

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СОСТАВ ВОДОРОДНОГО ГИДРАТА C1

Ефимченко В.С.*, Кузовников М.А., Сахаров М.К., Ткач М.⁽¹⁾

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

⁽¹⁾ Институт физической химии ПАН, ул. Капшака 44/52, 01-224 Варшава, Польша

*Факс: +7 (496) 524 9701

E-mail: efimchen@issp.ac.ru

Введение

В 1993 году при исследовании системы H_2O-H_2 в интервале давлений от 7.5 до 300 кбар были обнаружены два кристаллических гидрата водорода [1]. Это были ромбоэдрическая фаза C1, устойчивая при давлениях до 25.5 кбар, и кубическая C2, устойчивая при более высоких давлениях. Фаза C1 была изучена методом рентгеновской дифракции при давлении 21 кбар и температуре 22°C. Было показано, что структура водной подрешетки фазы C1 схожа с ромбоэдрической структурой льда II высокого давления, в свободные полости которого внедрены молекулы водорода. Основываясь на результатах рамановских исследований, авторы работы [1] предположили, что молярное отношение H_2/H_2O в C1 фазе остается постоянным при давлениях 7.7–25.5 кбар и равно 1/6, что соответствует 1.8 вес.% H_2 . Позже, в 1999 году, в системе H_2O-H_2 был обнаружен кубический клатратный гидрат sII [2], устойчивый при давлениях 1.0–3.6 кбар. Была изучена кристаллическая структура этого гидрата [3], а также границы его устойчивости по составу [3,4], давлению и температуре [5].

В работе [5] переход sII→C1 был исследован волюмометрическим методом, и состав фазы C1 по водороду был оценен в предположении, что, как и в случае системы He- H_2O [6], растворение молекулярного водорода не изменяет объем льда II.

Фазовые отношения в системе H_2O-H_2 представляют существенный интерес, в первую очередь, для планетарной астрономии, поскольку вода и водород являются основными строительными материалами для многих планет. Цель наших нынешних исследований состояла в синтезе фазы C1, изучении ее кристаллической структуры при атмосферном давлении, определении её состава по водороду и определении объемного эффекта растворения водорода.

Результаты и обсуждение

Образец C1 фазы весом несколько десятков миллиграммов был синтезирован из жидкости

при давлении водорода 18 кбар и комнатной температуре и закален под давлением до температуры жидкого азота. Методом термодесорбции в вакууме было показано, что полученный образец содержал 1.0 вес.% H_2 (кривая a на Рис. 1).

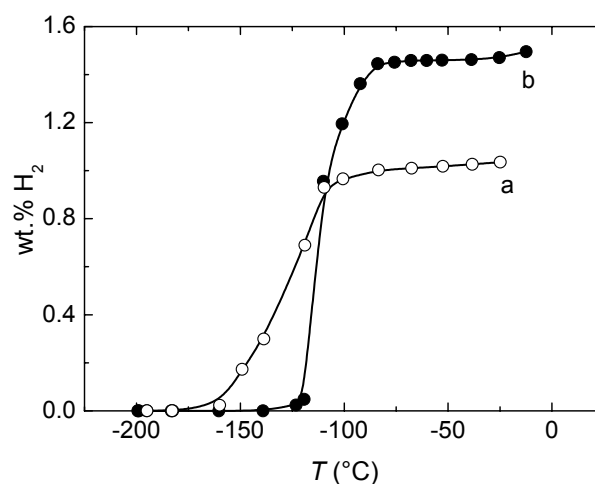


Рис. 1. Выделение водорода из закаленных образцов H_2O-H_2 при нагреве в вакууме со скоростью 25°C/мин. Образцы были получены из жидкости под давлением водорода 18–20 кбар и закалены до температуры жидкого азота после одного (a) и пяти (b) циклов охлаждения-нагрев через линии кристаллизации и плавления льда VI.

Фазовый состав и структура водных решеток фаз в закаленном образце H_2O-H_2 были изучены методом рентгеновской дифракции при атмосферном давлении и температуре -193°C. Как видно из дифрактограммы на Рис. 2, образец состоял из фазы C1, фазы высокого давления лед VI и небольшого количества фазы низкого давления лед Ih, осевшего на поверхность образца при его загрузке в рентгеновский криостат.

Закаленная фаза C1 при атмосферном давлении имела структуру льда II с параметрами ромбоэдрической ячейки $a = 7.8 \text{ \AA}$ и $\alpha = 113.2^\circ$, близкими к параметрам льда II без водорода [7]. Молярный объем фазы C1 при температуре -193°C и атмосферном давлении был равен 15.34 см³, что также близко к значению 15.32 см³ для льда II без

водорода при приблизительно таких же условиях ($P = 1$ атм., $T = -175^\circ\text{C}$). Таким образом, мы получили прямое экспериментальное подтверждение нашего предположения [5] о том, что растворение молекулярного водорода в решетке льда II практически не изменяет её параметров.

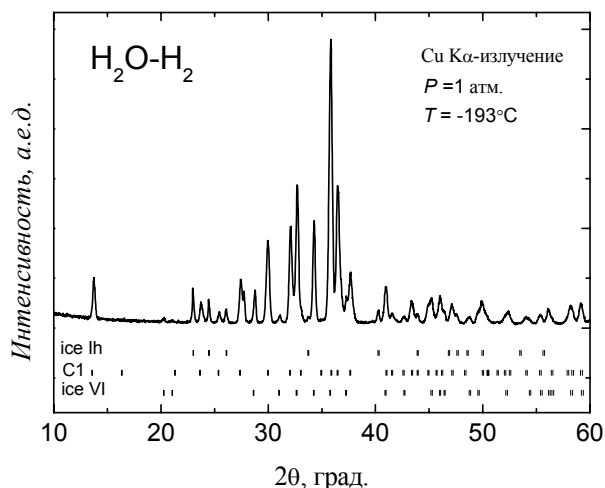


Рис. 2. Рентгенограмма закаленного образца фазы C1, синтезированного при давлении водорода 18 кбар и комнатной температуре.

Согласно рентгеновским данным, закаленный образец содержал примерно равные количества гидрата C1 и льда VI, который в отсутствие водорода был бы устойчивой фазой при наших T - P условиях синтеза фазы C1. Считая, что во льде VI, обнаруженном в закаленном образце, не было водорода, мы получаем для C1 фазы содержание водорода около 2 вес.%, что соответствует молярному отношению $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O} \approx 1/6$ в согласии с оценкой [1].

Ранее мы обнаружили [8], что гидрат sII может кристаллизоваться из жидкости только совместно со льдом Ih, устойчивым в отсутствие водорода при T - P условиях синтеза фазы sII. Чтобы проверить, не кристаллизуется ли гидрат C1 совместно со льдом VI, мы исследовали плавление и кристаллизацию фазы C1 в диапазоне давлений водорода до 8 кбар и температур от -17 до $+30^\circ\text{C}$ методом волюмометрии.

Типичные экспериментальные изохоры показаны на Рис. 3. Плавление гидрата C1, предварительно полученного твердофазной реакцией из гидрата sII, сопровождалось скачкообразным повышением давления. Последующее охлаждение полученной жидкости сопровождалось падением давления в системе при температурах, на несколько градусов ниже линии плавления льда VI [9]. Это подтверждает предположение о совместной кристаллизации фазы C1 и льда VI.

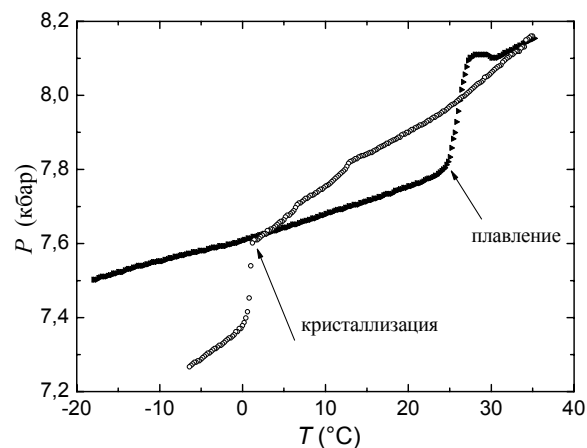


Рис. 3. Изохоры плавления и кристаллизации фазы C1 в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$. Заполненные треугольники соответствуют нагреву, пустые кружки – охлаждению системы.

Выводы

Наши недавние эксперименты показали [10], что циклы нагрев-охлаждение через линию плавления льда Ih в области стабильности гидрата sII поднимают общее содержание гидрата в образце с 18% до 80%. Мы провели 5 циклов нагрева и охлаждения образца воды в интервале температур от 20 до 84°C при давлении водорода 20 кбар. При этом пересекались линии плавления и кристаллизации льда VI, но не плавился образовавшийся гидрат C1. Как видно из рис. 1, циклирование действительно привело к увеличению средней концентрации водорода в образце до 1.5 вес.%, что соответствует содержанию C1 фазы на уровне 80%.

Литература

1. Vos WL, Finger LW et al. Phys. Rev. Lett. 1993;71(19):3150-3153.
2. Dyadin YuA, Larionov EG, Manakov AYU. Zh. Strukt. Khimii 1999;40(5):974-980 {in Russian}.
3. Mao WL, Mao H et al. Science 2002;297(27):2247-2249.
4. Efimchenko VS, Antonov VE et al. High Pressure Research 2006;26(4):439-443.
5. Antonov VE, Efimchenko VS, Tkacz M. J. Phys. Chem. B 2009;113(3):779-785.
6. Londono D, Finney JL, Kuhs WF, J. Chem. Phys. 1992;97(1):547-552.
7. Kamb B. Acta Cryst. 1964;17:1437-1449.
8. Efimchenko VS, Antonov VE et al. J. Phys. Chem. B 2008;112(23):7026-7031.
9. Tonkov EYu. High Pressure Phase Transformations. Philadelphia: Gordon & Breach, 1992. v. 2, p. 448-450.
10. Efimchenko VS, Antonov VE et al. High Pressure Research 2009, in press.