УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА РАН

На правах рукописи УДК 539.89; 538.91

Ефимченко Вадим Сергеевич

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА-ВОДОРОД ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

35

Специальность 01.04.07 Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руковолитель д. ф.-м. н. В.Е. Антонов

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЁРДОГО ТЕЛА РАН БИБЛИОТЕКА

ЧЕРНОГОЛОВКА 2008

Оглавление.			
1.	Введение		
2.	Литературный обзор9		
2.1	Фазовые превращения в H ₂ O и в системе H ₂ O-H ₂ при высоких		
2.2	давлениях		
2.3	высоких давлениях		
3.	Методика эксперимента		
3.1	Волюмометрическая установка для изучения фазовых превращений при давлениях водорода до 1.8 кбар		
3.2	Установка для изучения фазовых превращений при давлении водорода до 8 кбар.		
3.3	Ячейка для синтеза образцов H ₂ O-H ₂ при давлениях водорода до 28		
3.4	Установка для анализа содержания водорода в закаленных образцах		
3.5	Методика нейтронографических исследований закаленных образцов D ₂ O-D ₂		
4.	Системы H₂O-H₂ и D₂O-D₂ при высоком давлении		
4.1	Фазовые переходы, фазовые равновесия и составы фаз в системе H ₂ O- H ₂ при давлениях водорода до 1.8 кбар. Параметры первой тройной		
4.2	Нейтронографическое исследование эволюции кристаллической структуры и фазового состава закаленного образца клатратной фазы		
4.3	D ₂ O-D ₂ при нагреве от 95 до 250 К52 Стабильные и метастабильные равновесия и составы фаз в системе		
4.4	D_2O-D_2 при давлениях дейтерия до 1.8 кбар		
5.	Выводы		
6.	Список литературы		

Введение

Большая распространенность льда и его способность к растворению таких веществ, как метан, благородные газы, гелий, азот и кислород, обуславливает интерес к изучению сочетаний воды и этих компонентов при высоких давлениях для понимания внутреннего строения спутников планетгигантов. Также интерес к подобным системам обусловлен открытием залежей метана в гидратной форме, то есть, в форме раствора метана во льде [1,2]. По некоторым оценкам, запасы метана в таком виде превосходят все запасы углеводородного топлива на планете и способны оказывать решающее действие на климат планеты в случае их высвобождения из гидратной формы [3].

Многие гидраты имеют так называемую клатратную структуру, характеризующуюся более рыхлой, чем в гексагональном льде I_h, упаковкой молекул H₂O, образующих полости, в которых могут размещаться по одной или по несколько молекул-«гостей», слабо связанных с молекулами H₂O в решетке-«хозяине». В результате большого числа исследований были построены фазовые диаграммы систем вода-метан, вода-инертные газы, вода аммиак и многих других систем вода-газ. Были изучены структуры полученных фаз, их устойчивость и сорбционные способности (см. обзор [4]).

Следует, однако, отметить, что перечисленные газы не являются самыми распространенными веществами. Без сомнения, наиболее распространен водород, и его сочетание с водой должно быть одним из самых часто встречающихся во Вселенной. Об этом говорится, в частности, в работе [5]. На основе данных ИК спектроскопии туманности WL 5 в созвездии Змееносца авторами [5] сделан вывод о наличии в межзвездном пространстве молекулярного водорода, вмороженного в водяной лед. Причем содержание водорода во льде оказалось достаточно большим и достигало молярного отношения $H_2/H_2O = X \approx 0.3$.

Лабораторное моделирование показало, что молекулярный водород должен образовываться в межзвездном льде при облучении жестким ультрафиолетовым излучением И В результате бомбардировки ионизированными атомами. Чтобы проверить способность льда удерживать образовавшийся водород, были получены аморфные пленки Н₂О-Н₂ соосаждением воды и водорода на подложку, охлажденную до гелиевой температуры. Эти пленки, однако, высвобождали молекулярный водород при нагреве до 30 К, что недостаточно для обеспечения длительного удержания водорода в межзвездном льде. Следовательно, водород в таком льде должен сохраняться в форме какого-то другого соединения.

Равновесная растворимость водорода в жидкой воде (*L*) была ранее изучена при давлениях до 1000 атм и температурах 0–100°С [6]. Максимальное значение растворимости $X_L = 0.015$ было достигнуто при 1000 атм и температуре 0°С. Равновесная растворимость водорода в устойчивой при низких давлениях фазе льда I_h была оценена при 300 атм и 0°С [7]. Она составила 0.64 от растворимости в воде при тех же условиях или, в соответствии с данными [6] для жидкой воды, $X_{\text{Ih}} \approx 0.64 \cdot 0.05 \approx 0.03$.

Первая работа [8], посвященная изучению системы H₂O-H₂ при высоких давлениях, была опубликована через месяц после работы [5]. В работе [8] исследования проводились в алмазных наковальнях в условиях как недостатка, так и избытка водорода при давлениях от 7 до 32 кбар и температурах от комнатной и выше. Температура фазовых переходов определялась путем визуальных наблюдений, новые фазы изучались методами рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии.

В работе [8] были обнаружены две новые фазы, содержащие значительное количество молекулярного водорода и получившие обозначения C_1 и C_2 . Гидрат C_1 представлял собой ромбоэдрическую фазу высокого давления – лед II – с растворенным в нем молекулярным водородом. На основании данных рамановского исследования было сделано заключение, что содержание водорода в C_1 фазе равно X = 1/6 и не

изменяется в изученном диапазоне давлений и температур. Используя те же методы было показано, что гидрат C_2 имеет X = 1 и алмазоподобную структуру кубической фазы высокого давления лед VII, в которой одна из подрешеток молекул воды заменена молекулами водорода.

Следует отметить, что хотя оценки концентрации водорода в фазах C_1 и C_2 очень приблизительны, фаза C_1 с очевидностью содержит слишком мало водорода, чтобы ее образование могло объяснить средний состав $X \approx 0.3$ межзвездного льда [5]. Образование же богатой водородом фазы C_2 , которая еще менее термодинамически устойчива при низких давлениях, чем фаза C_1 , представлялось маловероятным. Имело смысл поискать еще один гидрат, который содержит больше водорода, чем фаза C_1 , и образуется при более низких давлениях, чем эта фаза.

Первым экспериментальным свидетельством существования такого гидрата было обнаруженное методом ДТА в 1999 году [9] аномальное поведение температуры и кинетики плавления льда в атмосфере водорода при давлениях между 1 и 3.6 кбар. В 2002 году [10] этот гидрат был синтезирован при давлении водорода около 2 кбар и исследован in situ методами рамановской и ИК спектроскопии, рентгеновской и нейтронной дифракции. Структурные результаты [10] были позднее уточнены при более тщательном нейтронографическом изучении [11]. Исследования показали, что новый гидрат имеет кубическую клатратную структуру типа *s*II [10,11], и, в зависимости от давления и температуры, его состав может изменяться от $X = 32/136 \approx 0.235$ до $X = 48/136 \approx 0.353$ [11]. Образец *s*II фазы, синтезированный при высоком давлении водорода, оказался устойчив при атмосферном давлении при температурах вплоть до 145 K [10].

Эти свойства делают водородный клатратный гидрат *s*II самой привлекательной фазой для более подробного изучения в системе H₂O-H₂. Как нетрудно видеть из вышеизложенного, он представляет собой наиболее вероятную форму сохранения водорода в межзвездном льде, что обуславливает интерес к изучению границ метастабильной устойчивости

этого клатрата по составу и температуре при низких давлениях. Физические свойства sII фазы и равновесные границы ее устойчивости по составу, давлению и температуре также интересны для астрофизики. Водородводяные смеси являются одним из основных строительных материалов многих планет, и фаза sII существует в диапазоне давлений и температур, для характерных, например, ледяных спутников планет-гигантов. Соответственно, переходы между этой фазой и ее соседями по Т-Р фазовой диаграмме, сопровождающиеся выделением и поглощением больших количеств молекулярного водорода, могут играть существенную роль в эволюции космических тел.

Кроме того, благодаря относительно большому содержанию водорода – до 3.9 вес.% – и умеренным давлениям синтеза, клатрат sII попал в число перспективных как материал-аккумулятор водорода для нужд водородной энергетики [12]. 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 H₂O-H₂ 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°C. Определены границы области устойчивости клатратного гидрата sII. Установлены положения двух точек инвариантного равновесия, sII + I_h + L и sII + C₁ + 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.

Исследования при высоких давлениях проводились волюмометрическим методом в условиях избытка газообразного водорода. При давлениях до 1.8 кбар использовался автоклав, описанный в работе [13], а при давлениях от 2.2 до 4.7 кбар – камера типа поршень-цилиндр [14]. Применявшиеся методы позволяли измерить скачки объема в системе водаводород 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 [12], 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 *s*II при ее отогреве при атмосферном давлении изучалась методом нейтронной дифракции, что позволило проследить изменение заселенности полостей клатратной структуры молекулами водорода. Ввиду большого сечения некогерентного рассеяния атомами протия, в нейтронных экспериментах использовался дейтерозамещенный образец D₂O-D₂, синтезированный при высоком давлении дейтерия.

Основная часть измерений в диссертационной работе проводилась на образцах системы H₂O-H₂. Для определения ранее не изучавшегося влияния изотопного замещения на фазовые превращения в системе вода-водород была также исследована система D₂O-D₂ 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

ПАН. Нейтронные измерения проводились в Объединенном институте ядерных исследований в Дубне.

Для всех участников проводившихся исследований газовые клатраты были новым объектом. Экспериментальные методики и подходы к анализу полученных данных заметно улучшались в ходе работы, и поэтому результаты для системы D₂O-D₂, изучавшейся последней, стали наиболее аккуратными и информативными.

1. Литературный обзор

1.1 Фазовые превращения в H₂O и в системе H₂O-H₂ при высоких давлениях

Первые фазы льда высокого давления были открыты Тамманом в 1900 году [15] в рамках программы изучения *P-V-T* соотношений различных материалов, и он назвал эти фазы лед II и лед III.



Рисунок 1. Фазовая диаграмма льда [18]. Несколько известных фаз не показаны на рисунке, потому что они не имеют областей термодинамической устойчивости. Это льды IV, IX и XII, лед I_c, и аморфные фазы.

Эти исследования были продолжены Бриджменом, который достиг давлений в 20 кбар и в 1911 году открыл льды V и VI [16]. Границы льда IV не были определены Бриджменом до 1935 года [17]. До этого, обозначение IV закреплялось за некими метастабильными фазами, предсказанными Тамманом, в существовании которых не было уверенности. Позже стало возможным определение структуры и фаз льда методами рентгеновской и нейтронной дифракции. Название лед IV было присвоено метастабильной ромбоэдрической фазе. На рисунке 1 показана фазовая диаграмма H₂O, считающаяся наиболее полной и правильной на данный момент [18]. Ось давлений на этой диаграмме нарисована в логарифмической шкале. Сплошные линии на фазовой диаграмме представляют экспериментальные измерения, а прерывистыми линиями показаны экстраполированные или предполагаемые фазовые границы. Фазы льда обозначены римскими цифрами от I до XII в приблизительном соответствии с очередностью их открытия.

На диаграмме указаны только фазы, термодинамически устойчивые в некоторой области температур и давлений, и показаны границы этих областей. Многие фазы льда, однако, метастабильно устойчивы очень далеко от областей своей термодинамической устойчивости, а некоторые фазы вообще не имеют своих областей стабильности. Несколько фаз могут существовать при температуре жидкого азота при атмосферном давлении в метастабильном состоянии без превращения в другие, стабильные при этих условиях фазы. Метастабильность фаз обусловлена затруднением перестройки молекул воды относительно друг друга в твердых фазах при низких температурах.

Координаты точек нонвариантных трехфазных равновесий на *T-P* диаграмме H₂O приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Тройная точка	<i>Р</i> (кбар)	$T(^{\circ}C)$
L-I _h -III	2.09	-22.3
L-III-V	3.50	-17.5
L-V-VI	6.32	0.1
L-VI-VII	22.10	81.6
I _h -II-III	2.13	-34.7
II-III-V	3.44	-24.3
VI-VII-VIII	21.00	0
I _h -XI-пар.	0	-201

В системе H_2O-H_2 растворение водорода во льде приводит к расширению области стабильности фазы лед II (образующийся твердый раствор H_2O-H_2 назван C_1 фазой [8]) и к образованию двух новых фаз – гидратов C_2 [8] и *s*II [10]. На рисунке 2 показана диаграмма фазовых превращений в системе H_2O-H_2 при давлениях 7–32 кбар и температурах 300–440°C, построенная в работе [8].



Рисунок 2. Фазовая диаграмма системы вода-водород. [8]. Толстые сплошные линии показывают линии равновесия между фазами в системе H₂O-H₂. Тонкими линиями нанесена фазовая диаграмма H₂O в отсутствие водорода. Два больших сплошных кружка указывают положение точек нонвариантного равновесия «жидкость + C_1 + C_2 » (387 K, 2.55 ГПа) и «лед VII + C_1 + C_2 » (396 K, 2.85 ГПа). Символами F₁ и F₂ обозначены вода с растворенным водородом и газообразный водород с примесью воды.

В работе [8] исследования проводились в прозрачных алмазных наковальнях. Температура фазовых переходов определялась путем визуальных наблюдений. Новые фазы изучались методами рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии. Приведенная на рисунке 2 фазовая диаграмма представляет собой наложение результатов экспериментов в условиях как недостатка, так избытка водорода. К сожалению, результаты, полученные в условиях недостатка водорода, в работе [8] интерпретированы неверно. В частности, однофазная область льда VII на диаграмме либо отсутствует, либо совпадает с однофазной областью C_1 , и, в то же время, имеется точка нонвариантного равновесия «лед VII + $C_1 + C_2$ » (396 K, 2.85 ГПа).

Неясно также и происхождение двухфазной области « $C_1 + C_2$ ». В случае избытка водорода, наличие такой области на равновесной диаграмме запрещено правилом фаз. При недостатке водорода в системе, область « C_1 » должна существовать. Вместе с тем, поскольку переход $C_1 \rightarrow C_2$ носит диффузионный характер и сопровождается значительным изменением химического состава и объема твердого вещества, метастабильная фаза C_1 может также сосуществовать с C_2 в большом интервале давлений в области термодинамической устойчивости фазы C_2 . Наиболее вероятно, что в экспериментах [8] этот эффект превалировал, и потому авторам не удалось объяснить фазовую диаграмму непротиворечивым образом.

На рисунке 2 граница между областями [9] и C_1+C_2 (светлые квадратики) проходит в точности через точку излома на кривой ликвидуса. Это позволяет принять предложенную в [8] интерпретацию данной точки как точки равновесия трех фаз – C_1 , C_2 и жидкости – если считать, что светлые квадратики представляют линию равновесия $C_1 \leftrightarrow C_2$ в условиях избытка водорода.

Поведение кривой плавления льдов в атмосфере водорода, взятого в избытке, при давлениях до 15 кбар было изучено методом дифференциального термического анализа (ДТА) в работе Дядина и др. [9]. Результаты показаны на рисунке 3 светлыми треугольниками. Как видно из рисунка, при давлениях выше 7 кбар данные [9] хорошо согласуются с барической зависимостью температуры плавления фазы C_1 , построенной в работе [8] (темные кружки). При давлениях около 1 кбар и 3.6 кбар на кривой

плавления имелись четкие изломы, а в интервале между этими давлениями наблюдалось резкое замедление кинетики плавления, характерное для газовых клатратных гидратов. В работе [9] было высказано предположение, что в интервале давлений водорода 1–3.6 кбар образуется так называемый водородный клатратный гидрат, содержащий большое количество молекулярного водорода.



Рисунок 3. Линия плавления льдов в системе H₂O-H₂ (светлые треугольники [9] и темные кружки [8]) и линия плавления льда в отсутствие водорода (тонкая линия).

Клатратные фазы сильно отличаются по своему строению и плотности от всех других фаз льда. Они представляют собой низкоплотный ($\rho \approx 0.8$ г/см³) каркас из молекул воды, образующих обширные полости, способные вмещать в себя значительное количество молекул-гостей. Всего на данный момент насчитывают около 9-ти различных клатратных фаз [19–34]. Наиболее распространёнными являются кубические sI И sII фазы. Характерной особенностью клатратных всех фаз является ИХ термодинамическая нестабильность при отсутствии молекул-гостей в полостях. Этим объясняется отсутствие клатратных структур в чистом льде при положительном давлении.

Долгое время считалось, что молекулы водорода, как и атомы неона и гелия, слишком малы, чтобы стабилизировать клатратные структуры. Тем не менее, опираясь на работу [35], в которой говорилось о возможности внедрения в полость сразу нескольких молекул азота, и на работу [36], где говорилось о возможности внедрения молекул водорода в малые полости, Дядин и др. [9] сделали предположение, что в эксперименте наблюдалось плавление стабилизированной водородом клатратной фазы.

Состав и структура предполагаемой клатратной фазы, однако, не были определены в работе [9]. Это было сделано в 2002 году авторами работы [10]. Синтезировав в алмазных наковальнях клатратную фазу из жидкости при давлениях от 1.8 до 2.2 кбар и температуре 249 К (светлые отрезок на рисунке 3), они провели ее оптические и рентгенодифракционные исследования непосредственно под высоким давлением. Позднее в работе [11], также in situ, были проведены нейтронографические исследования полученной фазы. В результате было показано, что данная фаза является клатратной кубической структурой *s*II с параметром решетки $a \approx 17$ Å.

В 2006 году были проведены исследования скорости образования фазы *s*II из различных фаз воды [37]. Для образования этой фазы из жидкости при давлении 1.5 кбар и температуре 260 К потребовалось порядка 20 часов при массе образца 1.5 грамма. Синтез клатратной фазы из гексагонального льда I_h, предварительно растертого в порошок, происходил гораздо быстрее. В интервале давлений от 0.5 до 2 кбар и температур от 270 до 150 К он занимал от 2 до 30 минут в зависимости от *P*–*T* условий. Если же вместо измельченного образца брался кусок льда с таким же соотношением площади поверхности к объему, как и для жидкой воды, то формирование клатратной фазы при *P* = 1.5 кбар и *T* = 250 К происходило в течении 1.5–2 часов, что все еще было гораздо меньше времени образования из жидкости. Образование клатратной фазы из аморфного льда высокой плотности при *P* = 1–2 кбар и *T* = 160–240 К не наблюдалось даже после 10 часов выдержки.

К сожалению, работа [37] была опубликована уже после того, как мы провели значительный объем измерений на системе H₂O-H₂ (и даже опубликовали их первые результаты), синтезируя клатратную фазу из жидкости, как это делалось в работах [10,11], и получая неоднофазные образцы. Более того, наши исследования показали, что получить однофазный образец клатратной фазы из жидкости вообще практически невозможно, даже путем 20-часовой выдержки – как в работе [37] – поскольку эта фаза образуется только совместно с образованием метастабильного льда I_h.

2.2 Структура кристаллических фаз H₂O и H₂O-H₂, образующихся при высоких давлениях

Рентгеновская дифракция позволяет определить во льдах только положения атомов кислорода. Определение положения атомов водорода этим методом крайне затруднено из-за их малой рассеивающей способности. Полное исследование структуры различных фаз льда стало возможным только после применения дифракции нейтронов. В таблице 2 показаны структурные данные для фаз льда, собранные в разные годы.

Кроме перечисленных в таблице структур льда, существуют ещё аморфные льды высокой плотности (hda = high density amorphous) и низкой плотности (lda = low density amorphous). Лед lda имеет ближний порядок расположения молекул воды, соответствующий структуре льда I_h . Аморфный лед hda имеет ближний порядок, соответствующий структуре льда VII.

У всех кристаллических фаз льда имеется дальний порядок в расположении атомов кислорода, а дальний порядок в расположении атомов водорода имеется только у льдов II, VIII, IX, XI. Другими словами можно сказать, что у всех остальных фаз льда отсутствует дальний порядок в ориентации молекул воды.

На основании обобщения структурных данных для всех фаз льда были предложены т.н. правила льда:

- 1. К каждому атому кислорода присоединены только два атома водорода.
- 2. Каждый атом водорода участвует только в одной водородной связи.

Имеется, однако, одна фаза высокого давления, лед X, в которой протоны расположены посередине водородной связи. В этой фазе нельзя говорить об отдельных молекулах воды, и потому эта структура не может подчиняться правилам льда.

Фазы льда	Сингония	Простран- ственная группа	Про- тонная упоря- дочен- ность	Моле- кул в ячейке	<i>T</i> (K)	Р (кбар)	Плот- ность (г/см ³)	Параметры ячейки (Å)	Ссылка
I _h	Гексаго- нальная	P6 ₃ /mmc	нет	4	250	0	0.920	<i>a</i> =4.518, <i>c</i> =7.356	[38]
Ic	Кубическая	Fd3m	нет	8	78	0	0.931	<i>a</i> =6.358	[39]
II	Ромбо- эдрическая	R3	да	12	123	0	1.170	<i>a</i> =7.78, α=113.1°	[40]
III	Тетраго- нальная	P4 ₁ 2 ₁ 2	нет	12	250	0.28	1.165	<i>a</i> =6.666, <i>c</i> =6.936	[41]
IV	Ромбо- эдрическая	R3c	нет	16	110 260	0 0.5	1.272 1.292	<i>a</i> =7.6, α=70.1°	[42] [43]
V	Моноклин- ная	A2/a	нет	28	98 223	0 0.53	1.231 1.283	a=9.22, b=7.54, c=10.35, $\beta=109.2^{\circ}$	[44]
VI	Тетраго- нальная	P4 ₂ /nmc	нет	10	225	1.1	1.373	<i>a</i> =6.181, <i>c</i> =5.698	[45]
VII	Кубическая	Pn3m	нет	2	295	2.4	1.599	<i>a</i> =3.344	[45]
VIII	Тетраго- нальная	I4 ₁ /amd	да	8	10	2.4	1.628	<i>a</i> =4.656, <i>c</i> =6.775	[45]
IX	Тетраго- нальная	P4 ₁ 2 ₁ 2	да	12	165	0.28	1.194	<i>a</i> =6.692, <i>c</i> =6.715	[41]
X	Кубическая	Pn3m		2	300	62	2.79	<i>a</i> =2.78	[46]
XI	Ортором- бическая	Cmc2 ₁	да	8	5	0	0.934	<i>a</i> =4.465, <i>b</i> =7.858, <i>c</i> =7.292	[47]
XII	Тетраго- нальная	I42d	нет	12	260	0.5	1.292	<i>a</i> =8.304, <i>c</i> =4.024	[43]

Таблица 2. Структуры кристаллических фаз воды.

Первые исследования кристаллической структуры фаз в системе H_2O-H_2 были проведены в 1993 году авторами работы [8]. Образцы изучались методом рентгеновской дифракции непосредственно в камере высокого давления. В результате были установлены структуры двух новых гидратов, C_1 и C_2 .

Рентгеноструктурное исследование фазы C_1 было проведено только при одном значении температуры 300 К и давления 21 кбар. Один из полученных дифракционных спектров фазы C_1 показан на рисунке 4.



Рисунок 4. Дифракционный спектр поликристалла C₁ фазы, измеренный энергодисперсионным методом при давлении 21 кбар, температуре 300 К и угле рассеяния $2\Theta = 8^{\circ}$ [8].

Несколько подобных спектров, измеренные при разных углах дифракционные рассеяния, дают 24 линии, которые могут быть проиндексированы в гексагональной ячейке с параметрами a = 12.736 Å и c =5.968 Å. Полученные линии удовлетворяют условию $-h + k + \ell = 3n$ для ромбоэдрической решетки. Рентеноструктурные исследования при давлении 17 кбар на монокристалле, выращенном из жидкости, показали, что структура имеет пространственную группу R3. Полнопрофильный анализ дифрактограмм поликристалла показал, что структура подрешетки H₂O фазы

*C*₁ схожа с ромбоэдрической структурой льда II и имеет шесть полостей на элементарную ячейку. Такую же ромбоэдрическую структуру имел гидрат гелия, полученный несколько ранее в работе [48].

На основании данных рамановского исследования в работе [8] было сделано заключение, что содержание водорода в C_1 фазе равно X = 1/6 и не изменяется в изученном диапазоне давлений и температур. По аналогии с гидратом гелия [48], авторы [8] также заключили, что молекулы H₂ расположены по одной штуке в каждой из 6 подходящих по размеру полостей в элементарной ячейке C_1 фазы, образованной из 36 молекул H₂O.

Используя те же методы было показано, что гидрат C_2 имеет X = 1 и алмазоподобную подрешетку H₂O, аналогичную решетке метастабильного льда I_c, существующего при атмосферном давлении и низких температурах. Молекулы водорода занимают полости между молекулами воды и также формируют алмазоподобную структуру (см. рисунок 5). Кристаллическая структура гидрата C_2 может быть также представлена как структура кубической фазы высокого давления лед VII, в которой одна из подрешеток молекул воды заменена молекулами водорода.



Рисунок 5. Элементарная ячейка фазы С₂ [8].

Рентгено- и нейтроноструктурное исследование клатратного гидрата *s*II было впервые проведено в 2002 году [10] в алмазных наковальнях при давлениях от 1.8 до 2.2 кбар и температуре 300 К. На рисунке 6 показан дифракционный спектр этой фазы.



Рисунок 6. Рентгеновский дифракционный спектр клатратной фазы *s*II в системе H_2O-H_2 при давлении 2.2 кбар и температуре 234 К. 2 Θ = 4.50° [10].

Именно в исследовании [10] было установлено, что фаза, образование которой в интервале давлений от 1 до 3.6 кбар было предсказано Дядиным в 1999 году [9], имеет клатратную кубическую гранецентрированную *s*II структуру с параметром решетки a = 17.047 Å при давлении 2.2 кбар и температуре 234 К. Нейтронная дифракция на образце D₂O-D₂ дала несколько более высокое значение a = 17.083 Å параметра элементарной ячейки фазы *s*II при 1.8 кбар и 220 К, что было обусловлено изотопным эффектом и немного отличающимися давлением и температурой съемки.

Элементарная ячейка структуры *s*II содержит 136 молекул воды, формирующих восемь больших полостей-гексадодекаэдров ($5^{12}6^4$) и шестнадцать пентагональных полостей-додекаэдров (5^{12}). Если H₂/H₂O= 0.45, как полагали в работе [10], то каждая из этих 24 полостей должна содержать несколько молекул водорода. На рисунке 7 показаны элементарная ячейка и полости фазы *s*II с максимальным заполнением водородом по данным нейтронографических и рамановских исследований работы [10] – до четырех молекул водорода в больших полостях и по две молекулы водорода в малых полостях.



Рисунок 7. Элементарная ячейка клатратной фазы *s*II (A). Большая $5^{12}6^4$ полость (B) и малая 5^{12} полость (C), составляющие элементарную ячейку по данным работы [10].



Рисунок 8. Нейтронный дифракционный спектр клатратной фазы в системе H₂O-H₂ [11].

В работе [11] были проведены более детальные исследования структуры и состава клатратной фазы в системе D₂O-D₂ методом

нейтронографии при давлении дейтерия около 2 кбар и 1 бар и в интервале температур от 40 до 200 К. Всего было измерено около 30 дифракционных спектров (их качество иллюстрирует рисунок 8), которые затем были обработаны методом Ритвельда.

Как и в работе [10], было найдено, что клатратная фаза имеет пространственную группу $Fd\Imm$ и параметр кубической ячейки ~ 17 Å. Было также найдено, что число молекул D₂ в элементарной ячейке и их вклад в структуру клатрата зависят от температуры и давления. Ниже 50 К рассеяние нейтронов от молекул D₂ согласуется с моделью локализованных молекул водорода в решетке (см. рисунок 9, левая часть).



Рисунок 9. Большая и малая полости клатратной фазы с локализованным (слева) и делокализованным (справа) расположением молекул водорода [11].

Большая полость (6^45^{12}) оказалась занятой тетраэдрическим кластером из четырех молекул D₂, каждая из которых находится на расстоянии 2.97 Å от соседней молекулы D₂ и на расстоянии 1.80 Å от центра полости. Каждая молекула D₂ расположена напротив центра гексагонов, сформированных атомами кислорода. В малой полости (5^{12}) находилась только одна молекула D₂. Рассеивающая плотность молекулы D₂ была определена как статистически распределенная между двадцатью позициями, находящихся напротив атомов кислорода, формирующих додекаэдрическую полость. Для обеих полостей расстояние между молекулами D₂ и атомами кислорода оказалось равным 3.34 Å.

Возрастание температуры приводило к изменению распределения молекул D_2 в обеих полостях. Данные измерений при температурах выше 50 К удалось успешно описать, рассматривая нелокализованную плотность рассеяния как распределение молекул D_2 на поверхности сферы, центр которой совпадает с центром полости. Для малой полости чисто ротационная модель, без добавления локализации, предпочтительна для всех температур выше 50 К. В большой полости плотность распределения можду 60 и 200 К была аппроксимирована сферически делокализованными и локализованными вкладами. Рисунок 10 показывает изменение доли этих вкладов с температурой для большой полости при атмосферном давлении и при давлении ~ 2 кбар.



Рисунок 10. Изменение количества локализованных (квадраты) и делокализованных (кружки) молекул водорода в большой полости от температуры при давлении 1 бар (пустые значки) и около 2 кбар (заполненные значки) [11].

При атмосферном давлении, по мере охлаждения, локализация молекул D₂ в больших полостях возникает при температуре ~ 130 К и возрастает вместе с увеличением количества молекул в полости до четырех. Выше 130 К две или три молекулы D₂ вращаются внутри полости, обеспечивая сферическую плотность распределения.

При высоком давлении внедрение молекул в большие полости при охлаждении завершается при температуре 180 К, и локализация происходит при постоянном составе клатрата. При 180 К молекулы D_2 , в основном, делокализованы, и их локализованная доля составляет только 25%. Наличие небольшой локализованной части среди молекул D_2 может указывать на то, что вращение четырех молекул в большой полости затруднено, и их среднее распределение не может быть описано как сферическое с такой же точностью, как для кластера в две-три молекулы. Ниже 160 К доля локализованных молекул растет, и при температурах 40–50 К все молекулы D_2 находятся в фиксированных позициях.

В работе [11] также была измерена зависимость параметра решетки клатратной фазы от температуры при атмосферном давлении (рисунок 11).



Рисунок 11. Изменение параметра решетки клатратной фазы в зависимости от температуры при давлении 1 бар [11].

Как видно из рисунка 11, параметр решетки *s*II фазы уменьшался при понижении температуры до 130 К. Занятость большой полости увеличивалась при этом с двух до трех молекул дейтерия. Дальнейшее

охлаждение (от 130 до 90 К) приводило к увеличению параметра решетки при внедрении четвертой молекулы в большую полость. После того, как при 60 К в каждой большой полости набралось по 4 молекулы D₂, и состав клатратной фазы перестал меняться, параметр решетки снова уменьшался при охлаждении.

2.3 Температурные и барические зависимости концентрации водорода в жидкой и кристаллических фазах воды

Первое и наиболее полное исследование растворимости водорода в жидкой H₂O было проведено в 1934 году методом волюмометрии при давлениях водорода до 1000 атм (982 бар) и температурах от 0°C до 100°C [6]. На рисунке 12 показана зависимость растворимости от давления при температуре 0°C, построенная по результатам работы [6].



Рисунок 12. Изотерма растворимости водорода в жидкой воде при температуре 0°С [6].

Результаты [6] были также представлены в виде изобар. Две из них показаны на рисунке 13. Видно, что зависимости имеет достаточно сложный вид. При всех давлениях наблюдался минимум растворимости водорода при температуре ~ 55°C.



Рисунок 13. Изобара растворимости водорода в жидкой воде [6].

Растворение водорода в воде приводит к увеличению её молярного объема. Согласно [49,50], это увеличение составляет около 8 см³ на моль водорода при температуре 298 К и атмосферном давлении.

Растворимость водорода, а также гелия и неона в гексагональном льде I_h была изучена в работе [7] при давлении водорода 300 атм и температуре, близкой к 0°С. Для определения содержания растворенных во льду газов было произведено сравнение температуры замерзания чистой воды при повышении давления с температурой замерзания воды, насыщенной газом при том же давлении. Изменение температуры замерзания определялось уравнением ($\delta T/\delta n_2$)_{P,coc} = $[1-(N_2/n_2)]\cdot RT^2/(H_1-h_2)$, где N – мольные доли водорода в твердой фазе, n – мольные доли в жидкости, T – абсолютная температура, H – энтальпия твердой фазы, h –энтальпия жидкой фазы, P – давление, сос – сосуществование фаз, индекс 1 – вода, 2 – газ.

Из измерения температуры замерзания было найдено, что отношение растворимости водорода во льде I_h при давлении 300 атм и температуре, близкой к 0°С, к его растворимости в жидкой воде при тех же условиях равно 0.64.

Следующим этапом исследований растворимости водорода в водяном льде стало изучение состава гидратов высокого давления *C*₁ и *C*₂ [8].

Состав фазы C_1 был определен по рамановскому спектру, показанному в верхней части рисунка 14. Исходя из интенсивностей вибронных мод Q₁ и двух ротонных мод S₀(J) относительно таковых у богатой водородом газовой фазы, концентрация водорода в C₁ фазе была оценена в 10–20 мол.%. Если в элементарной ячейке C₁ фазы, образованной из 36 молекул H₂O, разместить по одной молекуле H₂ в каждой из 6 подходящих по размеру полостей, это даст состав X = 1/6 или 14.3 мол.% H₂. Такой состав и был приписан C₁ фазе в работе [8].



Рисунок 14. Рамановские спектры C_1 фазы (вверху) и C_2 фазы (внизу) при давлении 23 кбар. Центральные верхний и нижний спектры были получены при составе образца 63 мол.% H_2 , а остальные – при 43 мол.% H_2 [8].

Состав фазы C_2 был определен в двух экспериментах. В первом эксперименте с общим содержанием водорода в системе ~ 43 мол.% при давлениях 23–68 кбар и комнатной температуре наблюдалось только C_2 фаза. Отсюда был сделан вывод, что фаза C_2 должна содержать примерно 43 мол.% H₂. Рамановская спектроскопия растягивающих мод ОН в системе с < 48 % H_2 показала, что C_2 фаза находилась в равновесии со льдом VII при давлениях свыше 30 кбар и комнатной температуре. Это указывало на то, что содержание водорода в C_2 фазе больше среднего по системе. Авторы работы [8] пришли к заключению, что C_2 фаза содержит примерно 50 мол.% H_2 , что соответствует стехиометрическому составу X = 1.

Следует отметить, что приведенные оценки содержания водорода X в фазах C_1 и C_2 очень приблизительны, и их точность не превышает 30%.

Растворимость водорода в клатратной фазе *s*II, образующейся в интервале давлений от 1 до 3.6 кбар, была впервые изучена в работе [10] тремя независимыми методами.

- Прямым измерением объемов через алмазное окно сначала для свободного водорода и жидкой воды, затем – клатратной фазы, образующейся при температуре ниже 249 К, и, наконец, свободного водорода и воды после распада клатрата при нагреве до 280 К при давлении 2 кбар. Измерения дали молярное отношение H₂/H₂O = 0.45±0.05.
- Молярное отношение H₂/H₂O было вычислено из отношения интенсивности линий вибронных колебаний водорода в клатратной фазе и в свободном водороде. В этом случае авторы получили H₂/H₂O = 0.48 ± 0.04.
- Из отношения объемов жидкой воды и водорода, запущенного в камеру с общим объемом 600 мм³, был установлен верхний предел содержания водорода H₂/H₂O < 0.5.

Из этих измерений авторы [10] сделали вывод, что наиболее вероятное содержание водорода в *s*II фазе при давлении 2 кбар равно $H_2/H_2O = 0.45$. Это соответствует четырем молекулам водорода в каждой большой полости клатратной структуры и двум молекулам в малой.

Позже, в работе [11] в результате проведения очень тщательного и подробного нейтронографического исследования системы D₂O-D₂,

максимально достижимое количество молекул водорода в фазе *s*II было уточнено и оказалось равным четырем молекулам в каждой большой полости (как и в работе [10]), но лишь одной в малой полости. Это соответствует максимальному полному содержанию водорода $H_2/H_2O = 48/136 \approx 0.353$. По данным [11], такой состав достигался при давлении 2 кбар и температурах ниже 180 К.

В работе [11] были также измерены зависимости содержания молекул D₂ в полостях клатратной фазы от температуры в процессе нагрева при давлении 2 кбар и при атмосферном давлении. На рисунке 15 заполненными символами показано изменение занятости полостей элементарной ячейки при давлении около 2 кбар; пустыми показано изменение занятости полостей при атмосферном давлении. Как видно из рисунка 15, при давлении около 2 кбар и нагреве до 180 К занятость больших и малых полостей максимальна и постоянна. Выше этой температуры наблюдалось понижение количества молекул водорода в больших полостях.



Рисунок 15. Изменение количества молекул водорода в большой (ромбы) и малой (кружки) полостях клатратной фазы в зависимости от температуры в процессе нагрева при давлении 1 бар (светлые символы) и 2 кбар (темные символы) [11].

При атмосферном давлении максимальный состав сохранялся только при температурах ниже 70 К. Выше этой температуры наблюдалось плавное снижение количества молекул водорода в больших полостях до двух при 160 К. При температурах выше 160 К, возможно, происходило также уменьшение количества молекул в малых полостях. Авторы [11] сочли последний результат недостоверным и сделали вывод, что минимальное количество молекул дейтерия в клатратной фазе, необходимое для её стабильности, равно двум молекулам в большой полости и одной молекуле в малой. В перерасчете на молярное отношение это дает $X = 32/136 \approx 0.235$.

3. Методика эксперимента

3.1 Волюмометрическая установка для изучения фазовых превращений при давлениях водорода до 1.8 кбар

В работе использовались бидистиллированная вода и водород марки А (99.98%), подвергнутый дополнительной очистке до 99.9999% путем сорбционно-десорбционного проведения цикла на металлогидридной композиции Ti-Fe-V. Использовались два метода загрузки образцов для исследования: в жидком (вода) и твердом (лед) состоянии. Для жидкофазной загрузки был изготовлен тонкостенный латунный цилиндрический контейнер водонепроницаемыми фильтрами ИЗ пористого тефлона. Навеска c по исследуемого образца определялась разнице массы пустого И заполненного водой контейнера и составляла от 0.6 до 0.9 грамма. Контейнер с образцом помещали в автоклав высокого давления и подсоединяли к измерительной системе, которая представлена на рисунке 16.

При твердофазной загрузке лед получали замораживанием воды в жидком азоте. Затем лед измельчали в ступке, отвешивали необходимую для измерений порцию 1.3–2.6 граммов и засыпали ее либо в латунный контейнер, либо непосредственно в охлажденный до отрицательных температур автоклав высокого давления.

После подсоединения автоклава с образцом к измерительной системе, ее откачивали до остаточного вакуума $10^{-2}-10^{-3}$ мбар. По достижении необходимого вакуума газовую систему отсоединяли от вакуумного насоса и заполняли водородом, полученным при термическом разложении гидрида-источника водорода на базе интерметаллического сплава Ti-Fe-V.

Ниже приведено описание использовавшейся установки высокого давления. Также описана методика проведения волюмометрических экспериментов и обработки их результатов.



Рисунок 16. Схема экспериментальной установки для проведения волюмометрических измерений в газовой среде при давлениях до 1.8 кбар [13].

1 – металлогидридный аккумулятор, 2– буфер низкого давления, 3 – термостатируемый автоклав с образцом, 4 – масляная бомба высокого давления, 5 – разделитель "масло-водород", 6 – поршень разделителя, 7 – вакуумный пост, 8 – масляный насос высокого давления УНГР, 9 – образцовый манометр низкого давления М160, 10 – пьезоэлектрический датчик высокого давления Д 2500, 11–14 – газовые вентили, 15–16 – масляные вентили.

Экспериментальная установка для синтеза гидридов в условиях высоких давлений и исследования равновесий в системах вода-водород состоит из следующих частей:

а) Система подготовки водорода, его очистки и предварительного сжатия. Основой системы является металлогидридный аккумулятор водорода (1), заполненный гидридообразующим сплавом Ti-Fe-V и помещенный в печь сопротивления. Аккумулятор насыщается водородом при комнатной температуре из газового баллона, а при нагреве до температуры около 200°C выделяет водород чистотой 99,9999 % под давлением до 160 бар.

б) Калиброванная емкость низкого давления (2), снабженная образцовым манометром класса точности 0.4 (9) и мембранным датчиком давления класса точности 0.25. Емкость предназначена для расчета количества водорода, вводимого в систему, а также для проведения исследований в области давлений до 160 бар.

в) Рабочий автоклав с образцом (3), снабженный тензометрическим датчиком высокого давления (до 2500 бар) класса точности 0.25 (10).

Автоклав термостатируется при температуре эксперимента с помощью печи сопротивления (область температур выше 370 К), водяного термостата (область температур от 295 до 370 К) или сосуда Дьюара с охлаждающей смесью (от 200 до 295 К). В настоящей работе в качестве хладагента В использовали этиловый спирт, охлаждаемый жидким азотом. экспериментах по получению образцов закалкой до 78 К сосуд Дьюара заполнялся жидким азотом. Температуру автоклава С образцом контролировали термопарой хромель-алюмель.

г) Система компрессии водорода. Эта система состоит из масляной бомбы высокого давления (4) с расположенным в ней разделителем "масловодород" (5). Предварительно разделитель заполняется водородом (поршень (6) в крайнем нижнем положении). Затем в бомбу подается масло от насоса высокого давления (8), под действием которого поршень (6) перемещается в верхнее положение, обеспечивая уменьшение объема газа и, соответственно, повышение давления в разделителе.

д) Вакуумная система (7) предназначена для дегазации исследуемого образца и всей газовой системы перед проведением эксперимента. Система

снабжена форвакуумным насосом РВН, образцовым стрелочным вакууметром (класс точности 0.4) и ионизационно-термопарным вакууметром ВИТ-2.

При закрытом вентиле (12) калиброванную емкость низкого давления (2) заполняли водородом. После десятиминутной выдержки регистрировали давление водорода по манометру (9), измеряли температуру и рассчитывали количество водорода, поданное в систему (nH₀). Затем открывали вентиль (12) (вентиль 11 закрыт) и подавали водород в рабочий автоклав с образцом. После установления равновесия (прекращение изменения давления в системе) рассчитывали остаточное количество водорода в системе (nH₁) и содержание водорода в конденсированной фазе.

Содержание водорода в конденсированной фазе определяли на основе волюмометрических измерений количества газообразного водорода, поданного в систему и находящегося в ней в каждый момент протекания реакции. На каждом этапе эксперимента фиксировали температуру и давление (показания манометра и датчика давления) для всех частей системы, заполненных водородом. Все части системы были предварительно прокалиброваны, и их объем был известен. Для определения объема конденсированной фазы использовали зависимости молярных объемов жидкой воды и льдов, взятые из литературы.

Разность между расчетными значениями количества водорода в системе до (nH₀) и после (nH₁) установления равновесия относили к массовому количеству образца (nH₂O):

$$H_{\rm H2O} = (nH_0 - nH_1)/nH_2O \times 100,$$
 (1)

где %H_{H2O} – это содержание водорода в конденсированной фазе в масс.%.

Для расчета количества водорода по измеренным значениям объема, температуры и давления использовали уравнение состояния для сильно сжатого водорода, предложенное в работе [49] на основе математической обработки большого массива экспериментальных данных по сжимаемости водорода в широком диапазоне температур и давлений:

$$[p + a(p)/v^{\alpha(T)}] \times [v - b(p)] = RT, \qquad (2)$$

где a(p), b(p), α(T) представляют собой функции, соответственно, давления и температуры.

Коэффициенты а и b зависят от давления:

Коэффициент α зависит от температуры:

$$\alpha(T) = \begin{cases} \alpha_0 + \alpha_1 \cdot T + \alpha_2 \cdot T^2, \text{ при } T < 300 \text{ K} \\ \alpha(300), \text{ при } T > 300 \text{ K} \end{cases}$$

Значения коэффициентов a_i , b_i и α_i приведены в таблице 3.

А	b	α
A ₁ =19.599	b ₀ =20.285	α ₀ =2.9315
A ₂ =-0.8946	b ₁ =-7.44171	$\alpha_1 = -1.531 \cdot 10^{-3}$
A ₃ =-18.608	b ₂ =7.318565	$\alpha_2 = 4.154 \cdot 10^{-6}$
A ₄ =2.6013	b ₃ =-3.463717	
	b ₄ =0.87372903	
	b ₅ =-0.12385414	
	$b_6 = 9.85705883 \cdot 10^{-3}$	
	$b_7 = -4.1153723 \cdot 10^{-4}$	
	$b_8 = 7.02499 \cdot 10^{-6}$	

Таблица 3. Значения коэффициентов в уравнении (2).

3.2. Установка для изучения фазовых превращений при давлении водорода до 8 кбар

Данная установка [14] представляет собой устройство типа поршеньцилиндр, в котором газообразный водород сжимается контролируемым движением поршня напрямую, без участия передающей давление жидкой органической среды. Рабочий объем камеры состоит из цилиндра с внутренним диаметром 12 мм, изготовленного из бериллиевой бронзы и поддерживаемого снаружи двумя стальными кольцами. Данная конструкция позволила исключить разрушительное влияние водорода на стальные элементы. Электрические провода для измерения давления и температуры выводятся из заполненной газом камеры через заглушку, закрывающую ее нижнюю сторону. Давление водорода в 1.5 кбар, необходимое для начала измерений, создается дополнительным ручным компрессором путем сжатия газа из баллона с начальным давлением 100–150 бар.

Данная методика позволяет измерить скачки объема, сопровождающие фазовые превращения при постоянной температуре и повышении (понижении) давления, а также фиксировать фазовые превращения при нагреве (охлаждении) камеры по скачку давления при постоянном объеме. Смещение поршня измеряется механическим индикатором, обеспечивающим измерение изменений объема с точностью ± 1 мм³. Давление измеряется манганиновым датчиком сопротивления с точностью ± 30 бар. Температура регулируется с точностью ± 0.5 °C охлаждающей жидкостью, циркулирующей в рубашке камеры.

Каждый изучавшийся образец H₂O был предварительно заморожен и растерт в агатовой ступке в ванне с жидким азотом, чтобы ускорить кинетику поглощения и выделения водорода при высоких давлениях. Полученный порошок засыпали в камеру высокого давления, охлажденную до –23°C; камера заполнялась водородом до давления 1.5 кбар, и затем газ сжимался до 2.2–2.5 кбар. Образец выдерживали при этих условиях до практически

полного превращения в фазу *s*II, после чего изменяли объем или температуру в камере требуемым образом. Предварительное охлаждение до -23° C было необходимо для того, чтобы исходный порошок замороженной воды, который не успевал поглотить достаточно водорода и превратиться в *s*II фазу, не расплавился при пересечении линии плавления льда I_h (см. диаграмму H₂O в отсутствие водорода, приведенную на рисунке 1).

Масса образцов H₂O была ограничена величиной 1.3–1.7 г, так как в случае большей массы электрические вводы в камеру могли повреждаться уплотнившимся порошком льда при максимальном сжатии. Общее количество водорода в камере высокого давления было на уровне 0.4–0.45 г. Это соответствовало среднему значению молярного отношения H₂/H₂O > 2 в системе, и, следовательно, в наших экспериментах водородный газ в камере был всегда в избытке.

Для расчетов молярных объемов водорода и дейтерия при давлениях выше 2 кбар использовалось уравнение состояния, полученное в работе [52]:

$$V = A \cdot p^{-1/3} + B \cdot p^{-2/3} + C \cdot p^{-4/3} + (D + E \cdot T) \cdot p^{-1},$$

где V – объем газа в см³/моль; Т – температура в Кельвинах. р – давление в МПа.

Для H₂: A=176.330, B= -633.675, C= -304.574, D=731.393, E=8.59805.

Для D₂: A= 174.725, B= - 643.463, C= -334.258, D=763.862, E= 8.63927.

Это уравнение состояния было получено путем аппроксимации методом наименьших квадратов экспериментальных данных работы [53]. Использовались 483 экспериментальные точки для водорода и 417 для дейтерия.

3.3. Ячейка для синтеза образцов H₂O-H₂ при давлениях водорода до 28 кбар

Для получения высокого давления водорода использовали квазигидростатические аппараты высокого давления (АВД) типа «чечевица»
[54] с диаметром лунки 40 мм. Контейнеры для этих АВД вытачивались из литографского камня (катлинит), а внутренние вставки изготовлялись из тефлона. В ячейках высокого давления был использован нагреватель типа «беличье колесо», что значительно упростило ввод электрических контактов и проводов термопар. Схема сборки ячейки высокого давления для АВД типа «чечевица» приведена на рисунке 17.



Рисунок 17. Схема ячейки высокого давления для насыщения водородом воды. В ампуле, изготовленной из тефлона, вода отделена от источника водорода – тригидрида алюминия – палладиевой фольгой.

Процедура создания в ячейке необходимого давления водорода была следующей. Сначала производилась быстрая нагрузка ячейки до давления около 6 кбар. После этого нагрузка производилась более медленно с одновременным нагревом образца и тригидрида алюминия. При достижении температуры около 200°C при давлении 12 кбар тригидрид алюминия разлагался с образованием водорода и алюминия. Водород диффундировал через палладиевую фольгу, отделявшую воду от алюминия. Время разложения составляло около 10 минут. После этого нагрев выключался, и дальнейшее повышение давления проиходило при комнатной температуре.

Поскольку ячейка занимала лишь малую часть объема камеры, происходившие в ней процессы выделения и поглощения водорода не изменяли давление в камере в пределах точности его определения ±2 кбар. По завершении насыщения льда водородом при выбранном давлении, полученный гидрат фиксировали путем закалки под давлением для последующего изучения в метастабильном состоянии при атмосферном давлении и пониженных температурах. Процедуру закалки поясняет рисунок 18.

1 – опорные плиты пресса
2 – текстолитовый теплоизолятор
3 – электроввод (два медных диска с перемычкой)
4 – стальная подкладная плита
5 – корпус ванны для заливки жидкого азота
6 – твердосплавная подкладная плита
7 – камера высокого давления
8 – полихлорвиниловая изоляция термопарных проводов
9 – катлинитовый контейнер

с ячейкой высокого давления



Рис. 18. Схема АВД для проведения закалки под давлением.

Камера высокого давления вместе с подкладными плитами помещалась в банку из нержавеющей стали. После выдержки образца при заданных *P* и *T* в течение времени, достаточного для установления фазового равновесия, камеру начинали охлаждать, заливая в банку жидкий азот. Температуру образца поддерживали при этом постоянной, контролируя ее термопарой хромель-алюмель с точностью $\pm 10^{\circ}$ С. После охлаждения камеры до $-50 \div$ -100°С нагрев образца отключали, и его температура быстро сравнивалась с температурой окружающих контейнер металлических частей камеры. Азот продолжали заливать в банку, пока температура образца вместе с камерой не понижалась до -180° С или ниже. Разгрузку камеры, извлечение образцов из ячейки высокого давления и их дальнейшее хранение производили в жидком азоте.

3.4 Установка для анализа содержания водорода в закаленных образцах H₂O-H₂ методом термодесорбции

Содержание водорода и дейтерия в закаленных под давлением образцах различных фаз льда определяли по количеству газа, выделившегося при их термическом разложении в предварительно откачанном и калиброванном объеме.

Схема установки, с помощью которой производилось термодесорбция, показана на рисунке 19.



Рисунок 19. Схема установки для термодесорбции.

Образец H₂O-H₂ массой несколько миллиграммов помещался в охлажденный до азотной температуры нижний конец длинной кварцевой ампулы. Ампула подсоединялась к вентилю B1 и откачивалась вместе со всей установкой при открытых вентилях B1 и B2 до давления 10⁻³ мм Hg, при

этом нижний конец ампулы с образцом продолжал находиться в ванночке с жидким азотом. Затем вентиль B2 закрывался, отсекая рабочий объем V от насоса (объем $V \approx 50$ см³ измеряется при открытом вентиле B1 и закрытом B2), и образец нагревался со средней скоростью 20°С/мин до –20°С. Давление P выделявшегося водорода измерялось дифференциальным манометром ДМ. После измерения образец охлаждался до азотной температуры, извлекался из ампулы и взвешивался. Содержание водорода в образце в единицах молярного отношения H₂/H₂O определялась по формуле:

$$X = \frac{\mu_{\rm H2O}}{m_{\rm H2O}} \cdot \frac{PV}{RT},$$

где T – температура в кельвинах; R = 8.31441 Дж/моль/К – универсальная газовая постоянная; $\mu_{\rm H2O} = 18.015$ – молярная масса воды; $m_{\rm H2O}$ – масса образца после полного выделения водорода. Погрешность определения содержания водорода не превышала $\delta X/X = 5\%$. В пределах этой погрешности, нагрев до -20° С был достаточен для полного выделения водорода из образцов.

3.5. Методика нейтронографических исследований закаленных образцов D₂O-D₂

Рассеяние нейтронов происходит, главным образом, на ядрах и магнитных моментах атомов. Сечение упругого когерентного рассеяния нейтронов на потенциальном поле ядра не зависит монотонным образом от атомного номера элемента в таблице Менделеева. Так, сечение упругого когерентного рассеяния для атомов H, D и O имеет сопоставимые значения $\sigma_{\rm H} = 1.7583$ барн, $\sigma_{\rm D} = 5.592$ барн и $\sigma_{\rm O} = 4.232$ барн. Это делает нейтронную эффективным дифракцию более инструментом для изучения кристаллической структуры водородосодержащих материалов, чем рентгеновская дифракция, поскольку сечение рассеяния электромагнитного излучения атомом пропорционально квадрату заряда его ядра, и вклад от

атомов водорода с единичным зарядом в общую дифракционную картину оказывается очень мал.

Особенностью атома Н (протия), однако, является очень большое сечение некогерентного рассеяния нейтронов $\sigma_{\rm H}^{\rm incoh} = 80.27$ барн, что приводит к появлению сильного фона на нейтронограммах. Поэтому для проведения структурных исследований обычно используются образцы, содержащие дейтерий вместо протия. В диссертационной работе изучались образцы D₂O-D₂.

Измерения проводились на времяпролётном нейтронном дифрактометре DN-2, установленном в Объединённом институте ядерных исследований (ОИЯИ, г. Дубна) на импульсном реакторе ИБР-2.

Скорость нейтрона зависит от его энергии и связана простым соотношением с длиной волны де Бройля

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \tag{3}$$

где m – масса, v – скорость, p – импульс нейтрона, E – его кинетическая энергия, h – постоянная Планка. Это даёт возможность измерить длину волны, измеряя время. Такая возможность реализуется в методе времени пролёта.

Общая схема метода представлена на рисунке 20. В точке A создаётся кратковременная вспышка нейтронов. Эта вспышка характеризуется длительностью Δt , а распределение нейтронов по длинам волн в ней описывается кривой, по форме близкой к максвелловской. На некотором расстоянии L от точки A помещается образец, и нейтроны из точки A попадают на него через коллиматор и вакуумированный нейтроновод B. Время пролёта t расстояния L разное для нейтронов с разной длиной волны. Если в выражении (3) скорость v заменить на L/t, то из него следует

$t = \lambda m L/h$.

Из-за различия скоростей первоначально узкий импульс нейтронов расплывается во времени, но его спектральный состав остаётся прежним. В



Рисунок 20. Основные положения метода времени пролёта: a -схема метода. $\delta -$ временна́я развёртка импульса нейтронов на выходе из замедлителя; e -то же, на образце; e -энергетический спектр нейтронов; $\partial -$ схема записи нейтронограммы; A -источник нейтронов; B -коллиматор и нейтроновод; C -образец; L+l -длина пролётной базы; L -расстояние от источника до образца; l -расстояние от образца до счётчика; D -детекторы, установленные под разными углами отражения 2θ ; TA -временной анализатор; E -импульс запуска временного анализатора; S -защита, F -ловушка; N -номер канала временного анализатора; $I/I_0 -$ относительная интенсивность; $\lambda -$ длина волны.

этом смысле можно говорить, что на образец падает белый спектр нейтронов. Каждый из падающих на образец нейтронов может претерпеть дифракцию и попасть в детектор, установленный под некоторым фиксированным углом (на рисунке 20 показано три значения 2θ). Нейтроны достигнут детектора в разное время t (с момента возникновения импульса нейтронов) и поэтому могут быть зарегистрированы временным анализатором ТА. Последний представляет собой электронное устройство, регистрирующее импульсы в зависимости от времени их поступления в анализатор. Специальный стартовый импульс Е (рисунок 20д), совпадающий по времени со вспышкой нейтронов, отмечает начало отсчёта. Стандартный анализатор характеризуется числом каналов и их шириной, так что произведение числа каналов на их ширину равно длительности одного цикла измерений (без учёта мёртвого времени, задержки и пр.). В результате нейтронограмма, представляет собой полученная таким методом, зависимость числа импульсов в каждом канале анализатора от его номера, или от связанной с ним длительности времени пролёта, или от длины волны (рисунок 20д).

Дифрактометр DN-2 (рисунок 21) характеризуется высокой светосилой (~10⁷ н/см²/сек) и большим диапазоном доступных длин волн (от 1 до 20 Å). Интервал доступных длин волн в сочетании с возможностью регистрации нейтронов на углах рассеяния от 2° до 174° позволяют перекрыть интервал измеряемых межплоскостных расстояний от 0.7 до 60 Å.



Рисунок 21. Схема нейтронного времяпролётного дифрактометра DN-2.

Учитывая, что закаленные фазы нестабильны при нормальных условиях, нейтронографические измерения проводились при пониженных температурах. Образец закаленной фазы без промежуточного отогрева выше температуры кипения азота помещали в криостат, разработанный и изготовленный в ИФТТ РАН. Температура контролировалась с помощью датчика, находящегося рядом с образцом на одной вставке. Нагрев производился с помощью печки, также установленной на вставке. Точность измерения температуры составляла около 1 К.

Полнопрофильный анализ спектров по методу Ритвельда проводился с помощью компьютерной программы [55].

4. Системы H₂O-H₂ и D₂O-D₂ при высоком давлении

4.1. Фазовые переходы, фазовые равновесия и составы фаз в системе H₂O-H₂ при давлениях водорода до 1.8 кбар. Параметры первой тройной точки

Целью исследований было экспериментальное изучение условий кристаллизации и плавления гексагонального льда I_h и клатратной фазы *s*II под давлением водорода до 1.8 кбар, исследование твердофазного превращения $I_h \leftrightarrow sII$ и определение координат первой тройной точки нонвариантного равновесия $L + I_h + sII$. В окрестности тройной точки для каждого фазового перехода были вычислены изменения объема и энтропии системы H_2O-H_2 , а для каждой конденсированной фазы определена равновесная растворимость водорода.

Измерения проводились в атмосфере молекулярного водорода, взятого в избытке. Точки фазовых переходов были определены по скачкообразному изменению растворимости водорода в H₂O при давлениях от 0.2 до 1.8 кбар.

В первых экспериментах мы, следуя работам [10,11], загружали в автоклав жидкую воду. Суммарный объем воды составлял 0.5–09 см³, характерный размер получавшихся под давлением кусочков льда был 5 мм. Измерения на таких образцах позволили построить линии фазовых переходов в системе H₂O-H₂, но не дали возможности получить однофазные образцы клатратной фазы и корректно оценить ее состав по водороду.

В дальнейших экспериментах, для ускорения кинетики гидрирования и дегидрирования образцов при высоком давлении, некоторое количество дистиллированной воды замораживалось и размельчалось в агатовой ступке в жидком азоте, а затем 1–2 г. 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 [16], льда I_h [16], sII фазы [10,11] и газообразного водорода [51]. 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 переходах $I_h \rightarrow sII$ и $sII \rightarrow I_h$ и 3–5 минут при плавлении при ИЛИ кристаллизации клатратной фазы и гексагонального льда. Образец выдерживался в каждой точке до прекращения дрейфа давления. Типичная изотерма растворимости водорода во льде показана на рисунке 22.



Рисунок 22. Растворимость водорода $C_{\rm H2}$ во льде в зависимости от давления водорода при температуре -24° С. Темные и светлые треугольники соответствуют подъему и понижению давления. Вертикальные стрелки указывают давления переходов $I_{\rm h} \rightarrow s II$ и $sII \rightarrow I_{\rm h}$.

Как видно из рисунка 22, 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 $I_h \rightarrow sII$ и $sII \rightarrow I_h$, показанные стрелками,

определялись по положению границы интервала резкого изменения растворимости водорода в образце.

Точки плавления и кристаллизации фаз I_h и *s*II 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 рисунке 23.



Рисунок 23. 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 H₂O-H₂ показаны на *T-P* диаграмме, приведенной на рисунке 24.

Из рисунка 24 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 *s*II (светлые треугольники) лежит на несколько градусов ниже линии, полученной методом ДТА. Это приводит

к сдвигу точки пересечения линий плавления фаз I_h и *s*II к более высокому давлению 1.07 кбар и более низкой температуре –10°С, чем в работе [9]. Так как линия плавления всегда ближе к линии равновесия, чем линия кристаллизации, то можно считать, что пересечение линий плавления фаз I_h и *s*II дает тройную точку равновесия $I_h + sII + L$, и она отмечена на рисунке 24 светлой звездой.



Рисунок 24. *Т–Р* 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 квадратиками показаны, соответственно, точки плавления и кристаллизации льда I_h в атмосфере водорода. Темными треугольниками и отрезком пунктирной горизонтальной линии [10] обозначены условия синтеза фазы sII из жидкости при понижении температуры. Светлые треугольники – точки плавления sII фазы. Штрихпунктиром изображены линии плавления фаз I_h и sII согласно данным ДТА [9]. Жирная пунктирная линия – температура плавления льда I_h без водорода [56]. Светлой звездой указано положение точки инвариантного равновесия $I_h + sII + L$.

Линия равновесия между фазами I_h и *s*II (не показанная на рисунке) должна лежать между линиями переходов $I_h \rightarrow sII$ и *s*II $\rightarrow I_h$. 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. квадрупольная точка, ЭТО потому что три конденсированные фазы находятся в равновесии с газообразной H₂ фазой. Тем не менее, поскольку газообразная фаза взята в избытке и не испытывает фазовых переходов, то её наличие всегда уменьшает число степеней свободы на единицу. Если рассматривать равновесия между системы ровно конденсированными фазами отдельно от газовой фазы, то они должны правилу фаз С числом степеней свободы подчиняться как V однокомпонентной системы. Соответственно, топология равновесной Т-Р диаграммы обязана быть такой же, как у однокомпонентной системы. В отсутствовать двухфазные области, частности, должны 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 рисунка 22, растворимость водорода во льде низкого давления I_h при –24°С 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*II 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*II фазе до 2.1–2.2 вес% при P = 0.8 кбар, а затем происходит обратный переход

 $sII \rightarrow I_h$. 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 sII фазы концентрация водорода не изменяется обратимо при повышении и понижении давления. Причина этого в том, что формирование sII фазы остается незавершенным даже при максимальном давлении 1.9 кбар. В случае системы H₂O-H₂ надежно оценить максимально достигавшуюся степень превращения нам не удалось. Как показали наши нейтронографические эксперименты, образец D₂O-D₂, приготовленный таким же способом в атмосфере дейтерия при 1.9 кбар и -20°С, содержал около 1% непрореагировавшего льда I_h. Наиболее вероятно, что во всех наших образцах sII 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 sII—I_h могла, следовательно, давать содержание дейтерия, 1%. Мы пренебрегли на этой заниженное примерно возможной систематической ошибкой, поскольку относительная точность измерения состава sII фазы была около 2%.

Растворимость водорода в фазе *s*II при "равновесном" давлении $I_h \leftrightarrow sII$ превращения, взятом посередине между давлениями $I_h \rightarrow sII$ и $sII \rightarrow I_h$ переходов, определялось на изотермах, измеренных в процессе понижения давления. В пределах погрешности измерения, эта растворимость не зависела от температуры и составляла $C_{sII} = 2.3(1)$ вес%. Соответственно, это же значение растворимости мы приписали фазе *s*II 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 [6] при температурах 0–100°C и давлениях

25–1000 атм. Экстраполяция дала $C_L = 0.17(5)$ вес%. Концентрация $C_{lh} = 0.10(5)$ вес% для фазы I_h в тройной точке была оценена из условия $C_{lh}/C_L = 0.64$, экспериментально определенного для воды в атмосфере водорода при температуре 0°C и давлении 300 атм [7]. Наконец, молярный объем фаз L и I_h в тройной точке был рассчитан как $V = V(0) + \beta X$, где X- молярное отношение H₂/H₂O; V(0) – объем воды или льда без водорода, взятый из [16]; а $\beta = 8.0$ см³/моль – среднее значение величин $\partial V/\partial X$ для воды, экспериментально определенных в работах [49,50].



Рисунок 25. *Т-Р* диаграмма системы H_2O-H_2 . Тонкими линиями показаны расчетные линии равновесия $I_h \leftrightarrow sII$ для составов $C_{sII} = 2.2, 2.3$ 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*II.

Из наклонов линий плавления, молярных объемов и концентраций водорода в фазах возле тройной точки можно вычислить наклон линии равновесия $I_h \leftrightarrow sII$, используя уравнение Клапейрона и условие равенства нулю суммы изменений энтропии при обходе вокруг тройной точки. На рисунке 25 показаны линии равновесия $I_h \leftrightarrow sII$, вычисленные для трех

различных величин растворимости водорода в клатрате $C_{sII} = 2.2, 2.3, u 2.4$ вес.%, каждая из которых согласуется с экспериментальной величиной $C_{sII} = 2.3(1)$ вес% H₂. Как видно из рисунка 25, вычисленные линии лежат между линиями переходов I_h \rightarrow sII и sII \rightarrow I_h, что позволяет говорить о самосогласованности всех параметров, характеризующих равновесие $L + I_h + sII$.

Для того, чтобы показать чувствительность вычислений к используемым экспериментальным данным, на рисунке 25 также показаны линии равновесия $I_h \leftrightarrow sII$, рассчитанные при наклоне dT/dP = 6 К/кбар для линии равновесия $sII \leftrightarrow L$, что немного отличается от экспериментального значения 8.5 К/кбар для линии плавления фазы *s*II. Видно, что в этом случае линии равновесия $I_h \leftrightarrow sII$ для $C_{sII} = 2.2$ и 2.4 вес.% H_2 явно выпадают из экспериментального гистерезиса.

Полученное нами значение $X_{sII} = 0.210$ ($C_{sII} = 2.3$ вес.% H₂) концентрации sII фазы в тройной точке $L + I_h + sII$ оказалось, однако, меньше значения $X_{sII} \approx 0.235$, минимально необходимого для устойчивости sII фазы согласно результатам нейтронографического исследования [11]. Еще меньше было значение $X_{sII} \approx 0.20$ ($C_{sII} = 2.1-2.2$ вес.% H₂), при котором у нас начинался переход sII \rightarrow I_h (см. рисунок 22). В связи с этим, мы решили провести собственное нейтронографическое исследование предела устойчивости sII фазы.

4.2. Нейтронографическое исследование эволюции кристаллической структуры и фазового состава закаленного образца клатратной фазы D₂O-D₂ при нагреве от 95 до 250 К

В элементарной ячейке дейтерозамещенной *s*II фазы, образованной из 136 молекул D₂O, имеется два типа полостей, восемь 'больших' и шестнадцать 'малых', заполняемых молекулами дейтерия. Согласно [11], заполнение больших полостей варьируется между 2 и 4 молекулами D₂ в

зависимости от давления дейтерия и температуры, а во всех малых полостях всегда находится 1 молекула D₂. Соответственно, фаза *s*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 в течение 6 часов под давлением дейтерия 1.7 кбар при температуре $-20^{\circ}C$ 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 $X \approx 32/136$.

Нейтронографическое исследование образца проводилось при атмосферном давлении на дифрактометре DN-2 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, в 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 рисунке 26.

Исходный образец состоял из клатратной фазы *s*II с примесью примерно 1% гексагонального льда I_h. В каждой из 8 больших полостей кубической элементарной ячейки находилось по 2 молекулы D₂, а в каждой из 16 малых полостей – по одной молекуле, что давало для *s*II 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 льда 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 26. Нейтрон-дифракционные спектры образца D₂O-D₂ с начальным составом $X = D_2/D_2O \approx 32/136$, измеренные на дифрактомктре 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 вертикальных черточек показывает образце. Ряд 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 отжигов 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 рисунке 27.



Рисунок 27. Рассчитанные интенсивности дифракционных линий фазы *s*II в системе D_2O-D_2 в зависимости от занятости малой полости молекулами D_2 (сплошные линии) и экспериментальные интегральные интенсивности линий *s*II фазы в образце D_2O-D_2 после отжига при указанных температурах (значки).

Подогнав наборы экспериментальных интенсивностей дифракционных линий *s*II фазы к расчетным зависимостям методом наименьших квадратов, мы получили занятость малых полостей при различных температурах. Как видно из рисунка 27, при температуре 195 К занятость малой полости равна 0.7 молекулам D₂. 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 D₂O-D₂ соответствует концентрации водорода в sII фазе H₂O-H₂, при которой начинается переход этой фазы в лед I_h (рисунок 22), и заметно ниже, чем ее концентрация $X_{sII} \approx 0.210$ в тройной точке.

4.3. Стабильные и метастабильные равновесия и составы фаз в системе D₂O-D₂ при давлениях дейтерия до 1.8 кбар

Некоторые важные свойства водородного клатратного гидрата – такие, как кристаллическая структура, максимальное и минимальное количество молекул-гостей водорода и кинетика формирования, были изучены методом дифракции нейтронов на дейтерозамещенных D_2O-D_2 образцах. В то же время, фазовая диаграмма системы D_2O-D_2 ранее не изучалась, и влияние изотопного замещения на фазовые превращения в системе вода-водород не оценивалось. В диссертационной работе система D_2O-D_2 была исследована методом волюмометрии при давлениях дейтерия до 1.8 кбар. Были построены линии фазовых равновесий, определены координаты тройной точки $L + I_h + sII$ и состав конденсированных фаз в окрестности этой точки.

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 D₂ с изотопической чистотой 99.9% получали путем термического разложения дейтерида на основе LaNi₅. Методика эксперимента была аналогична использовавшейся при изучении системы H₂O-H₂ с той лишь разницей, что была применена новая система регулировки и стабилизации температуры, и это существенно повысило точность и воспроизводимость измерений. Температуру определяли с точностью ±0.3°С, давление ± 3 бар. Молярное отношение $X = D_2/D_2O$ абсорбированного ± 0.005 дейтерия рассчитывалось с точностью с использованием литературных данных о зависимостях молярных объемов дейтерозамещенных жидкой воды и льда І_h [16], клатратной фазы sII [10,11] и газообразного дейтерия [52] от давления и температуры. Поскольку растворимость воды в

газообразном водороде ничтожно мала при давлениях до 6 кбар [12], растворимостью тяжелой воды в газообразном дейтерии в наших экспериментах при давлениях до 1.8 кбар мы пренебрегали. 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 [49,50]. Кинетика фазовых превращений в системе D₂O-D₂ была схожа с кинетикой в системе H₂O-H₂.

T-P диаграмма фазовых равновесий в системе D_2O-D_2 , построенная нами по результатам волюмометрических измерений, показана на рисунке 28 толстыми сплошными линиями. Линии равновесий $I_h \leftrightarrow L$ и *s*II $\leftrightarrow L$ проведены через экспериментальные точки плавления фаз I_h и *s*II, поскольку линия равновесия должна быть гораздо ближе к линии плавления, чем к линии кристаллизации. Линия равновесия $I_h \leftrightarrow s$ II проведена посередине между точкам образования (темные кружки) и распада (открытые кружки) клатратной фазы *s*II.

Переход $L \rightarrow sII$, происходивший при охлаждении жидкости (темные квадраты на рисунке 28), был неполным, и образцы состояли из смеси фаз I_h и *s*II. 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 *s*II. Как видно из рисунка 28, 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, *s*II и *L* сосуществуют в равновесии в тройной точке при давлении 1.07(3) кбар и температуре $-4.5(1)^{\circ}$ C. Молярные отношения фаз D₂/D₂O в тройной точке равны $X_L = 0.020(5)$, $X_{Ih} = 0.012(5)$ и $X_{sII} = 0.207(5)$. Указанная в скобках ошибка в последнем знаке относиться к абсолютной величине растворимости дейтерия в конденсированных фазах. Разность $X_L - X_{Ih} = 0.008(4)$ была оценена с лучшей точностью, и эта разность определенно была положительной.



Рисунок 28. *Т-Р* фазовая диаграмма системы D₂O-D₂. Пары из вертикальной черточки, соединенных темного кружка И линией, горизонтальной показывают минимальное И максимальное давление перехода I_h → sII. Подобные па́ры со светлым кружком показывают минимальное и максимальное при обратном переходе $sII \rightarrow I_h$. Толстая линия, давление проведенная посередине между темными и светлыми кружками, представляет равновесие І_ь⇔sII. Па́ры из светлого треугольника и горизонтальной черточки, соединенных стрелками, показывают точки начала и окончания плавления sII фазы при повышении температуры. Сплошная линия, представляющая равновесие sII↔L, проведена через точки начала плавления (см. текст). Па́ры светлых и темных квадратов показывают, соответственно, кристаллизации I_h. Линия интервалы плавления И льда равновесия $I_h \leftrightarrow L$ проведена через точки плавления. Eë часть показана толстой сплошной стабильная линией, а метастабильное продолжение за точку равновесия $L + I_h + sII - I_h$ сплошной линией. Пунктирная тонкой линия показывает температуру плавления D₂O льда I_h в отсутствие газообразного дейтерия [17].

Далее мы обсудим более подробно экспериментальные результаты, на основе которых была построена T-P диаграмма системы D_2O - D_2 . и определены составы фаз в окрестности тройной точки.

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 рисунке 29.



Рисунок 29. Изотермы растворимости дейтерия в D_2O льдах при -10°C и -40°C. Темные и светлые треугольники соответствуют возрастанию и уменьшению давления. Стрелки рядом с символами, заключенными в скобки, указывают позиции этих символов на рисунке 28.

Как видно из рисунка 29а, растворимость дейтерия во льде низкого давления I_h при -10° С монотонно возрастает с давлением и достигает молярного отношения $D_2/D_2O = X \approx 0.02$ при P = 1.1 кбар. В узком интервале

давлений 1.1–1.15 кбар растворимость повышается на порядок величины, что говорит об образовании клатратной фазы *s*II. Дальнейшее повышение давления приводит к монотонному возрастанию растворимости до $X \approx 0.27$ при P = 1.94 кбар. Последующее понижение давления сопровождается плавным уменьшением растворимости дейтерия в *s*II фазе до $X \approx 0.20$ при P = 0.92 кбар, а затем растворимость скачком уменьшается до $X \approx 0.02$ при переходе *s*II—I_h.

Изотермы Х(Р), измеренные при других температурах, похожи на изотерму при температуре –10°С и демонстрируют наличие барического гистерезиса у превращения I_h↔sII. Другой общей чертой всех изотерм является их S-образный вид в интервалах I_h→sII и sII→I_h переходов. Этой особенности не было четко видно на изотермах в системе H₂O-H₂ ввиду недостаточной точности стабилизации температуры в процессе измерений. Sобразный вид изотерм или изохор типичен для образования и разложения гидратов в системах вода-газ [57–59]. Объяснить этот эффект можно тем, что оба перехода включают процессы зародышеобразования и роста новой фазы, зародышеобразование происходит быстро и обильно. Как процесс И зародышеобразования, так и процесс роста новой фазы нуждается в термодинамической движущей силе для продолжения. В нашем случае, движущей силой является энергия Гиббса $\Delta G = \int_{P_{T}}^{P} \Delta V dP$, где ΔV -объемный эффект $I_h \rightarrow sII$ или $sII \rightarrow I_h$ перехода, а P_{eq} – равновесное давление превращения $I_h \leftrightarrow sII$.

инициации перехода $I_h \rightarrow sII$, и объем системы будет зафиксирован, давление начнет резко уменьшаться. Образование новых устойчивых зародышей sII фазы остановится, когда давление уменьшится до Р_n, и рост существующих зародышей также остановится, когда давление упадет ниже Pg. Для дальнейшего увеличения степени превращения льда І_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 бо́льшая часть льда I_h не превратиться в клатратную фазу sII. Давление Pg может заметно уменьшатся В каждом цикле из-за возрастания размеров частиц sП фазы, сопровождаемого уменьшением вклада их поверхностной энергии в общий энергетический баланс. Для того чтобы лучше локализовать равновесное давление на Т-Р диаграмме (рисунок 28), в качестве давления перехода I_h→sII мы принимали минимальное значение давления P_g, на S-образной зависимости X(P) (темные кружки на рисунке 29а).

Для обратного перехода $sII \rightarrow I_h$ получается $P_n < P_g < P_{eq}$, поэтому в качестве давления перехода принималось максимальное давление P_g на Sобразной зависимости концентрации (светлые кружки на рисунке 29а). Как видно из рисунка 28, температурные зависимости точек переходов $I_h \rightarrow sII$ и $sII \rightarrow I_h$ 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 рисунке 28 положителен и равен 128(10) К/кбар.

Превращения $I_h \leftrightarrow L$ и sII $\leftrightarrow L$.

На рисунке 30 показаны типичные изохоры, использовавшиеся для определения точек плавления и кристаллизации фаз I_h и *s*II. Мы всегда начинали с нагрева почти однофазного порошкового образца *s*II фазы (точка 1 на рисунке 30). Плавление *s*II фазы сопровождалось довольно резким

возрастанием давления в автоклаве. Охлаждение расплавленного образца (путь 2 \rightarrow 3) приводило к фазовому превращению, также вызывавшему возрастание давления. При последующем нагреве (путь 3 \rightarrow 4) образец испытывал фазовый переход, который приводил к уменьшению давления и происходил при температуре гораздо более низкой, чем температура плавления фазы *s*II.



Рисунок 30. Изменение давления в закрытом автоклаве, который был нагрет и охлажден последовательно от точки 1 до 4. Стрелки показывают точки переходов, приведенные на рисунке 28.

Есть модификация которая только одна льда, 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 рисунке 28). Все это позволяет полагать, что значительная часть жидкости при охлаждении переходила в метастабильный лед I_h вместо стабильной фазы sII. Как видно из рисунка 28, все экспериментальные точки плавления фазы I_h (светлые квадраты) могут быть аппроксимированы одной линией, которая нарисована толстой в области термодинамической устойчивости

фазы I_h и тонкой в области ее метастабильной устойчивости при давлениях выше тройной точки.

Один из способов проверки предложенной интерпретации экспериментальных фактов заключается в том, что, согласно правилу фаз, равновесное плавление льда I_h при изохорных условиях должно происходить в конечном интервале температур, и получающаяся P(T) зависимость в области перехода должна попадать на линию равновесия $I_h \leftrightarrow L$ на T-P диаграмме. Как видно из рисунка 28, это условие соблюдается, поскольку пары светлых квадратов, представляющих интервалы плавления I_h фазы, ориентированы вдоль предлагаемой линии плавления.

Дальнейшие эксперименты показали, что кристаллизация льда I_h в области стабильности клатратной фазы sII сопровождается формированием этой стабильной фазы. А именно, если образец приводили в состояние, указанное точкой 4 на рисунке 30, а затем нагревали, то в интервале перехода $sII \rightarrow L$ быстрее, давление увеличивалось чем вне ЭТОГО интервала. Следовательно, образец содержал некоторое количество клатратной фазы. Если образец многократно охлаждали и нагревали в температурном интервале превращения I_h \leftrightarrow L, это приводило к уменьшению амплитуды изменения давления, вызванного кристаллизацией и плавлением льда I_h. Отсюда можно сделать вывод, что такое циклирование уменьшало количество метастабильного льда I_h в образце и, наиболее вероятно, увеличивало количество стабильной *s*II фазы. При температурах ниже линии кристаллизации льда I_h охлаждение образца не приводило к каким-либо фазовым переходам. Взятые вместе, эти факты показывают, что рост кристаллов I_h и *s*II фаз происходил одновременно.

Совместная кристаллизация со льдом I_h типична для большинства газовых клатратных гидратов (см. например, работу [58] 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. Было лишь надежно установлено, что лед I_h формируется первым, и его частицы служат центрами зарождения гидрата [58].

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 *s*II 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 *s*II фазы. В свою очередь, рост *s*II фазы уменьшает концентрацию растворенных в воде молекул дейтерия, способствуя, тем самым, зарождению и росту обеднённого дейтерием льда I_h .

Распад газовых клатратных гидратов изучен намного слабее, чем их образование. Многие исследователи сообщали о незавершенности или задержке распада гидратов при условиях, когда они должны были быть нестабильны и быстро распадаться (см. например, работу [59] и приведенные в ней ссылки). Распад водородного клатратного гидрата *s*II на жидкость и водородный газ – инконгруэнтное плавление – был ранее описан как очень медленный процесс, который длится многие часы и, все же, не приводит систему в равновесное состояние [60].

В наших изохорных экспериментах при плавлении *s*II фазы (см., например, первый подъем температуры на рисунке 30) давление прекращало меняться после 20 минут выдержки при каждой температуре. Полученные пути плавления в *T-P* координатах показаны на рисунке 28 стрелками, соединяющими светлые треугольники и горизонтальные черточки. Если бы плавление происходило в равновесных условиях, эти стрелки должны были лежать на одной общей линии. Как видно из рисунка 28, 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 рисунке 28.

Линии равновесий $I_h \leftrightarrow sII$ и $I_h \leftrightarrow L$ на *T*–*P* диаграмме системы D_2O-D_2 определены более точно и пересекаются при *P* = 1.07(3) кбар и *T* = -4.5(8)°C. Как видно из рисунка 28, равновесная линия *s*II $\leftrightarrow L$ также проходит через тройную точку и имеет наклон 6.0(3) К/кбар. Наклон линии $I_h \leftrightarrow L$ вблизи тройной точки равен –7.8 К/кбар.

Содержание дейтерия в фазах sII, I_h и L.

Вернувшись к рисунку 29 можно увидеть, что концентрация дейтерия в образцах D_2O-D_2 не изменяется полностью обратимо с повышением и понижением давления в области стабильности *s*II фазы. Очевидно, причина этого в том, что образование *s*II фазы остается незавершенным даже при максимальном давлении 1.9 кбар. Образец D_2O-D_2 , приготовленный при 1.9 кбар и $-20^{\circ}C$ таким же способом, как и при построении изотерм, был нами ранее исследован методом нейтронной дифракции (см. раздел 4.2). Исследование показало, что образец содержал около 1% непрореагировавшего льда I_h. Весьма вероятно, что наши образцы, насыщавшиеся дейтерием при 1.9 кбар в процессе подъема давления при построении изотерм, содержали примерно такое же количество остаточного льда I_h. Каждая изотерма, измеренная при уменьшении давления от 1.9 кбар до точки перехода *s*II \rightarrow I_h, могла, следовательно, давать содержание дейтерия, недооцененное на 1%. Мы пренебрегали этой возможной систематической ошибкой, поскольку абсолютная точность измерений была около 2%.

Равновесные концентрации X_{sII}^{eq} и X_{Ih}^{eq} фаз sII и I_h вдоль линии равновесия $P_{eq}(T)$ для превращения I_h \leftrightarrow sII (толстая сплошная линия на рисунке 28) 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 $X_{Ih}^{eq} = 0.015(5)$. Такие же составы резонно было

приписать и фазам в тройной точке $L + I_h + sII$ при T = -4.5°C. Концентрация дейтерия в жидкости возле тройной точки определялась в отдельном эксперименте с меньшей точностью и составила $X_L = 0.025(8)$. Разность $X_L - X_{Ih} = 0.008(4)$, также определявшаяся в этом эксперименте, согласуется с оценкой среднего значения $X_{Ih} = 0.015(5)$.

Тройная точка – традиционный объект для проверки надежности и самосогласованности экспериментальных данных, потому что в этой точке должны одновременно выполняться несколько различных условий. В частности, независимо определенные равновесные линии трех превращений должны пересекаться в общей точке, что в нашем случае выполняется. Три независимо определенных скачка объема ΔV_i , соответствующие этим фазовым превращениям, должны давать в сумме ноль, что также удовлетворяется, поскольку мы напрямую измерили объемы каждого из трех равновесных состояний системы. Наконец, три изменения энтропии, ΔS_i , также должны давать в сумме ноль, и это устанавливает связь между ΔV_i и наклонами (dT/dP)_i линий превращения через уравнение Клапейрона:

$$\sum \Delta S_i = \sum \left(dT / dP \right)_i / \Delta V_i = 0 \tag{4}$$

Мы использовали уравнение (4) для независимого вычисления величин X_{Ih} и X_L в тройной точке системы D₂O-D₂, предполагая, что $X_{\text{Ih}} / X_L = 0.64$. Это отношение было экспериментально определено для фаз I_h и L в системе H₂O-H₂ при 0.3 кбар и 0°C [7]. Оно было принято для величины $X_{\text{Ih}} / X_L = 0.011/0.017 \approx 0.6$ в тройной точке системы H₂O-H₂ (1.07 кбар, -10°C) и весьма вероятно для фаз I_h и L в системе D₂O-D₂ при близких условиях. Используя условие $X_{\text{Ih}} = 0.64 \cdot X_L$ и решая уравнение (4) относительно X_L со всеми остальными параметрами, взятыми из эксперимента, мы получаем $X_{\text{Ih}}^{calc} = 0.012$ и $X_L^{calc} = 0.020$ для тройной точки $L + I_h + sII$ системы D₂O-D₂. Эти величины согласуются с экспериментальными значениями $X_{\text{Ih}} = 0.015(5)$ и X_L

= 0.025(8). Более того, мы склонны считать вычисленные величины более надежными и точными, так как они согласуются со всем набором параметров, характеризующих фазы системы D₂O-D₂ возле тройной точки.

Мы также воспользовались результатами, полученными для системы D₂O-D₂, 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 H₂O-H₂ (рисунок 24) демонстрируют больший разброс и гистерезис, чем в системе D_2O-D_2 (рисунок 28), что делает наклон линии равновесия I_h↔sII менее определенным. Предполагая, что наклон этой линии такой же, как и в D_2O-D_2 системе, и снова применив условие (4) равенства нулю суммы изменений энтропии при обходе вокруг тройной точки, мы получили X_{sII}^{calc} = 0.207 в тройной точке системы H₂O-H₂. 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 D2O-D2. Близость составов фаз возле тройной точки в системах H2O-H2 и D₂O-D₂ 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 H₂O-H₂ показана на рисунке 31 вместе с диаграммой для системы D₂O-D₂.

Наиболее вероятные величины термодинамических параметров фаз и фазовых превращений возле тройных точек в системах D_2O-D_2 и H_2O-H_2 представлены в таблицах 4 и 5. Третья колонка таблицы 4 показывает общее изменение ΔV объема системы при фазовом переходе. Это изменение может быть записано как сумма $\Delta V = \Delta V_{cond} + \Delta V_{gas}$ изменений объемов конденсированных фаз (последняя колонка таблицы 4) и газовой фазы.



Рисунок 31. *Т-Р* 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 К/кбар, что и в системе D_2O-D_2 .

Таблица 4. Параметры фазовых превращений возле тройных точек L + I_h + *s*II в системах D₂O-D₂ (P = 1.07 кбар, T = -4.5°C) и H₂O-H₂ (P = 1.07 кбар, T = -10°C). Изменения объема (ΔV), энтропии (ΔS), энтальпии (ΔH) и объема конденсированной фазы (ΔV_{cond}) вычислены на один грамм-моль H₂O и D₂O.

Система	Переход	$\Delta V_{,}$ см ³ /моль	d <i>T</i> /d <i>P</i> , K/кбар	Δ <i>S</i> , Дж/К/моль	Δ <i>Н</i> , кДж/моль	$\Delta V_{ m cond,} \ { m cm}^3/{ m MOЛL}$
D ₂ O-D ₂	I _h →sII	-4.42	128	-3.45	-0.93	2.67
	sII→L	2.04	6.0	34.0	9.13	-4.80
	$L \rightarrow I_{\rm h}$	2.38	-7.8	-30.5	-8.19	2.12
H ₂ O-H ₂	I _h →sII	-4.33	128	-3.38	-0.89	2.80
	sII→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 5. Молярные отношения X и молярные объемы V для конденсированных фаз возле тройной точки равновесия $L + I_h + sII$ в системах D₂O-D₂ и H₂O-H₂.

	D_2C)- D ₂	H ₂ O-H ₂		
Фаза	X =	$V_{,}$	X =	$V_{,}$	
	D_2/D_2O	см ³ /моль	H_2/H_2O	см ³ /моль	
I _h	0.012	19.53	0.011	19.36	
L	0.020	17.40	0.017	17.31	
sII	0.207	22.20	0.207	22.16	

Термическая и концентрационная устойчивость фазы sII.

Как показало наше нейтронграфическое исследование (раздел 4.2), для устойчивости клатратной фазы *s*II 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 $X_{sII}^{min} = 0.200$. Это в точности тот состав, при котором начинался обратный переход *s*II \rightarrow I_h в экспериментах при высоких давлениях (см. рисунок 29). Отсюда можно сделать вывод, что даже при температурах, близких к температуре плавления, фаза *s*II начинает превращаться в лед I_h только тогда, когда теряет свою термодинамическую стабильность. Тонкая пунктирная линия на рисунке 32 ограничивает со стороны низких давлений область существования *s*II фазы на *T*-*P* диаграмме системы D₂O-D₂. Вдоль этой линии, содержание дейтерия в *s*II фазе близко к $X_{sII}^{min} = 0.200$.

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 D₂O–D₂ и H₂O-H₂ позволяет предположить также сходство в концентрационных зависимостях распределения молекул-гостей в полостях решеток клатратных фаз.



Рисунок 32. *Т-Р* диаграмма системы D₂O-D₂. Тонкая пунктирная линия проведена через точки начала распада фазы *s*II при понижении давления (-) и при подъеме температуры (светлый ромб).

При атмосферном давлении клатратная фаза в системе H_2O-H_2 , вероятно, менее стабильна, потому что её распад наблюдался при 140–145 К [10], тогда как в D_2O-D_2 системе сообщалось о её распаде при 163 К [11], а в наших нейтронографических исследованиях она сохраняла термическую устойчивость до температуры 220 К.

На основании проведенных исследований системы D₂O-D₂ и ее сравнения с системой H₂O-H₂ были сделаны следующие выводы:

– *T-P* диаграмма системы D_2O-D_2 схожа с диаграммой для системы H_2O-H_2 . В частности, тройная точка равновесия $L + I_h + sII$ расположена при том же давлении 1.07 кбар, и её температура выше на 5.5°C. D_2/D_2O и H_2/H_2O молярные отношения (*X*) для каждой фазы в окрестности тройной точки

также близки между собой. Величина X = 0.207(5), определенная для *s*II фазы возле тройной точки в обеих системах, предполагает, что занятость больших и малых полостей в клатратной структуре равна 2 и 0.76 молекулам D₂ (H₂), соответственно.

– Фазовые превращения, включающие *s*II фазу, очень медленные. Удалось выявить две их новые особенности. Первая – переход *s*II \rightarrow I_h при понижении давления начинается не раньше того момента, когда содержание дейтерия или водорода в *s*II фазе уменьшится до минимальной величины $X \approx$ 0.200, необходимой для механической устойчивости этой фазы. Вторая – образование *s*II фазы из жидкости при понижении температуры может происходить только вместе с образованием метастабильной фазы льда I_h.

Одновременная кристаллизация льда и клатрата при переохлаждении типична для многих систем вода-газ и вода-флюид. В системе D_2O-D_2 этот феномен может быть объяснен меньшей растворимостью водорода во льде I_h , чем в воде. А именно, растущие частицы льда I_h должны обогащать окружающую воду водородом, обеспечивая, тем самым, более благоприятные условия для зарождения и роста обогащенной водородом *s*II фазы. С другой стороны, растущая *s*II фаза уменьшает количество растворенных в воде молекул водорода, способствуя зарождению и росту кристаллов I_h .

4.4. Фазовые переходы в системе H₂O-H₂ при давлениях 2.5–6.5 кбар. Параметры второй тройной точки.

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

Построение Т-Р диаграммы.

Эксперименты были проведены с использованием камеры высокого давления типа поршень-цилиндр с внутренним диаметром 12 мм, в которой газообразный водород сжимался движением поршня. Движение поршня

контролировалось с помощью механического датчика, определяющего изменение объема V камеры с точностью ± 1 мм³. Масса H₂O образцов составляла 1.3–1.7 г. Общая масса водорода внутри камеры высокого давления была 0.4–0.45 г. Это давало молярное отношение H₂/H₂O > 2, и, таким образом, водородный газ в камере был всегда в избытке. Согласно [12], растворимость воды в молекулярном водороде пренебрежимо мала при давлениях до 6 кбар и комнатной температуре. В наших экспериментах мы считали газообразную фазу чистым H₂ и использовали уравнение состояния водорода из работы [52].



Полученная *Т-Р* диаграмма системы H₂O-H₂ приведена на рисунке 33.

Рисунок 33. *Т-Р* диаграмма системы H_2O-H_2 . Толстые сплошные линии показывают равновесия между соответствующими фазами, установленные в диссертационной работе Линия равновесия $sII \leftrightarrow C_1$ нанесена посередине между точками переходов $sII \rightarrow C_1$ (сплошные кружки) и $C_1 \rightarrow sII$ (пустые кружки). Тонкие штрих-пунктирные линии представляют изохоры, изображенные на рисунке 35.
Превращение $sII\leftrightarrow C_1$ было изучено путем построения изотерм давления при изменении общего объема системы. Сам объем нельзя было измерить с достаточной точностью, и потому в каждом эксперименте он отсчитывался от произвольного фиксированного значения. Изменение объема в камере высокого давления приводило к дрейфу давления. Дрейф продолжался около 5 минут в отсутствие фазовых переходов и около 20 минут при переходах $sII\rightarrow C_1$ и $C_1\rightarrow sII$. Образец выдерживался в каждой точке до прекращения дрейфа давления. Конечную величину давления наносили на рисунок.

Типичные изотермы P(V) переходов $sII \rightarrow C_1$ и $C_1 \rightarrow sII$ показаны на рисунке 34 в более привычной форме – с осью давления, направленной горизонтально. Точки переходов $sII \rightarrow C_1$ и $C_1 \rightarrow sII$, указанные на рисунке 33, были определены по резкому возрастанию продолжительности дрейфа давления после увеличения или уменьшения объема.

Температурные зависимости давлений переходов $sII \rightarrow C_1$ и $C_1 \rightarrow sII$ на рисунке 33 аппроксимированы тонкими пунктирными линиями, а толстая сплошная линия, нанесенная посередине между ними, представляет равновесие $sII \leftrightarrow C_1$. Построенная таким образом линия равновесия $sII \leftrightarrow C_1$ пересекает линию плавления льдов, определенную в работе [9], в точности в точке ее излома при 3.6 кбар и 1°С.

В работе [9] было предположено, что точка излома на линии плавления является точкой инвариантного равновесия между фазами L, sII и C_1 , поскольку температура плавления большинства веществ очень близка к температуре равновесия между твердым телом и жидкостью. Наблюдаемое пересечение трех независимо определенных фазовых границ в одной точке является веским свидетельством в пользу этого предположения.



Рисунок 34. Изменение объема системы H_2O-H_2 как функция давления водорода при температуре $-16^{\circ}C$. Темные и светлые кружки соответствуют возрастанию и убыванию давления. Вертикальные стрелки на (а) отмечают точки переходов $sII \rightarrow C_1$ и $C_1 \rightarrow sII$, приведенные на рисунке 33. Темные треугольники на (b) показывают результаты аппроксимации экспериментальных точек (светлые кружки) для C_1 фазы (см. раздел «*Cocmaв no водороду фазы* C_1 *в окрестности тройной точки* $L + sII + C_1$ »).

В диссертационной работе были также построены две изохоры, пересекающие линии плавления фаз sII и C_1 возле тройной точки $L + sII + C_1$. Эти изохоры приведены на рисунке 35. Плавные кривые, аппроксимирующие изохоры на рисунке 35, показаны на рисунке 33 штрих-пунктирными линиями.

На верхней изохоре на рисунке 35 имеется ступенька при температурах от 5 до 9°С. Положение этой ступеньки на *T*–*P* диаграмме хорошо

согласуется с линией плавления C_1 фазы, построенной в работе [9] и нарисованной жирной сплошной линией на рисунке 33. Хорошее согласие между условиями плавления, полученными различными экспериментальными методами, позволяет полагать, что линия плавления в работе [9] определена достаточно точно на всем её протяжении и хорошо представляет равновесие $C_1 \leftrightarrow L$. Кроме того, измеренная в работе [9] линия плавления sII фазы должна хорошо воспроизводить равновесие $sII \leftrightarrow L$ возле тройной точки $L + sII + C_1$, поскольку в противном случае она не смогла бы пересечься с другими двумя равновесными линиями в этой точке.



Рисунок 35. Изменение давления в системе H₂O-H₂ при постоянном объеме, измеренное в режиме нагрева со скоростью 0.25°C/мин.

Вместе с тем, в работе [9] указывалось, что плавление *s*II фазы является очень медленным процессом, и в некоторых ДТА экспериментах равновесие не достигалось. Действительно, мы выявили некоторый перегрев *s*II фазы в ДТА экспериментах [9] при давлениях до 1.8 кбар (сравните кривые плавления этой фазы, показанные штрих-пунктирной и сплошной линиями на рисунке 24). Для того, чтобы установить, воспроизводит ли линия плавления $T_m(P)$, измеренная методом ДТА, линию *s*II \leftrightarrow L равновесия в

области пологого максимума при 3.0–3.4 кбар, мы построили изохору, пересекающую линию $T_m(P)$ при давлении 3.3 кбар. Эта изохора показана в нижней части рисунка 35. Как видно из рисунка, изохора близка к прямой линии без каких-либо скачкообразных аномалий. Это означает близкий к нулю объемный эффект ΔV_m при плавлении *s*II фазы и, таким образом, подтверждает существование максимума на кривой плавления, поскольку при $\Delta V_m = 0$ уравнение Клапейрона дает $dT_m/dP = \Delta V_m/\Delta S_m = 0$, так как изменение энтропии при плавлении всегда положительно.

Соответственно, мы продолжили нашу экспериментальную линию плавления клатратной фазы (жирная линия на рисунке 33) до тройной точки $L + sII + C_1$, таким образом, чтобы она асимптотически приближалась к линии плавления из работы [9] вблизи её максимума.

Скачки объема и энтропии при фазовых переходах вблизи тройной точки L + sII + C₁.

Объемные эффекты переходов $sII \rightarrow C_1$ были определены из экспериментальных изотерм V(P).

Как видно из рисунка 34a, изотермы V(P), измеренные при повышении и понижении давления, совпадают лишь при давлениях, примерно на 0.5 кбар выше $sII \rightarrow C_1$ перехода. Различие изотерм в области устойчивости C_1 фазы явно связано с неполнотой $sII \rightarrow C_1$ перехода в процессе повышении давления. В области устойчивости sII фазы ниже давления обратного перехода $C_1 \rightarrow sII$ 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). Мы поэтому предположили, что переход $C_1 \rightarrow sII$ практически полностью завершается непосредственно за интервалом резкого изменения объема.

Объемный эффект перехода $C_1 \rightarrow sII$ определялся как показано на рисунке 346. В расчете на грамм-моль воды, скачок объема системы H_2O-H_2

при переходе $C_1 \rightarrow sII$ в пределах экспериментальной погрешности не зависел от температуры, и потому мы отнесли полученное среднее значение $\Delta V_{C1 \rightarrow sII}$ = 2.01(3) см³/моль также и к окрестности тройной точки $L + sII + C_1$.

Скачки объема системы H_2O-H_2 при плавлении фаз *s*II 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 $L + sII + C_1$:

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

Если использовать экспериментальные значения $\Delta V_{C1 \rightarrow sII}$ и наклонов $(dT/dP)_i$ трех линий фазовых переходов, исходящих из тройной точки, то эти два уравнения дают величину двух других изменений объема, $\Delta V_{C1 \rightarrow L}$ и $\Delta V_{L \rightarrow sII}$. Полученные значения ΔV_i , $(dT/dP)_i$, $\Delta S_i = (dT/dP)_i / \Delta V_i$ и изменений энтальпии $\Delta H_i = T\Delta S_i$ возле тройной точки $L+sII+C_1$ перечислены в таблице 6.

Таблица 6. Параметры фазовых превращений возле тройной точки $L+sII+C_1$ в системе H_2O-H_2 (P = 3.6 кбар, T = +1°C). Изменения объема (ΔV), энтропии (ΔS) и энтальпии (ΔH) вычислены на один грамм-моль H_2O .

Система	Переход	$\Delta V_{,}$ см 3 /моль	d <i>T</i> /d <i>P</i> , K/кбар	Δ <i>S</i> , Дж/К/моль	Δ <i>Н</i> , кДж/моль
H ₂ O-H ₂	$sII \rightarrow C_1$	-2.01	89	-2.3	-0.62
	$C_1 \rightarrow L$	1.66	6.5	25.6	7.01
	L→sII	0.35	-1.5	-23.3	-6.39

Анализ имевшихся экспериментальных данных дал возможность вычислить молярные объемы L, sII и C_1 фаз и оценить равновесную растворимость водорода в этих фазах возле тройной точки $L + sII + C_1$. Результаты вычислений приведены в таблице 7. В следующих двух подразделах будет описано, как эти результаты были получены.

Таблица 7. Оценки молярных отношений X и молярных объемов V для конденсированных фаз и молярный объем газовой фазы V_{H2} возле тройной точки равновесия $L + sII + C_1$ в системе H₂O-H₂.

Фаза	$X = H_2/H_2O$	<i>V</i> , см ³ /моль
sII	0.32(2)	21.77
C_1	0.10(2)	15.21
L	0.04(2)	16.31
V _{H2}	_	20.73

Молярные объемы фаз L, sII и C_1 .

Зависимость $V_{L0}(T,P)$ молярного объема жидкой воды без водорода была измерена в широкой *P-T* области много лет назад [17]. При малых концентрациях в воде, водород увеличивает V_{L0} на величину $\partial V_L / \partial X_L = 7.2$ [49] или 8.7 см³/моль H₂ [50]. Мы брали среднюю величину $\beta = 8.0$ см³/моль H₂ из этих двух $\partial V_L / \partial X_L$ и рассчитывали молярный объем воды при высоком давлении водорода по формуле

$$V_L = V_{L0} + \beta X_L \tag{5}$$

со значениями $V_{L0}(T,P)$ из работы [17].

Фаза sII систем H_2O-H_2 [10] и D_2O-D_2 [11] исследовалась методами рентгеновской и нейтронной дифракциии при давлениях до 2.2 кбар и температурах ниже –39°С. Анализ полученных результатов показал, что в интересующем нас температурном интервале от –21 до +1°С молярный объем sII фазы в системе H_2O-H_2 можно аппроксимировать линейным уравнением

$$V_{\rm sII} = 22.37 - 0.167P,\tag{6}$$

где *P* измеряется в килобарах, а V_{sII} в см³/моль H₂O. Это уравнение использовалось для того, чтобы вычислять значения V_{sII} при давлениях водорода до 3.6 кбар, в том числе, значение V_{sII} в тройной точке $L + sII + C_1$, указанное в таблице 7.



Рисунок 36. Барические зависимости молярных объемов чистого льда II и льда II, насыщенного гелием или водородом (C_1 фаза). Темный квадрат соответствует C_1 фазе водородного гидрата при температуре 22°С [8]. Кружки и сплошная линия, проведенная через них, показывают экспериментальные результаты для тяжелого льда II при –48°С, аппроксимированные уравнением Бёрча-Мурнагана [57]. Пунктирная линия посчитана для льда II при 22°С с использованием параметров уравнения состояния, определенных в работе [57]. Два сплошных сегмента для заполненного гелием тяжелого льда II обозначены "Londono 1992" [48]. Темная звезда показывает вычисленный объем водородного гидрата C_1 в тройной точке $L + sII + C_1$. Квадрат с крестиком соответствует молярному объему С₁ фазы при условии $\beta = 8$ см³/моль H₂ Квадраты, зачерненные наполовину, обсуждаются в секции «Состав по водороду фазы C₁ в окрестности тройной точки L + sII + C₁». Вставка показывает данные для D₂O [57] и H₂O [58] льда II.

Что касается C_1 фазы, то она была синтезирована только один раз [8], и темный квадрат на рисунке 36 показывает единственную известную величину молярного объема V_{C1} этой фазы, определенную методом рентгеновской дифракции при 21 кбар и 22°С.

Как видно из рисунка, эта точка расположена далеко от области давлений 3–4.7 кбар, где C_1 фаза исследовалась в нынешней работе. Тем не менее, довольно надежные оценки V_{C1} в нашей области давлений можно получить на основе анализа *P-V-T* отношений для «родительской» фазы льда II [57,58] и для заполненного гелием льда II [48].

Сплошная линия на рисунке 36 – это аппроксимация уравнением Бёрча-Мурнагана третьей степени экспериментальных изотерм (светлые кружки) молярного объема тяжелого льда II при –48°С, определявшегося методом нейтронографии [57]. Пунктирная линия представляет изотерму при 22°С, посчитанную с использованием уравнения Бёрча-Мурнагана с таким же объемным модулем $K_0 = 109$ кбар и его первой производной $K'_0 = 10$, как и при –48°С, но с объемом при нулевом давлении, увеличенном с $V_0(-48^{\circ}C) = 15.42 \text{ см}^3/моль до <math>V_0(22^{\circ}C) = 15.74 \text{ см}^3/моль в соответствии с приведенной в работе [57] полиномиальной аппроксимацией экспериментальных данных при атмосферном давлении.$

Как видно из рисунка 36, экспериментальная точка для водородного гидрата C₁ (сплошной квадрат) близка к пунктирной линии для льда II без водорода. Если гидрат C₁ рассматривать как заполненный водородом лед II, то этот результат означает малое влияние растворенного водорода на объем льда II. Величину и знак эффекта невозможно оценить из-за большой неопределенности в экстраполяции молярного объема льда II к 21 кбар и 22°C (погрешность указана вертикальным отрезком, пересекающим пунктирную линию). Что можно в точности сказать, так это то, что эффект мал по сравнению с увеличением объема жидкой воды при растворении в ней водорода. Действительно, если водородный гидрат имел X_{C1} = 1/6, как предполагалось в работе [8], и $\beta \approx 8 \text{ см}^3$ /моль H₂ как у воды, то его молярный

объем должен был бы увеличиться на $\beta X_{C1} \approx 1.3 \text{ см}^3/\text{моль}$. Однако возможное максимальное различие в объемах C_1 фазы и льда II при 21 кбар и 22°C на порядок меньше. Чтобы проиллюстрировать это, на рисунок 36 нанесен перечеркнутый квадрат, соответствующий молярному объему C_1 фазы при условии $\beta = 8 \text{ см}^3/\text{моль H}_2$.

Полости в кристаллической структуре льда II могут быть заполнены атомами гелия [48]. На рисунке 36 изображены две изотермы молярного объема такого гидрата, изученные методом нейтронографии. Эти изотермы не очень точны, поскольку они были получены путем линейной экспериментальных аппроксимации нескольких точек, беспорядочно расположенных в области давлений гелия 2.75–5 кбар и температур от –78 до -12°С. В частности, разница в сжимаемости «чистого» и заполненного гелием льда II ниже величины погрешности. Тем не менее, сравнение соответствующих изотерм для гидрата гелия [48] и льда II [57] хорошо показывает отсутствие увеличения молярного объема льда II с ростом содержания гелия, достигавшего величин от $He/D_2O \approx 1/12$ до 1/6 в зависимости от температуры и давления гелия [48]. Этот результат можно рассматривать как дополнительное свидетельство в пользу обсуждавшегося выше предположения, что молярный объем льда II практически не меняется, когда образуется аналогичный водородный гидрат.

На вставке к рисунку 36 приведены изотермы молярного объема H_2O льда II, измеренного методом пьезометрии при $-35.5^{\circ}C$ [58] и пересчитанного для $-48^{\circ}C$ с использованием коэффициента теплового расширения D_2O льда II, определенного в [57]. Близкое расположение изотерм для H_2O и D_2O льда II при $-48^{\circ}C$ показывает, что изотопное изменение молярного объема льда II пренебрежимо мало по сравнению с неопределенностью в объемном эффекте внедрения водорода.

Основываясь на сказанном, мы предположили, что C_1 фаза в системе H_2O-H_2 имеет тот же молярный объем, V_{C1} , что и лед II, не содержащий водорода, и что зависимость $V_{C1}(P,T)$ в атмосфере водорода описывается

уравнением состояния для D_2O льда II из работы [57]. Без потери точности, при давлениях от 2.5 до 4.5 кбар и температурах от -50 до $+25^{\circ}C$ это уравнение можно аппроксимировать формулой:

$$V_{C1} = 15.59 - 0.106P + 0.0045T,$$
(7)

где P дано в килобарах; T в градусах Цельсия, а V_{C1} в см³/моль H₂O. Величина V_{C1} в тройной точке $L + sII + C_1$, которая приведена в таблице 7 и на рисунке 36 (темная звезда), была рассчитана с использованием этого уравнения.

Составы по водороду и молярные объемы фаз L и sII в окрестности тройной точки $L + sII + C_1$.

Для того, чтобы непосредственно получить содержание растворенного в конденсированных фазах водорода из волюмометрических данных, необходимо в дополнение к молярным объемам каждой фазы знать также и общее количество каждого компонента системы. В наших экспериментах масса воды $M_{\rm H2O}$ в конденсированных фазах всегда была известна с высокой точностью и не менялась с изменением температуры и давления ввиду очень низкой растворимости воды в водородном газе [12]. В тоже время, общую массу $M_{\rm H2}$ водорода в системе можно было вычислить с точностью не лучше 5%, что давало неприемлемую ошибку $\delta X \approx 0.1$ в оценке содержания водорода в конденсированных фазах. Мы частично преодолели эту трудность, определяя разность содержания водорода в различных фазах, находящихся в равновесии друг с другом, и оценивая возможные составы этих фаз из других соображений.

Используя условие сохранения общей массы водорода в системе H_2O - H_2 при плавлении фазы *s*II и записав объем жидкости в форме (5), можно получить соотношение

$$X_{L} = (V_{L0} - V_{sII} - \Delta V_{L \to sII} + V_{H2} \cdot X_{sII}) / (V_{H2} - \beta).$$
(8)

В тройной точке $L + sII + C_1$ (3.6 кбар, 1°С) уравнение (8) дает однозначную линейную зависимость между содержанием водорода в жидкости и в *s*II фазе, поскольку все другие параметры известны. Неизвестны, однако, ни X_L , ни X_{sII} .

В работе [11] содержание водорода в клатратной фазе достигало своей максимальной величины $X_{sII} = 48/136 \approx 0.353$ при давлении водорода около 2 кбар и температурах ниже 180 К. Если предположить, что *s*II фаза имеет такой же состав возле тройной точки $L + sII + C_1$, то уравнение (8) дает состав $X_L = 0.093$ для жидкости в этой же тройной точке. Как видно из рисунка 37, такая величина X_L неправдоподобно велика.



Рисунок 37. Растворимость водорода в жидкой воде как функция давления. Темные кружки – экспериментальные данные при 1°С [6]. Пунктир – линейная экстраполяция этих данных. Квадратики показывают содержание водорода в жидкости возле тройной точки $L + sII + C_1$, получившееся из уравнения (8) с величинами X_{sII} , указанными в надписях. Светлый кружок представляет состав жидкости возле тройной точки $L + sII + C_1$.

Растворимость водорода в воде ранее была измерена при температурах 0–100°С и давлениях водорода до 1000 атм [6]. Линейная экстраполяция (пунктир на рисунке 37) экспериментальной изотермы при 1°С дает X_L = 0.054 при 3.6 кбар. Это верхний предел для величины X_L возле тройной точки, поскольку экспериментальная изотерма (темные кружки) выпукла. Для того, чтобы содержание водорода в жидкой фазе, полученное из уравнения (8), уменьшилось с X_L = 0.093 (светлые квадраты на рисунке 37) до более правдоподобной величины X_L = 0.04 (темные квадраты), sII фаза должна иметь X_{sII} = 0.32. Иллюстрируемая рисунком 38 экстраполяция экспериментальных изотерм X(P) для систем H₂O-H₂ и D₂O-D₂ до более высоких давлений показывает, что X_{sII} = 0.32 является весьма вероятным составом клатратной фазы sII при 3.6 кбар.

Изотермы X(P), полученные при давлениях до 1.8 кбар, выглядят схожим образом при всех исследованных температурах от -40 до -10°С. Для иллюстрации на рисунке 38 была выбрана одна из D₂O-D₂ изотерм, поскольку эти изотермы в системе D₂O-D₂ были промерены более аккуратноо. Часть изотермы при давлениях выше 1 кбар представляет зависимость равновесного содержания водорода в клатратной фазе. Линейная экстраполяция этой зависимости до 3.6 кбар дает $X_{sII} \approx 0.35$, что приблизительно совпадает с максимально возможной величиной $X_{sII} = 48/136$ [11]. Нет, однако, никаких причин полагать, что 3.6 кбар является некой сингулярной точкой на $X_{sII}(P)$ зависимости, при которой X_{sII} достигает максимальной величины и затем перестает меняться. Представляется более правдоподобным вариант, при котором зависимость $X_{sII}(P)$ приближается к $X_{sII} = 48/136$ асимптотически.

Как видно из рисунка 38а, для того, чтобы плавное продолжение экспериментальной зависимости $X_{sII}(P)$ при повешении давления могло асимптотически приблизиться к $X_{sII} = 48/136$ (горизонтальный пунктир), необходимо выполнение условия $0.32 \le X_{sII}(3.6 \text{ кбар}) \le 0.34$. Этот интервал



Рисунок 38. Экспериментальная изотерма растворимости дейтерия в D₂O льдах при -10°C, измеренная при понижении давления (светлые треугольники, соединенные сплошной линией – данные с рисунка 29а) и её экстраполяция до более высоких давлений. Жирный вертикальный отрезок на (а) показывает интервал 0.32-0.34 наиболее вероятных значений величин X_{sII} при 3.6 кбар. Светлые звездочки на (a) и одна звездочка на (b) представляют величины X_{sII} при 3.6 кбар и 1°C, полученные из уравнения (9) с величинами X_{C1} , указанными справа от звездочек. Вычисленные зависимости $X_{sII}(P)$, показанные на (b) кружками и тонкими кривыми, обсуждаются в разделе «Состав по водороду фазы C_1 в окрестности тройной точки $L + sII + C_1$ ». Вставка показывает равновесную изотерму растворимости водорода в Н₂О при −10°С.

допустимых величин $X_{sII}(3.6 \text{ кбар})$ был одним и тем же для каждой из $X_{sII}(P)$ изотерм, измеренных при температурах от -40 до -10°C, и, следовательно, может быть экстраполирован без изменений к температуре +1°C тройной точки $L + sII + C_1$.

Мы приняли значение $X_{sII}(3.6 \text{ кбар}) = 0.32$ для содержания водорода в клатратной фазе *s*II, находящейся в равновесии с *L* фазой в тройной точке, чтобы получить правдоподобную величину $X_L = 0.04$ из уравнения (8).

Необходимо подчеркнуть, что достигнутая согласованность величин X_{sII} и X_L , связанных уравнением (8), возможна лишь если $\Delta V_{L\to sII} = 0.35$ см³/моль как в таблице 7 или имеет большее положительное значение. Например, $\Delta V_{L\to sII} = 0$ потребовало бы $X_{sII}(3.6 \text{ kbar}) = 0.30$ для получения $X_L = 0.04$. Как видно из рисунка 38, 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 $\Delta V_{L\to sII} > 0$ следует, что $(dT/dP)_{L\leftrightarrow sII} < 0$ в тройной точке, этот результат подтверждает наличие максимума на кривой плавления фазы *s*II (см. рисунок 33).

Состав по водороду фазы C_1 в окрестности тройной точки $L + sII + C_1$.

На основании результатов рамановских исследований, C_1 фаза считалась стехиометрическим соединением с максимальным содержанием водорода $X_{C1} = 1/6 \approx 0.167$, возможным из кристаллографических соображений [8]. Наши оценки показали, что содержание водорода в C_1 фазе в тройной точке $L + sII + C_1$ заметно меньше, и наиболее правдоподобной величиной является $X_{C1} = 0.1$.

Оценки основывались на уравнении

$$X_{\rm sII} = X_{\rm C1} + (V_{\rm sII} - V_{\rm C1} + \Delta V_{\rm sII \to C1})/V_{\rm H2},\tag{9}$$

вытекающем из неизменности общей массы $M_{\rm H2}$ водорода в системе при переходе $sII \rightarrow C_1$. Если использовать значения $\Delta V_{sII \rightarrow C1}$ из таблицы 6; V_{sII} , V_{C1}

и $V_{\rm H2}$ из таблицы 7 и значение $X_{C1} = 1/6$, предположенное в работе [8], то уравнение (9) даст $X_{sII} = 0.39$ в тройной точке $L + sII + C_1$. Это существенно превышает значение $X_{sII}^{\rm max} = 48/136 \approx 0.353$, определенное в работе [11].

В уравнении (9) есть две переменные, V_{C1} и X_{C1} , значения которых точно не известны. Если предположить значение $X_{C1} = 1/6$ верным, то для того, чтобы получить $X_{sII} = 0.353$ и 0.32 при 3.6 кбар и 1°С, уравнение (9) потребует $V_{C1} = 15.90$ и 16.58 см³/моль, соответственно. Экстраполяция зависимости $V_{C1}(P)$ до 21 кбар и 22°С уравнением Бёрча-Мурнагана с K_0 и K'_0 как для льда II [57] превратит эти две величины V_{C1} в величины, показанные на рисунке 36 наполовину зачерненными квадратами. Как видно из рисунка 36, положения обоих этих квадратов не согласуются с экспериментом (темный квадрат), и противоречие настоль велико, что не может быть устранено изменением метода экстраполяции в разумных пределах.

Этот результат доказывает, что X_{C1} значительно меньше, чем 1/6, в тройной точке $L + sII + C_1$. Есть только один аналог фазы C_1 – это заполненный гелием лед II. Его состав, который ранее был изучен методом нейтронографии, менялся от He/D₂O \approx 1/12 до 1/6 в зависимости от температуры и давления, тогда как молярный объем практически совпадал с молярным объемом чистого льда II [48]. Исходя из этого, мы изучили влияние изменения содержания водорода в C_1 фазе от $X_{C1} = 1/12$ до 1/6 на состав sII фазы в предположении, что C_1 фаза имеет тот же молярный объем, что и лед II.

Светлые звездочки на рисунке 38 показывают результаты для *s*II фазы в тройной точке, вычисленные с использованием уравнения (9). Видно, что наиболее правдоподобны составы C_1 фазы в пределах 1/10 < X_{C1} < 1/8. Величина $X_{C1} = 1/10$ соответствует $X_{sII} = 0.32$, что дает подходящую величину $X_L = 0.04$ при подстановке в уравнение (8). Эти три состава удовлетворяют каждому ограничению, полученному из экстраполяции известных свойств фаз системы H₂O-H₂ в окрестность тройной точки $L + sII + C_1$. Данные

составы мы и указали в таблице 7 вместе с соответствующими молярными объемами.

Для того, чтобы дополнительно проверить самосогласованность полученных результатов, было изучено еще одно соотношение между составами фаз в образце H₂O-H₂ при различных давлениях водорода:

$$X_{sII}^{s} = X_{C1}^{c} - \frac{V_{sys}^{s} - V_{sys}^{c}}{V_{H2}^{s}} \cdot \frac{\mu_{H2O}}{M_{H2O}} + \left(1 - \frac{V_{H2}^{c}}{V_{H2}^{s}}\right) \cdot \frac{M_{H2}^{c}}{M_{H2O}} \cdot \frac{\mu_{H2O}}{\mu_{H2}} + \frac{V_{sII}^{s} - V_{C1}^{c}}{V_{H2}^{i}}.$$
 (10)

В этом уравнении переменные с индексами "c" и "s" соответствуют точкам (P_{H2}^c, T) , где стабильна C_1 фаза, и (P_{H2}^s, T) со стабильной sII фазой; $V_{sys}^s - V_{sys}^c$ – экспериментальная разность между двумя объемами системы H₂O-H₂; M_{H2O} – масса воды; M_{H2}^c – масса водородного газа в точке (P_{H2}^c, T) ; μ_{H2O} = 18.015 и μ_{H2} = 2.016 – молекулярные массы H₂O и H₂.

Для того, чтобы использовать уравнение (10), были сделаны дополнительные допущения о том, ЧТО при построении изотерм растворимости водорода в льде: (*i*) каждый наш H₂O-H₂ образец полностью превращался в C₁ фазу, когда давление увеличивали до максимальной величины; (*ii*) содержание водорода в C_1 фазе не менялось при дальнейшем уменьшении давления вплоть до начала перехода C₁→sII; (*iii*) образец полностью превращался в sII фазу непосредственно после перехода $C_1 \rightarrow sII$. sII Барические зависимости молярных объемов и С1 фаз были аппроксимированы уравнениями (6) и (7).

Масса водородного газа M_{H2}^c , находящегося в равновесии с C_1 фазой, была определена подгонкой уравнения состояния водородного газа методом наименьших квадратов к разности $(V_{sys}^c - V_{sys}^{c0}) - (V_{C1}^c - V_{C1}^{c0})M_{H2O}/\mu_{H2O}$ для экспериментальных точек C_1 фазы на каждой изотерме V(P), измеренной при понижении давления. Одна из точек, расположенная при (P_{H2}^{c0}, T) , бралась

при этом произвольно в качестве начала отсчета. Типичный результат такой подгонки показан на рисунке 34b темными треугольниками.

Подстановка полученных величин M_{H2}^c вместе с величинами V_{sys}^c , V_{H2}^c и V_{C1}^c для одной из точек аппроксимации в уравнение (10) устанавливает однозначное соответствие между содержанием водорода в C_1 фазе и содержанием водорода в sII фазе в каждой точке изотермы V(P) ниже давления перехода $C_1 \rightarrow sII$. Используя уравнение (10), зависимости $X_{sII}(P)$ были посчитаны для всех измеренных изотерм V(P) и, в пределах экспериментального разброса, оказались независящими от температуры измерения. Точки $X_{sII}(P)$, рассчитанные для двух составов, $X_{C1} = 1/6$ и 1/10, при всех температурах представлены двумя кластерами кружков на рисунке 38b. Тонкие сплошные кривые показывают результаты полиномиальной подгонки экспериментальных зависимостей $X_{sII}(P)$ (светлые треугольники) вместе с кластерами точек $X_{sII}(P)$ для различных величин X_{C1} .

Как видно из рисунка 38b, подгоночная линия для $X_{C1} = 1/10$ близка к точке $X_{sII}(3.6 \text{ кбар}) = 0.32$, показанной светлой звездой и рассчитанной для $X_{C1} = 1/10$ более точно с использованием уравнения (9). Если предположить, что зависимость $X_{sII}(P)$ должна асимптотически приближаться к $X_{sII} = 48/136$ при повышении давления, то поведение линий подгонки указывает на содержание водорода $X_{C1} \approx 0.1$ как наиболее вероятное для C_1 фазы.

Величина $X_{C1} = 0.1$ соответствует концентрации 9.1 мол.% H₂, что несколько выходит за нижний предел интервала 10–20 мол.% H₂, указанного для C_1 фазы в работе [8]. Мы не склонны считать это противоречием, поскольку использованный в [8] 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 *s*II фазе [10] оказалась завышенной на 33% [11].

Вставка на рисунке 38b демонстрирует поведение равновесной растворимости водорода во льде, которое должно наблюдаться при температуре ниже тройной точки $L + I_h + sII$ в соответствии с результатами наших экспериментов. Интересный эффект состоит в понижении содержания водорода во льде после фазового перехода $sII \rightarrow C_1$. В большинстве систем с газообразным водородом повышение давления H_2 при постоянной температуре 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 см³/моль выше, чем суммарный объем образующихся C₁ фазы и газообразного водорода (см. таблицу 6). Общее отрицательное изменение объема ΔV системы приводит к появлению термодинамической движущей силы $\int \Delta V dP$, вызывающей фазовый переход в полном соответствии с принципом Ле-Шателье.

Для поверки правильности нашей оценки содержания водорода в фазе C_1 мы также провели несколько экспериментов по насыщению H₂O 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 \approx 7 кбар кристаллизации фазы C_1 из жидкости при комнатной температуре [8], 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 [8] 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 рисунке 39.

Как видно из рисунка 39, заметное выделение водорода начиналось при температуре около -160°С и продолжалось примерно до -90°С. 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 $X_{C1} \approx 0.1$ для фазы C_1 в окрестности тройной точки $L + sII + C_1$ (таблица 7), если считать – в соответствии с выводами работы [8] – 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 нам пока не удалось.



Рисунок 39. Выделение водорода из образца H₂O-H₂ фазы *C*₁, синтезированного выдержкой в атмосфере водорода при давлении 18 кбар и комнатной температуре в течение 24 час.

5. 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 (sII). 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 + sII расположена при 1.07 кбар и -10°C, вторая *L* + sII + *C*₁ при 3.6 кбар и +1°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 $L + I_h + sII$ и составы по дейтерию для фаз в данной точке. Обнаружено, что изотермы растворимости водорода в интервалах переходов $I_h \rightarrow sII$ и $sII \rightarrow I_h$ имеют S-образный вид. Предложено объяснение эффекта.

3. Построены линии метастабильного плавления и кристаллизации льда I_h в области термодинамической устойчивости фазы *s*II в системе D_2O-D_2 . Показано, что образование фазы *s*II 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 sII и C_1 . Изучены их состав и термическая устойчивость при атмосферном давлении. Проведено нейтронографическое исследование дейтерозамещенной фазы sII 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 $D_2/D_2O = 0.200$, необходимое для ее механической устойчивости.

Список литературы

1. Ефремова А.Г., Жижченко Б.П. Об обнаружении кристаллогидратов газов в современных отложениях. // Доклады АН СССР. 1974. Т. 214. стр. 1179–1181.

2. Ефремова А.Г., Гритчина Н.Д. К вопросу о роли газогидратов в формировании газопроизводящих отложений // Методы оценки нефте- и газоматеринского потенциала седиментов. Москва. МГУ. 1979. стр. 72–73.

3. Соловьев В.А. Природные газовые гидраты как потенциальное полезное ископаемое // Российский химический журнал. 2003. Т. 47. стр. 59–69.

4. Манаков А.Ю., Дядин Ю.А. Газовые гидраты при высоких давлениях // Российский химический журнал. 2003. Т. 47. стр. 28–42.

5. Sandford S.A., Allamandola L.J., Geballe T.R. Spectroscopic detection of molecular hydrogen frozen in interstellar ices. // Science. 1993. V. 262. P. 400–402.

6. Wiebe R., Gaddy V.L. The solubility of hydrogen in water at 0, 50, 75 and 100° from 25 to 1000 atmospheres // J. Amer. Chem. Soc. 1934. V. 56. P.76–79.

7. Намиот А.Ю., Бухгалтер Э.Б. Клатраты газов во льду // Журнал структурной химии. 1965. Т. 6. стр. 911–912.

8. Vos W.L., Finger L.W., Hemley R.J., Mao H.K. Novel H₂-H₂O clathrates at high pressures // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 71. P. 3150–3153.

9. Дядин Ю.А., Ларионов Э.Г., Аладко Е.Я., Манаков А.Ю., Журко Ф.В., Микина Т.В., Комаров В.Ю., Грачев Е.В. Клатратообразование в системе вода-благородный газ (водород) при высоких давлениях // Журнал структурной химии. 1999. Т. 40, стр. 974–980.

10. Mao W.L., Mao H.K., Goncharov A.F., Struzhkin V.V. Hydrogen clusters in clathrate hydrate // Science. 2002. V. 297. P. 2247–2249.

Lokshin K.A., Zhao Y., He D., Mao W.L., Mao H.K., Hemley R.J., Lobanov M.V., Greenblatt M. Structure and dynamics of hydrogen molecules in the novel clathrate hydrate by high pressure neutron diffraction // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 125503–125507.

Mao W.L., Mao H.K. Hydrogen storage in molecular compounds // Proc. Nat.
 Acad. Sci. USA. 2004. V. 101. P. 708–710.

13. Klyamkin S.N., Verbetsky V.N. Interaction of intermetallic compounds with hydrogen at pressures up to 250 MPa: the $LaCo_{5-x}Mn_x$ -H₂ and CeNi₅-H₂ systems // J. Alloys Compounds. 1992. V. 194. P. 41–45.

14. Baranowski B., Tkacz M., Bujnowski W. Determination of absorptiondesorption isotherms // Roczniki Chemii. 1975. V. 49. P. 437–439.

Tammann G. Ueber die Grenzen des festen Zustandes IV // Ann. Phys. Ser. 4.
 1900. V. 2. P. 1–31.

16. Bridgman P.W. Water, in the liquid and five solid forms, under pressure // Proc. Amer. Arts and Sciences. 1911. V. 47. P. 441–558.

17. Bridgman P.W. The pressure-volume-temperature relations of the liquid, and the phase diagram of heavy water // J. Chem. Phys. 1935. V. 3. P. 597–605.

18. Petrenko V.F. Physics of Ice: A Handbook (Oxford University Press, New York, 1999). P. 252–253.

Davidson D.W. Clathrate Hydrates // Water. A Comprehensive Treatise.
 1973. V.2. P. 115.

20. Davidson D.W., Garg S.K., Gough S.R. Some structural and thermodynamic studies of clathrate hydrate // Journal of Inclusion Phenomena. 1984. V. 2. P. 231–238.

21. McMullan R.K., Jeffrey G.A. Hydrates of the tetra-n-butyl and tetra-i-amyl quaternary ammonium salts // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 1231–1234.

22. Дядин Ю.А., Аладко Л.С. О составах клатратных гидратов брома // Журнал структурной химии. 1977. Т. 18. стр. 51–57.

 Дядин Ю.А., Удачин К.А., Журко Ф.В. Двойные клатратные гидраты. І. Гидрат ТГФ•0.5•Pr₄•16H₂О при атмосферном и высоком давлении // Известия СО АН СССР. Серия химических наук. 1989. Вып. 1. стр. 44–50.

24. Harris J.W.H. Bromine hydrate // J. Chem. Soc. 1932. Pt. 1. P. 582–585.

 Glew D.N., Hames D.A. Bromine chloride clathrate gas hydrate // Canadian J. Chem. 1969. V. 47. P. 4651–4654.

26. Алексеев В.И, Гатилов Ю.В., Полянская Т.М. Особенности формирования гидратного каркаса вокруг гидрофобно-гидрофильного ядра в кристаллической структуре 3,4,5 – водного три-н-бутилфосфиноксида // Журнал структурной химии. 1982. Т. 23. стр. 86–91.

27. Солодовников С.Ф., Полянская Т.М., Алексеев В.И. Новый тип каркаса в серии клатратных гидратов. Кристаллическая структура (изо-С₅H₁₁)₄PBr•32H₂O // Кристаллография. 1982. Т. 27. стр. 247–254.

28. McMullan R.K., Jeffrey G.A., Jordan T.H. Polyhedral clathrate hydrates. 14. The structure of (CH₃)₃CNH₂•9*3/4 H₂O // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 1229.

29. Feil D., Jeffrey G.A. The polyhedral clathrate hydrates. II. Structure of the hydrate of tetra-iso-amyl ammonium fluoride // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. P. 1863–1873.

30. McMullan R.K., Jeffrey G.A., Panke D. Polyhedral clathrate hydrates. 16. Structure of isopropylamine octahydrate // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 3568–3577.

31. Allen K.W., Jeffrey G.A. The structure of the bromine hydrate // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. P. 2304–2305.

32. Miller S.L., Gough S.R., Davidson D.W. Two clathrate hydrates of dimethyl ether // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 2154–2157.

33. Ripmeester J.A., Tse J.S., Ratcliff C.I., Powell B.M. A new clathrate hydrate structure // Nature. 1987. V. 325. P. 135–136.

34. Maumene M.E. Sur les hydrates de clore // Bull. Soc. Chim. France. 1883. V.39. P. 397.

35. Kuhs W.F., Chazallon B., Radaelli P.G., Pauer F. Cage occupancy and compressibility of deuterated N_2 -clathrate hydrate by neutron diffraction // J. Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry. 1997. V. 29. P. 65–77.

36. Udachin K.A., Lipkowski J., Tkacz M. Double clathrate hydrates with helium and hydrogen // Supramolecular Chemistry. 1994. V. 3. P. 181–183.

37. Lokshin K.A., Zhao Y. Fast synthesis method and phase diagram of hydrogen clathrate hydrate // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 88. P. 131909–131912.

38. Rottger K., Endriss A., Ihringer J., Doyle S., Kuhs W.F. Lattice constants and thermal expansion of H_2O and D_2O ice I_h between 10 and 264 K // Acta Cryst. B. 1994. V. 50. P. 644–648

39. Kuhs W.F., Bliss D.V., Finney J.L. High-resolution neutron powder diffraction study of ice $I_c // J$. de Physique C. 1987. V. 48. P. 631–636.

40. Kamb B. Ice II: A proton ordered form of ice // Acta Cryst. 1964. V. 17. P. 1437–1449.

41. Londono J.D., Kuhs W.F., Finnrey J.L. Neutron diffraction studies of ices III and IX on under-recovered samples // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 4878–4888.

42. Engelhardt H., Kamb B. Structure of ice IV, a metastable high pressure phase // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 5887–5899.

43. Lobban C., Finney J.L., Kuhs W.F. The structure of a new phase of ice // Nature. 1998. V. 391. P. 268–270.

44. Kamb B., Prakash A., Knobler C. Stucture of ice V // Acta Cryst. 1967. V. 22.P. 706–715.

45. Kuhs W.F., Finney J.L., Vettier C., Bliss D.V. Structure and hydrogen ordering in ices VI, VII and VIII by neutron powder diffraction // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 3612–3623.

46. Hemley P.J., Jephcoat A.P., Mao H.K., Zha C.S., Finger L.W., Cox D.E. Static compression of H_2O -ice to 128 GPa (1.28 Mbar) // Nature. 1987. V. 330. P. 737–740.

47. Line C.M.B., Whitworth R.W. A high-resolution neutron powder diffraction study of D_2O ice XI // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. P. 10008–10013.

48. Londono D., Finney J.L., Kuhs W.F. Formation, stability and structure of helium hydrate at high-pressure // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 547–552.

49. Tiepel E.W. Gubbins K. E. Partial Molar Volumes of gases dissolved in electrolyte solutions // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. P. 3044–3049.

50. Moore J.C., Battino R., Rettich T.R., Handa Y.P., Wilhelm E. Partial molar volumes of "gases" at infinite dilution in water at 298.15 K // J. Chem. Engineering Data. 1982. V. 27. P. 22–24.

51. Hemmes H., Driessen A., Griessen R. Thermodynamic properties of hydrogen at pressures up to 1 Mbar and temperatures between 100 and 1000 K // J. Phys. C: Solid State Phys. 1986. P. 3571–3585.

52. Tkacz M., Litwiniuk A. Useful equations of state of hydrogen and deuterium // J. Alloys Compounds. 2002. V. 330–332. P. 89–92.

53. Michels A., de Graaff W., Wassenaar T., Levelt J. M. H., Louwerse P. Compressibility isotherms of hydrogen and deuterium at temperatures between -175° C and $+150^{\circ}$ C // Physica C. 1959. V. 25 P. 25.

54. Слесарев В.Н., Верещагин Л.Ф., Иванов В.Е. Простая конструкция аппаратуры для создания высокого давления до 100 000 кгс/см² // Отчет ИФВД АН СССР от 16.02.1960 (ИФВД АН СССР. Троицк. 1960).

55. Zlokazov V.B., Chernyshev V.V. MRIA – a program for a full profile analysis of powder multiphase neutron-diffraction time-of-flight (direct and Fourier) spectra // J. Appl. Crystallogr. 1992. V. 25. P. 447–451.

56. Tonkov E.Yu. High Pressure Phase Transformations: A Handbook (Gordon & Breach, Philadelphia, 1992). P. 448–449.

57. Fortes A.D., Wood I.G., Alfredsson M., Vočadlo L., Knight K.S. The incompressibility and thermal expansivity of D_2O ice II determined by powder neutron diffraction // J. Appl. Crystallogr. 2005. V. 38. P. 612–618.

58. Gagnon R.E., Kiefte H., Clouter M.J. Acoustic velocities and densities of polycrystalline ice I_h , II, III, V and VI by Brillouin spectroscopy // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 1909–1914.

59. Wilder J.W., Smith D.H. Upper limits on the rates of dissociation of clathrate hydrates to ice and free gas // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106, P. 6298–6302.

60. Dyadin Yu.A., Larionov E.G., Manakov A.Yu., Zhurko F.V., Aladko E.Ya., Mikina T.V., Komarov V.Yu. Mendeleev Commun. 1999. P. 209–210.