметить, что такая согласованность значений X_{sII} и X_L возможна лишь если $\Delta V_{L \rightarrow sII} = 0.35 \text{ см}^3/\text{mole}$ как в Табл. 3 или имеет большее положительное значение. Например, $\Delta V_{L \rightarrow sII} = 0$ потребовало бы $X_{sII}(3.6 \text{ kbar}) = 0.30$ для получения $X_L = 0.04$. Как видно из рис. 16, такая величина $X_{sII}(3.6 \text{ kbar})$ слишком мала для того, чтобы зависимость $X_{sII}(P)$ могла плавно приблизиться к $X_{sII}^{\max} = 48/136$ при повышении давления. Поскольку

из $\Delta V_{L \rightarrow sII} > 0$ следует, что $(dT/dP)_{L \leftrightarrow sII} < 0$ в тройной точке, этот результат подтверждает наличие максимума на кривой плавления фазы sII (см. рис. 13).

Для перехода $sII \rightarrow C_1$ в системе H_2O-H_2 справедливо соотношение:

$$X_{sII} = X_{C_1} + (V_{sII} - V_{C_1} + \Delta V_{sII \rightarrow C_1})/V_{H_2}, \quad (2)$$

где $\Delta V_{sII \rightarrow C_1} = -1.66 \text{ см}^3/\text{моль}$ – скачок полного объема системы. Чтобы воспользоваться этой формулой для оценки возможных значений X_{sII} и X_{C_1} в тройной точке, необходимо знать молярный объем V_{C_1} фазы C_1 в этой точке.

О гидрате C_1 пока известно очень мало. В системе H_2O-H_2 эта фаза изучалась в единственной работе [5] при комнатной температуре и давлениях от 7 до 32 кбар методами рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии. Показано, что подрешетка воды в фазе C_1 имеет структуру льда II с 36 молекулами H_2O в ромбоэдрической (тригональной) элементарной ячейке и 6 полостями, подходящими по размерам для заполнения молекулами H_2 . Параметры ячейки приведены только для давления 21 кбар. Количество и расположение молекул водорода в ячейке не могли быть установлены из рентгеновских данных. На основании рамановских измерений сделан вывод, что в интервале давлений 7–32 кбар концентрация водорода в C_1 фазе не меняется и составляет порядка 10–20 мол.%. Авторы [5] предположили, что в каждой полости решетки H_2O находится по одной молекуле H_2 , и, соответственно, $X_{C_1} = 1/6 \approx 0.167$, а концентрация водорода $C_{C_1} \approx 14.3$ мол.%.

Фаза, аналогичная C_1 , была более подробно изучена в системе H_2O-He . Нейтрон-дифракционное исследование гидрата D_2O-He при высоких давлениях показало [26], что степень заполнения полостей в ячейке D_2O атомами гелия лежит в пределах от 0.5 до 1 ($1/12 < He/D_2O < 1/6$). Изучение льда II с гелием и без него в одинаковом диапазоне T и P продемонстрировало [27], что растворение гелия изменяет параметры элементарной ячейки льда II, но, в пределах точности измерения, не изменяет ее объема.

Прямое сравнение данных о молярном объеме чистого льда II и фазы C_1 фазы в системе H_2O-H_2 затруднительно, поскольку лед II устойчив только при давлениях 2.1–3.5 кбар (см. рис. 1), а единственное измерение объема для фазы C_1 было выполнено при давлении 21 кбар [5]. Исходя из аналогии с системой H_2O-He , мы при анализе наших результатов исследования системы H_2O-H_2 считали, что содержание водорода в фазе C_1 могло составлять от $X_{C_1} = 1/12$ до $X_{C_1} = 1/6$, а молярный объем этой фазы совпадал с объемом чистого льда II. Приведенное в Табл. 4 значение V_{C_1} в тройной точке было получено из экспериментальной зависимости $V(P, T)$ для чистого льда II, построенной в работе [28].

Подстановка в формулу (2) значений X_{C_1} в пределах от $1/12$ до $1/6$ дает значения X_{sII} , показанные на рис. 16 светлыми кружками. Видно, что для C_1 фазы наиболее вероятны составы $1/10 < X_{C_1} < 1/8$. Значение $X_{sII} = 0.32$, которое дает разумную величину $X_L = 0.04$ согласно формуле (1), получается при $X_{C_1} = 0.1$. Такое значение X_{C_1} мы и приняли для состава фазы C_1 в тройной точке (Табл. 4).

Величина $X_{C_1} = 0.1$ соответствует концентрации 9.1 мол.% H_2 , что несколько выходит за нижний предел интервала 10–20 мол.% H_2 , указанного для C_1 фазы в работе [5]. Мы не склонны считать это противоречием, поскольку использованный в [5] метод оценки по интенсивности пиков в рамановских спектрах может давать завышенные значения концентрации водорода в гидратах. Например, первоначальная оценка этим методом максимального содержания водорода в sII фазе [4] оказалась завышенной на 33% [6].

Интересно отметить довольно необычное поведение изотерм $X(P_{H_2})$ в системе H_2O-H_2 (вставка к рис. 16) – при переходе $sII \rightarrow C_1$ растворимость водорода во льде уменьшается. В большинстве систем с газообразным водородом повышение давления H_2 приводит к увеличению его растворимости в конденсированных фазах. Обратный эффект при переходе $sII \rightarrow C_1$ обусловлен рыхлостью клатратной структуры sII фазы, объем которой на $2.01 \text{ см}^3/\text{моль}$ выше, чем суммарный объем образующихся C_1 фазы и газообразного водорода (см. Табл. 3). Отрицательное изменение объема ΔV приводит к появлению термодинамической движущей силы $\int \Delta V dP$, вызывающей фазовый переход в полном соответствии с принципом Ле-Шателье.

Для проверки правильности нашей оценки содержания водорода в фазе C_1 мы также провели несколько экспериментов по насыщению H_2O водородом при комнатной температуре и давлении 18 кбар. Образец имел форму диска диаметром 7 мм и толщиной около 2 мм. Давление синтеза было выбрано таким образом, чтобы максимально удалиться от границы ≈ 7 кбар кристаллизации фазы C_1 из жидкости при комнатной температуре [5], обеспечив как можно более высокую степень образования этой фазы, но при этом не попасть в область образования гидрата C_2 , заметное количество которого наблюдалось в работе [5] при давлении 23 кбар. После выдержки в атмосфере водорода в течение суток образец вместе с камерой высокого давления охлаждался до температуры жидкого азота, давление снижалось до атмосферного, образец извлекался из камеры и затем хранился в жидком азоте вплоть до начала анализа на содержание водорода. Анализ проводился методом термодесорбции в режиме непрерывного нагрева образца в предварительно вакуумированной емкости известного объема. Типичная кривая десорбции показана на рис. 17.

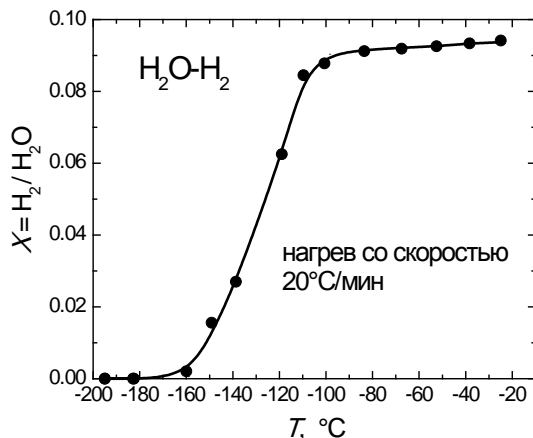


Рисунок 17. Выделение водорода из образца H_2O-H_2 фазы C_1 , синтезированного выдержкой в атмосфере водорода при давлении 18 кбар и комнатной температуре в течение 24 час.

Как видно из рис. 17, заметное выделение водорода начиналось при температуре около -160°C и продолжалось примерно до -90°C . Общее количество выделившегося водорода мало изменялось от образца к образцу и составляло $X = 0.09-0.1$. Такой состав образцов хорошо согласуется с нашей оценкой $X_{C_1} \approx 0.1$ для фазы C_1 окрестности тройной точки $L + sII + C_1$ (Табл. 4), если считать – в соответствии с выводами работы [5] – что содержание водорода в C_1 фазе не зависит от давления и температуры. Полученный результат, однако, можно рассматривать лишь как предварительный, поскольку провести структурно-фазовый анализ закаленных образцов пока не удалось.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.

1. Методом волюмометрии изучена T - P диаграмма фазовых превращений в системе H_2O - H_2 при давлениях водорода до 4.7 кбар. Определена концентрация водорода в жидкости (L), гексагональном льде низкого давления (I_h) и кубическом клатратном гидрате ($s\Pi$). Оценен состав по водороду гексагонального гидрата (C_1). Построены линии превращений между этими фазами и установлены координаты двух инвариантных точек трехфазного равновесия. Первая тройная точка $L + I_h + s\Pi$ расположена при 1.07 кбар и -10°C , вторая $L + s\Pi + C_1$ при 3.6 кбар и $+1^\circ\text{C}$.
2. Методом волюмометрии изучена равновесная T - P диаграмма системы D_2O - D_2 при давлениях дейтерия до 1.8 кбар. Определены координаты 1.07 кбар и -4.5°C тройной точки $L + I_h + s\Pi$ и составы по дейтерию для фаз в данной точке. Обнаружено, что изотермы растворимости водорода в интервалах переходов $I_h \rightarrow s\Pi$ и $s\Pi \rightarrow I_h$ имеют S-образный вид. Предложено объяснение эффекта.
3. Построены линии метастабильного плавления и кристаллизации льда I_h в области термодинамической устойчивости фазы $s\Pi$ в системе D_2O - D_2 . Показано, что образование фазы $s\Pi$ из жидкости происходит только совместно с кристаллизацией метастабильного льда I_h . Предложено объяснение этого эффекта, типичного для широкого класса газовых клатратов.
4. Закалкой под давлением до температуры жидкого азота получены образцы гидратов $s\Pi$ и C_1 . Изучены их состав и термическая устойчивость при атмосферном давлении. Проведено нейтронографическое исследование дейтерозамещенной фазы $s\Pi$ при ее отогреве от 95 до 250 К при атмосферном давлении. Изучены изменения в занятости молекулами дейтерия полостей каркасной структуры этой фазы и определено минимальное значение $\text{D}_2/\text{D}_2\text{O} = 0.200$, необходимое для ее механической устойчивости.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

- 1) О.И. Баркалов, С.Н. Клямкин, В.С. Ефимченко, В.Е. Антонов. “Образование и состав клатратной фазы в системе H_2O - H_2 при давлениях до 1.8 кбар”. *Письма в ЖЭТФ* **82** (2005) 464–466.
- 2) V.S. Efimchenko, V.E. Antonov, O.I. Barkalov, A.I. Beskrovnyy, V.K. Fedotov, S.N. Klyamkin. “Phase transitions and equilibrium hydrogen content of phases in the water-hydrogen system at pressures to 1.8 kbar”. *High Pressure Research* **26** (2006) 439–443.
- 3) V.S. Efimchenko, V.E. Antonov, O.I. Barkalov, S.N. Klyamkin. “Temperature-pressure phase diagram of a D_2O - D_2 system at pressures to 1.8 kbar.” *J. Phys. Chem. B* **112** (2008) 7026–7031.
- 4) V. E. Antonov, V.S. Efimchenko, M. Tkacz. “Phase transitions in the water-hydrogen system at pressures up to 4.7 kbar.” *J. Phys. Chem. B*, принято к печати.
- 5) V.S. Efimchenko, V.E. Antonov, O.I. Barkalov, S.N. Klyamkin, M. Tkacz. “Two triple points in the H_2O - H_2 system” *High Pressure Research*, принято к печати.

Список использованной литературы:

1. Соловьев В.А. *Российский химический журнал*. 2003. Т. 47. стр. 59
2. Манаков А.Ю., Дядин Ю.А. *Российский химический журнал*. 2003. Т. 47. стр. 28
3. Дядин Ю.А., Ларионов Э.Г., Аладко Е.Я., Манаков А.Ю., Журко Ф.В., Микина Т.В., Комаров В.Ю., Грачев Е.В. *ЖСХ*. 1999. Том 40, стр. 974.
4. Mao W.L., Mao H.K., Goncharov A.F., Struzhkin V.V. *Science*. 2002. V. 297. P. 2247.
5. Vos W.L., Finger L.W., Hemley R.J., Mao H.K. *Phys. Rev. Lett.* 1993. V. 71. P. 3150.
6. Lokshin K.A., Zhao Y., He D., Mao W.L., Mao H.K., Hemley R.J., Lobanov M.V., Greenblatt M. *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 93. P. 125503.
7. Sandford S.A., Allamandola L.J., Geballe T.R. *Science*. 1993. V. 262. P. 400.
8. Mao, W. L.; Mao, H.-K. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 2004, 101, P. 708.
9. Klyamkin S.N., Verbetsky V.N. *J. Alloys Compounds*. 1992. V. 194. P. 41.
10. Baranowski B., Tkacz M., Bujnowski W. *Roczniki Chemii*. 1975. V. 49. P. 437.
11. Zhang Y., Debenedetti P.G., Prud'homme R.K., Pethica B.A. *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108. P. 16717.
12. Wilder J.W., Smith D.H. *J. Phys. Chem. B* 2002. V. 106. P. 6298.
13. Tonkov E.Yu. *High Pressure Phase Transformations: A Handbook* (Gordon & Breach, Philadelphia, 1992). P. 448–449.
14. Bridgman P.W. *Proc. Amer. Arts and Sciences*. 1911. V. 47. P. 441.
15. Hemmes H., Driessen A., Griessen R. *J. Phys. C*. 1986. V. 19. P. 9571.
16. Wiebe R., Gaddy V.L. *J. Amer. Chem. Soc.* 1934. V. 56. P.76.
17. Намиот А.Ю., Бухгалтер Э.Б. *ЖСХ*. 1965. Т. 6. стр. 911.
18. Tjepel E.W., Gubbins K.E. *J. Phys. Chem.* 1972. V. 76. P. 3044.
19. Moore J.C., Battino R., Rettich T.R., Handa Y.P., Wilhelm E. *J. Chem. Eng. Data*. 1982. V. 27. P. 22.
20. Tkacz M., Litwiniuk A. *J. Alloys Compounds*. 2002. V. 330. P. 89.
21. Bridgman P.W. *J. Chem. Phys.* 1935. V. 3. P. 597.
22. Bishnoi P.R., Natarjan V. *Fluid Phase Equilibria*. 1996. V. 117, P. 168.
23. Zhang Y., Debenedetti P.G., Prud'homme R.K., Pethica B.A. *J. Phys. Chem. B*. 2004. V. 108, P. 16717.
24. Wilder J.W., Smith D.H. *J. Phys. Chem. B*. 2002. V. 106, P. 6298.
25. Dyadin Yu.A., Larionov E.G., Manakov A.Yu., Zhurko F.V., Aladko E.Ya., Mikiina T.V., Komarov V.Yu. *Mendeleev Commun.* 1999. P. 209.
26. Londono D., Finney J.L., Kuhs W.F. *J. Chem. Phys.* 1992. V. 97. P. 547.
27. Lobban C., Finney J.L., Kuhs W.F. *J. Chem. Phys.* 2002. V. 117. P. 3928.
28. Fortes A.D., Wood I.G., Alfredsson M., Vocadlo L., Knight K.S. *J. Appl. Cryst.* 2005. V. 38. P. 612.