

Образование и состав клатратной фазы в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ при давлениях до 1.8 кбар

О. И. Баркалов, С. Н. Клямкин⁺, В. С. Ефимченко¹⁾, В. Е. Антонов

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

⁺ МГУ им. М. В. Ломоносова, химический факультет, 119992, Москва, Россия

Поступила в редакцию 14 июля 2005 г.

В системе $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ в условиях избытка газообразного водорода обнаружен переход гексагональной фазы льда I_h в клатратную фазу sII при давлении около 1 кбар. Определены давления переходов $I_h \rightarrow sII$ и $sII \rightarrow I_h$ в интервале температур от -36 до -18°C и построена барическая зависимость температуры синтеза клатратной фазы из жидкости при давлениях от 1.0 до 1.8 кбар. Измерена растворимость водорода в фазах I_h , sII и жидкой воде. Концентрация водорода в клатратной фазе sII составляет около 1.2 вес.% (10 мол.%) вблизи границы перехода $sII \rightarrow I_h$ и возрастает до 2 вес.% (16 мол.%) при давлении 1.8 кбар.

PACS: 05.70.Fh

Исследование системы $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ методом дифференциального термического анализа выявило участок аномального поведения температуры и кинетики плавления льда в атмосфере водорода при давлениях от 1 до 3.6 кбар [1]. Было высказано предположение, что в этом интервале давлений образуется клатратная фаза гидрата водорода. Недавно [2, 3] клатратная фаза гидрата водорода со структурой sII действительно была синтезирована из жидкости при давлении около 2 кбар и температуре -24°C . Для состава этой фазы в работе [3] на основании нейтронографического исследования была получена оценка $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} = (32 + X)/136$, где X изменяется от 0 до 16 в зависимости от давления и температуры.

Значение $X = 16$ соответствует растворению во льду 3.8 вес.% водорода. Ввиду столь значительной концентрации водорода во льду при давлении $P \approx 2$ кбар, которое вполне достижимо внутри ледяных планет-спутников, исследование системы $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ при $P \leq 2$ кбар приобретает значительный интерес как для физики и химии высоких давлений, так и для планетологии [2].

Цель настоящей работы состояла в экспериментальном изучении перехода гексагональной фазы I_h льда низкого давления в клатратную фазу sII и обратно, а также в изучении перехода из жидкой фазы в клатратную. Измерения проводились в условиях избытка молекулярного водорода. Переходы определялись по изменению растворимости водорода в H_2O при давлениях от 0.2 до 1.8 кбар.

Описание установки дано в работе [4]. Водород высокой чистоты (99.9999%) получали термическим разложением гидрида сплава Ti-Fe-V. Количество поглощенного образцом водорода определяли волюмометрическим методом, регистрируя давление и температуру в калиброванных объемах измерительной системы. В качестве уравнения состояния газообразной фазы использовали модифицированное уравнение Ван-дер-Ваальса для сильно сжатого водорода, учитывающее температурную и барическую зависимость коэффициентов [5]. Зависимости молярных объемов жидкой воды и льда I_h от давления и температуры были взяты из работы [6]. Молярный объем клатратной фазы sII был оценен исходя из приведенного в [2] значения параметра решетки $a \approx 17.05 \text{ \AA}$ этой кубической фазы при $P = 2.2$ кбар и $T = -39^\circ\text{C}$.

Образец H_2O имел объем около 1 см^3 и состоял из отдельных сегментов с характерными размерами порядка 5 мм. В экспериментах измерялось стационарное значение давления, достигавшееся после изменения температуры или общего количества водорода в автоклаве. В отсутствие фазовых переходов дрейф давления продолжался около 5 мин, при переходах $I_h \rightarrow sII$ и $sII \rightarrow I_h$ примерно 1 ч, а при синтезе фазы sII из жидкости – от 3 до 5 мин. С учетом погрешностей определения объемов различных фаз системы $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ концентрация водорода в конденсированных фазах определялась с точностью ± 0.05 вес.%.

Типичная изотерма растворимости водорода в водяном льду показана на рис.1. Концентрация водорода в фазе I_h при $T = -22^\circ\text{C}$ возрастает от 0.1 вес.% при $P = 0.5$ кбар до 0.3 вес.% при $P = 1$ кбар. При

¹⁾ e-mail: efimchen@issp.ac.ru

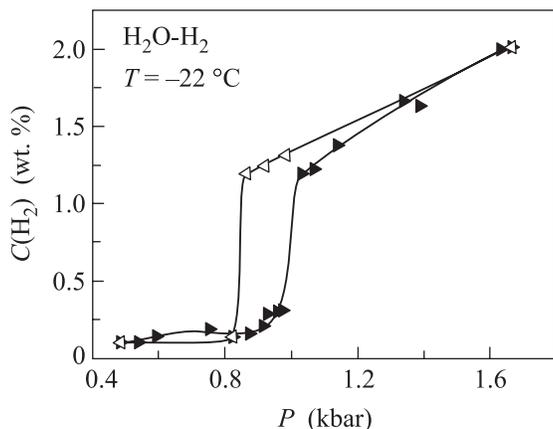


Рис.1. Растворимость водорода во льду при температуре -22°C . Темные треугольники – повышение давления, светлые – понижение

более высоком давлении происходит переход в клатратную фазу sII и количество растворенного водорода увеличивается до 1.2 вес.%. При повышении давления до 1.8 кбар растворимость водорода в клатратной фазе монотонно возрастает приблизительно до 2 вес.%. При снижении давления происходит обратный процесс.

В процессе снижения давления при всех исследованных температурах наблюдалось плавное уменьшение концентрации водорода в клатратной фазе. Например, как видно из рис.1, при $T = -22^\circ\text{C}$ состав уменьшался с 2 вес.% при $P = 1.8$ кбар до 1.2 вес.% при $P \approx 0.8$ кбар, после чего происходил переход в фазу льда I_h .

На рис.2 показана изобара растворимости водорода в жидкой воде и в фазе sII при $P \approx 1.3$ кбар. Ко-

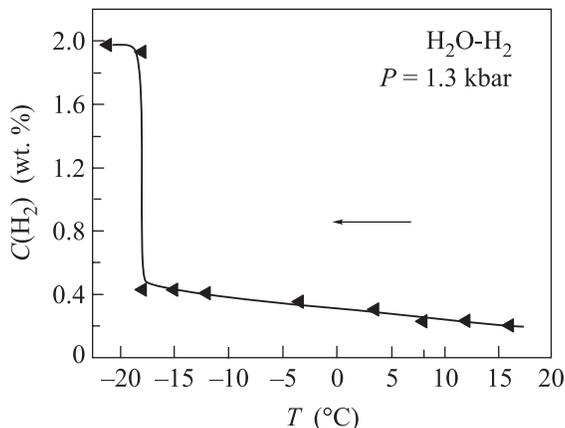


Рис.2. Растворимость водорода в H_2O в процессе понижения температуры при давлении 1.3 кбар

личество водорода, растворенного в жидкости, увеличивалось от 0.2 вес.% при $+16^\circ\text{C}$ до 0.4 вес.% при

-18°C . После перехода в клатратную фазу растворимость водорода выросла до 1.9–2.0 вес.%. Определенные в данной работе точки фазовых переходов в системе H_2O-H_2 нанесены на $T-P$ -диаграмму, приведенную на рис.3. Давление пере-

хода льда I_h в клатратную фазу sII составляет около 1 кбар и слабо зависит от температуры. Давление обратного перехода фазы sII в лед I_h уменьшается с понижением температуры от 0.9 кбар при -18°C до 0.5 кбар при -36°C . Синтез клатратной фазы из жидкости происходит на $5-7^\circ$ ниже температуры плавления льда I_h при том же давлении в отсутствие водорода.

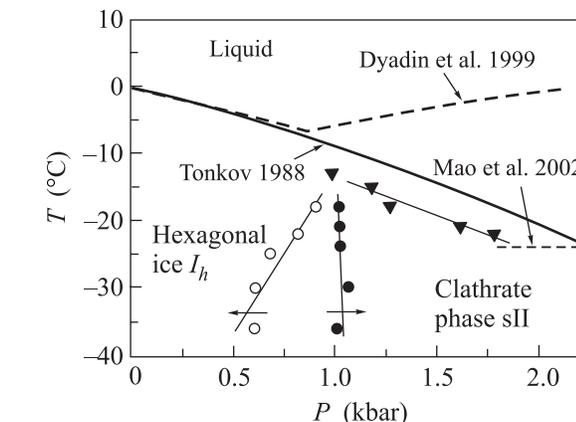


Рис.3. $T-P$ диаграмма системы H_2O-H_2 . Темными кружками обозначены точки фазового перехода $I_h \rightarrow sII$, светлыми кружками – перехода $sII \rightarrow I_h$. Темные треугольники указывают условия синтеза фазы sII из жидкости при понижении температуры в настоящей работе, горизонтальный отрезок – в работе [3]. Штриховая кривая – линия плавления клатратной фазы sII , определенная в [1]; сплошная линия – температура плавления льда I_h в отсутствие водорода [7]

В исследованном интервале температур до -36°C максимальная концентрация водорода во льду I_h составляет около 0.3 вес.% и достигается при давлении $P \approx 1$ кбар вблизи границы перехода в клатратную фазу sII (темные кружки на рис.3). Концентрация водорода в фазе sII изменяется приблизительно от 1.2 вес.% вблизи границы перехода в лед I_h (правее светлых кружков на рис.3) до 2 вес.% при давлении 1.8 кбар.

Растворимость водорода в фазах I_h и sII в данном диапазоне температур и давлений ранее не изучалась. Для содержания водорода в фазе sII при температурах ниже -73°C имелись оценки [3], основанные на наиболее вероятной интерпретации нейтронограмм поликристаллов D_2O-D_2 , измеренных при

двух значениях давления, 1 бар и 2 кбар, в интервале температур от -233 до -73 °С. Согласно этим оценкам, содержание водорода в фазе *sII* системы $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ может изменяться в пределах от 2.5 вес.% ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} = 32/136$) до 3.8 вес.% ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} = 48/136$).

Полученное нами минимальное значение 1.2 вес.% для концентрации водорода в фазе *sII* приблизительно вдвое ниже значения 2.5 вес.%, необходимого для устойчивости клатратной структуры *sII* согласно оценке [3]. Линейная экстраполяция построенных нами изотерм растворимости водорода в фазе *sII* (см., например, рис.1) до максимального давления 3.6 кбар, при котором может существовать эта фаза согласно работе [1], дает значение около 4 вес.%. Такое значение близко к оценке 3.8 вес.%, сделанной в [3] для максимально возможного содержания водорода в фазе *sII*.

Работа выполнена при поддержке Программы РАН “Физика и механика сильно сжатого вещества”,

проекта Российского фонда фундаментальных исследований #05-02-17733 и Фонда поддержки российской науки.

1. Ю. А. Дядин, Э. Г. Ларионов, А. Ю. Манаков, *ЖСХ* **40**, 974 (1999).
2. W. L. Mao, H. Mao, A. F. Goncharov et al., *Science* **297**, 2247 (2002).
3. K. A. Lokshin, Y. Zhao, D. He et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 125503 (2004).
4. S. N. Klyamkin and V. N. Verbetsky, *J. Alloys Compounds* **194**, 41 (1993).
5. H. Hemmes, A. Driessen, and R. Griessen. *J. Phys. C* **19**, 9571 (1986).
6. W. B. Bridgman, *J. Chem. Phys.* **3**, 597 (1935).
7. E. Yu. Tonkov, *High Pressure Phase Transformations, A Handbook*, Philadelphia: Gordon & Breach, 1992, vol. 2, p. 448.