



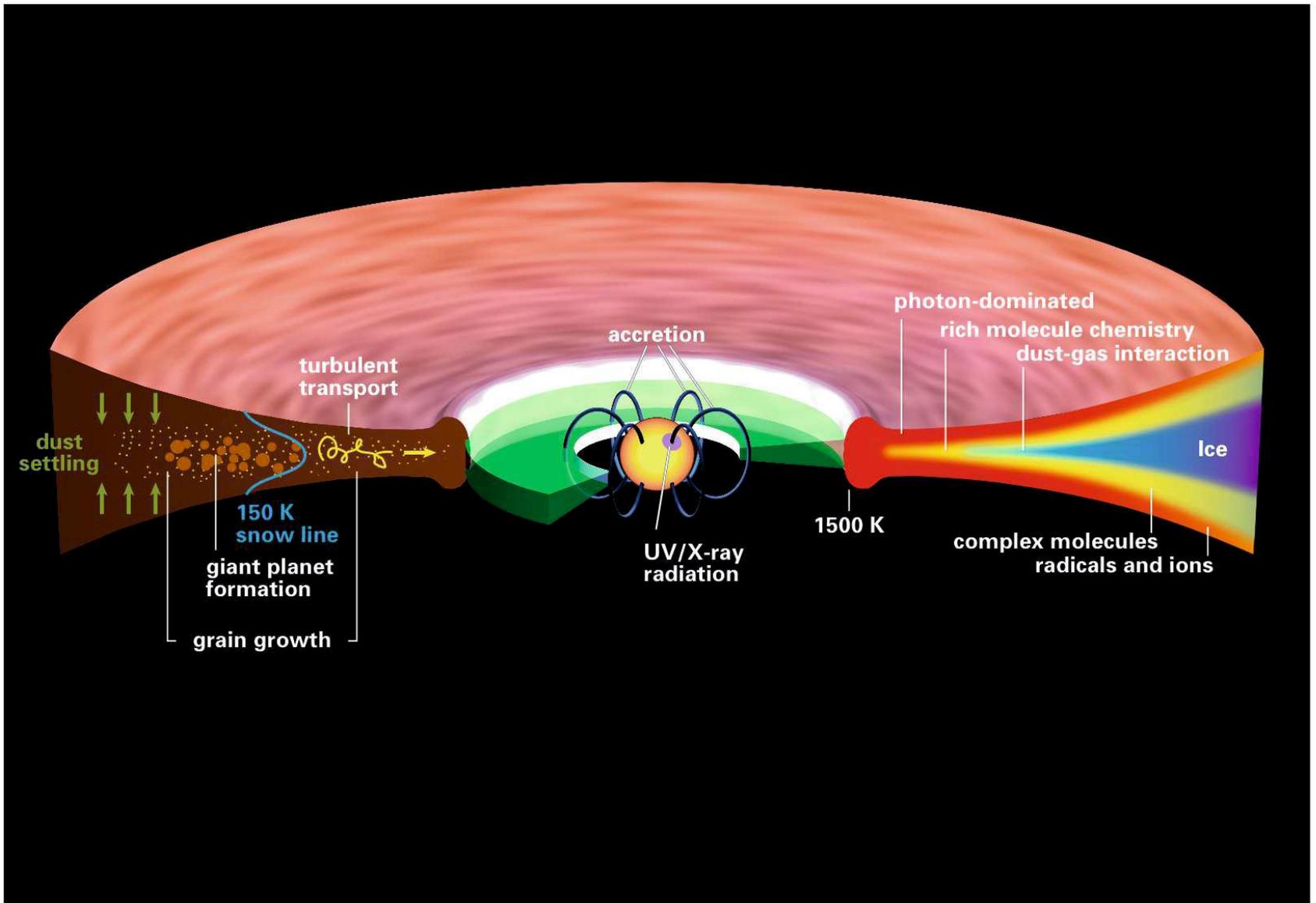
Водород в различных геологических и астрофизических системах

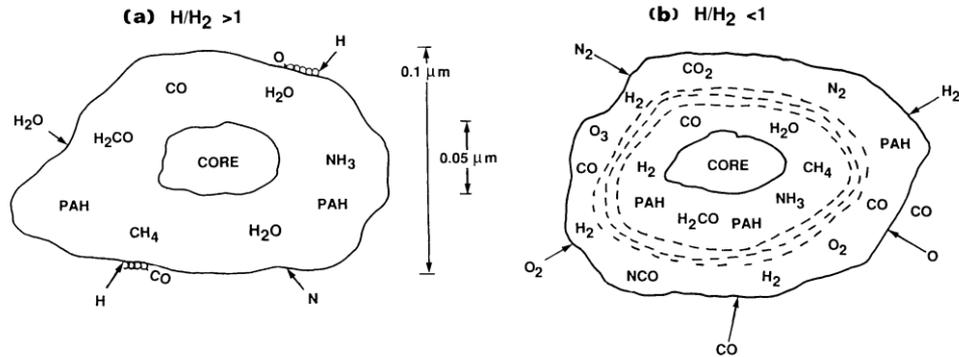
Ефимченко Вадим Сергеевич

Ведущий научный сотрудник ИФТТ РАН, кандидат физико-математических наук,
заведующий Лаборатории физики высоких давлений

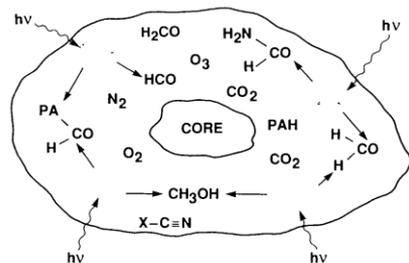
Институт физики твердого тела РАН

efimchen@issp.ac.ru

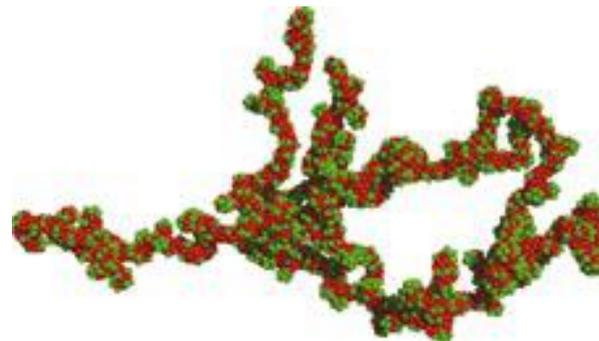




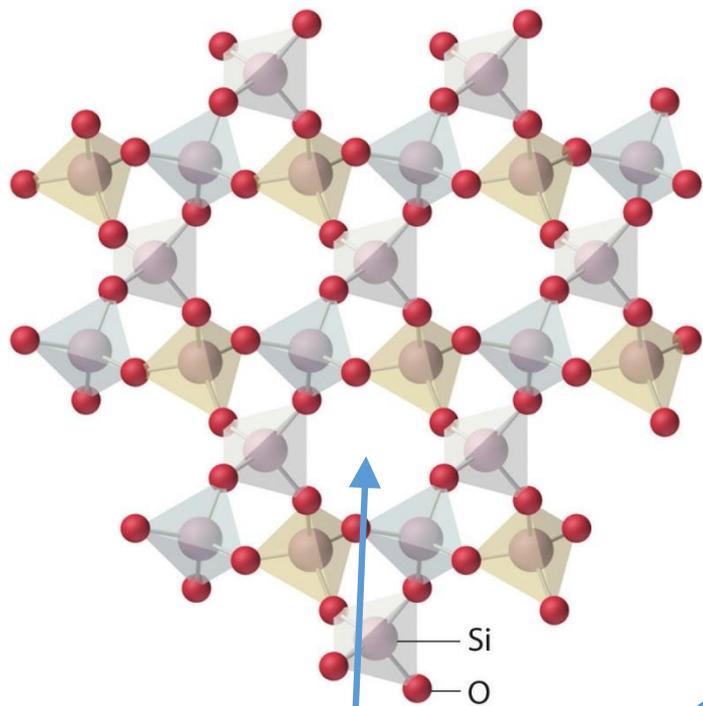
(c) UV IRRADIATION PRODUCES COMPLEX MOLECULAR MANTLES



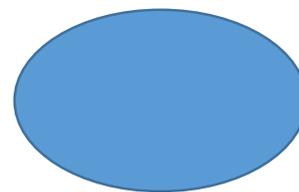
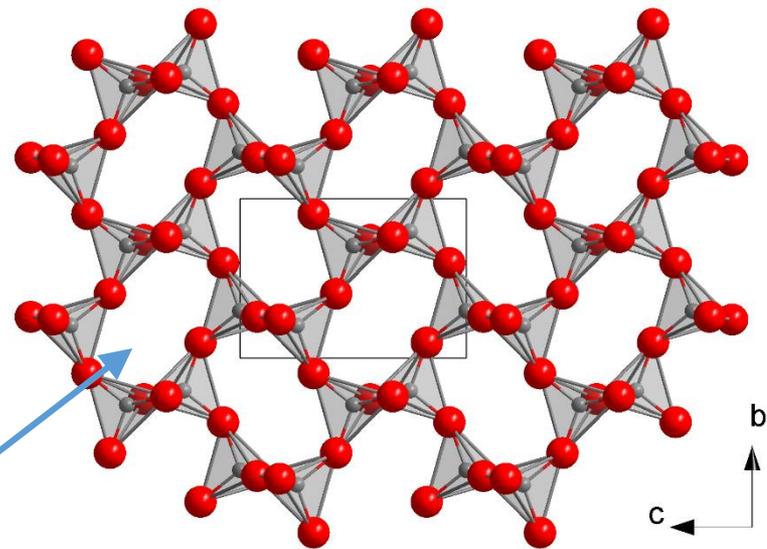
**WITHOUT SOME FORM OF ENERGETIC PROCESSING, MANTLES
WILL BE MADE UP PRIMARILY OF SIMPLE MOLECULES**



- Cl..... Serpentine, saponite, ferrihydrite, magnetite, Ca-Mg carbonate, pyrrhotite
- CM Serpentine, tochilinite, pyrrhotite, amorphous silicate, calcite
- CR Olivine, serpentine, saponite, minor magnetite, FeS, pentlandite, pyrrhotite, calcite
- CO (ALH A77307)..... Amorphous silicate, forsterite, enstatite, Fe, Ni metal, sulfides, Fe-silicates, magnetite
- CO..... Ferrous olivine, amorphous silicate, phyllosilicates, ferric oxide
- CV reduced Ferrous olivine, low-Ca pyroxene, low-Ni metal, FeS
- CV oxidized: Bali-like Ferrous olivine, phyllosilicate, fayalite, Ca-Fe pyroxene, pentlandite, magnetite
- CV oxidized: Allende-like Ferrous olivine, Ca-Fe pyroxene, nepheline, pentlandite
- Ungrouped C: Acfer 094..... Amorphous silicate, forsterite, enstatite, pyrrhotite, ferrihydrite, phyllosilicate
- Ungrouped C: Adelaide..... Ferrous olivine, amorphous silicate, enstatite, pentlandite, magnetite



$d \sim 7 \text{ \AA}$



$d_{H_2} = 2.5 \text{ \AA}$

Аморфный силикат + водород = ?

- Определить максимальную растворимость водорода в аморфных силикатах с различным химическим составом и удельной площадью поверхности
- Определить состояние растворенного водорода (молекула или ион)
- Изучить термическую устойчивость полученных растворов при нормальном давлении

Сборка для твердофазных камер высокого давления

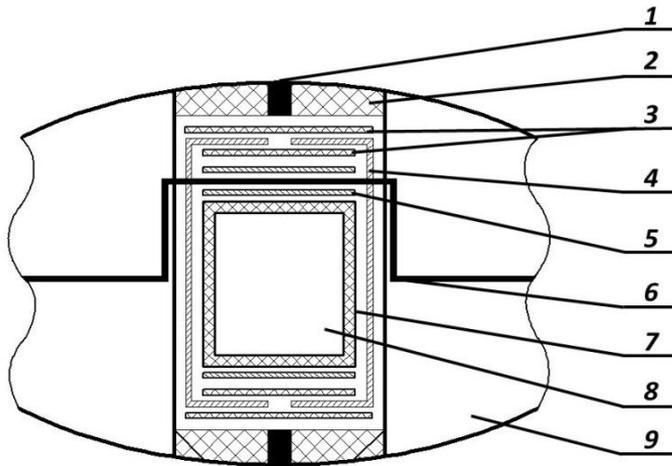
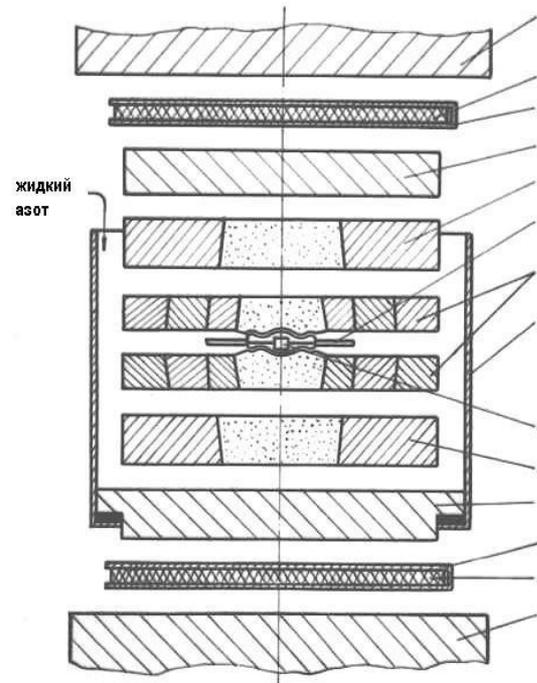
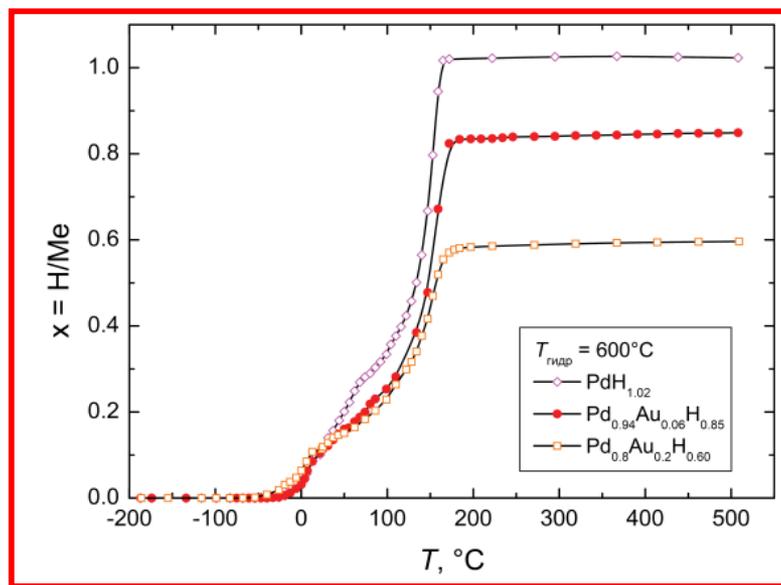
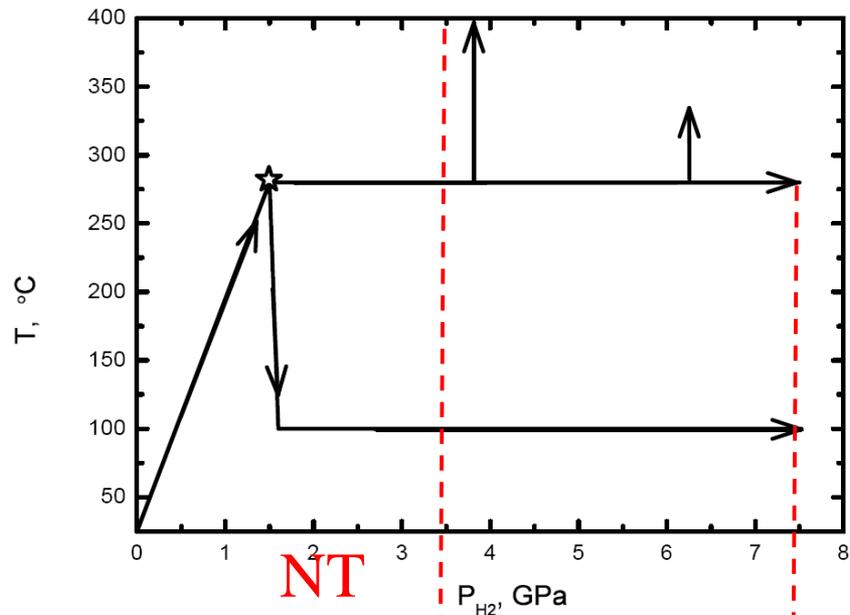


Схема внутреннего устройства камеры высокого давления с нихромовой печкой:
1 – токоввод из нихрома, 2 – тефлоновый диск, 3 – медные прокладки, 4 – нихромовый нагреватель, 5 – катлинитовый диск, 6 – термopара, 7 – тефлоновая ампула, 8 – рабочее пространство, 9 – катлинитовый контейнер

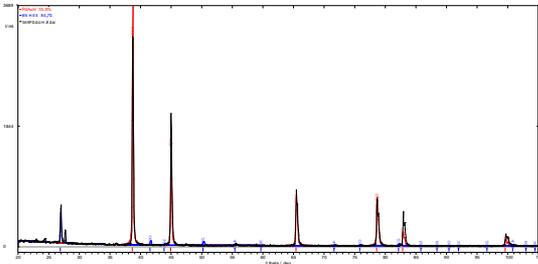


1 – опорные плиты гидравлического пресса ДО 137А усилием 500 тс, 2 - текстолитовый теплоизолятор, 3 – электроввод (два медных диска с перемычкой), 4 – стальная подкладная плита, 5 – корпус ванны для заливки жидкого азота, 6 – твердосплавная подкладная плита, 7 – камера высокого давления типа «Тороид», 8 – керамическая изоляция термopарных проводов, 9 – катлинитовый контейнер с тефлоновой ячейкой для капсуляции дейтерия.

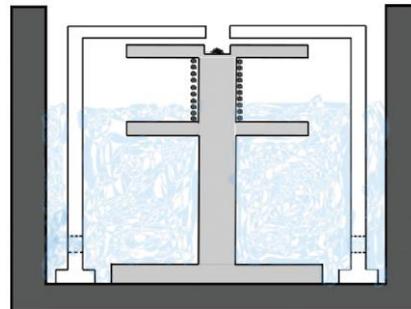
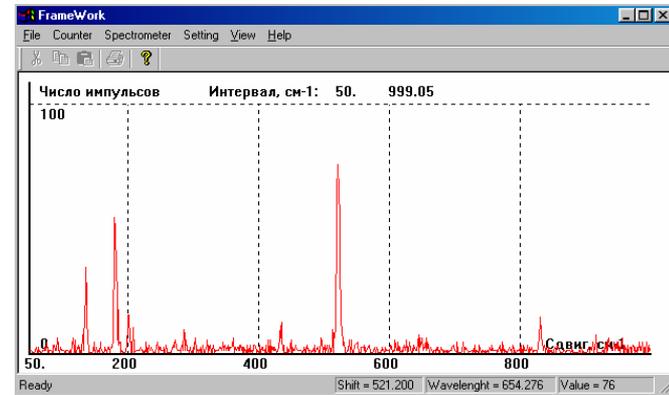
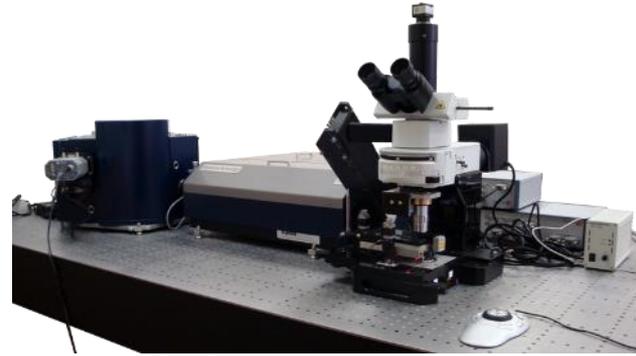
$P=0.6-9$ ГПа (6000-90 000 атм.), $T=25-800$ °C



X-ray diffraction

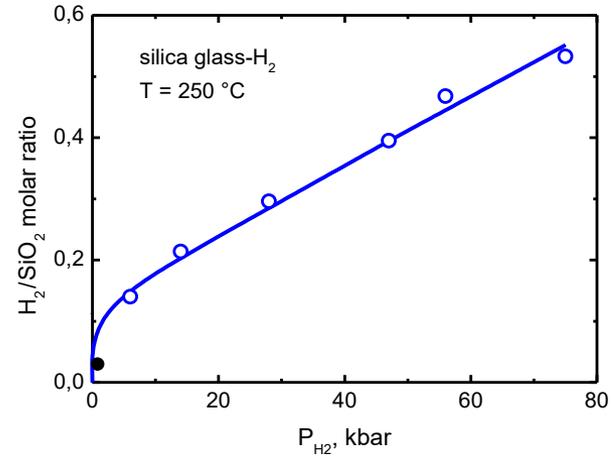
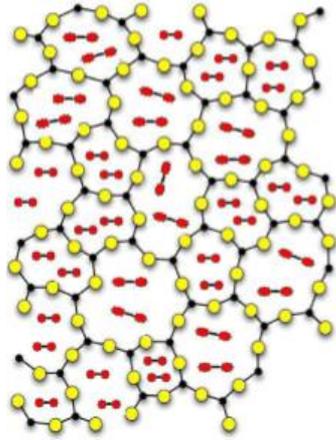


Raman spectroscopy



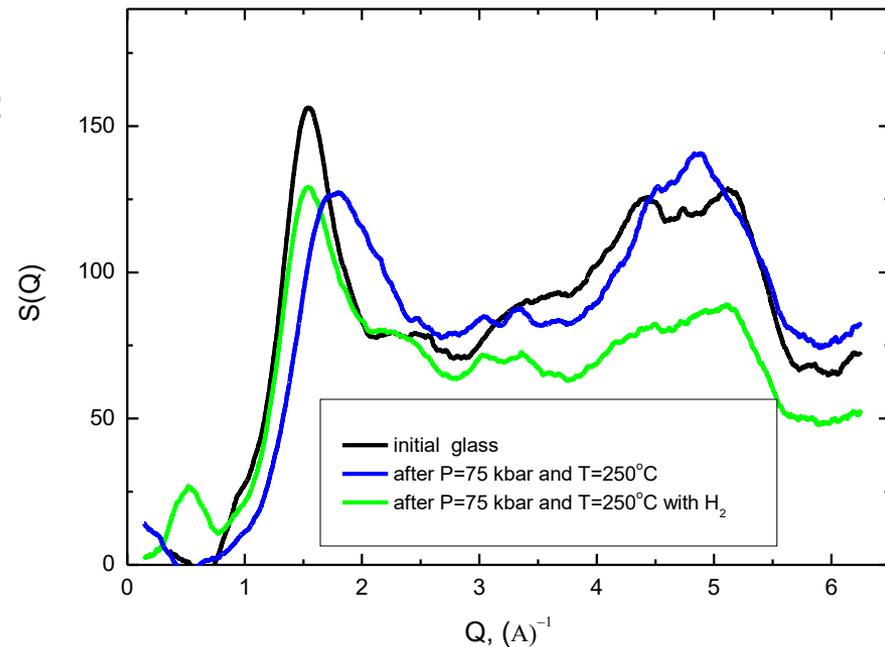
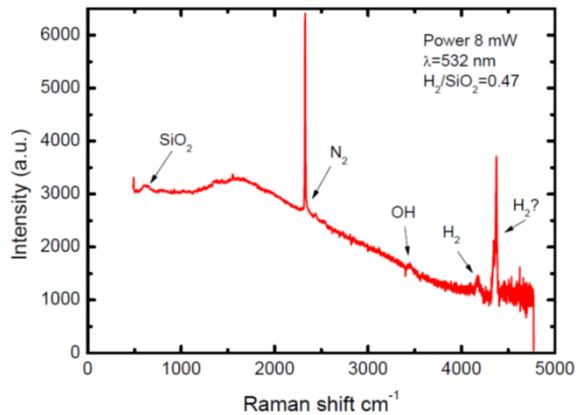
Азотный криостат с регулируемой температурой и холодной загрузкой образцов для измерений оптических спектров К.П. Мелетов ПТЭ № 2 156–158 (2020)

Раствор водорода в аморфном SiO_2 (порошок)



$\text{SiO}_2\text{-}0.53\text{H}_2$ (аморфный кремнезем)

V.S. Efimchenko et al., J. Phys. Chem. B, 117, 422



Раствор водорода в стекле SiO_2 (массивный образец)



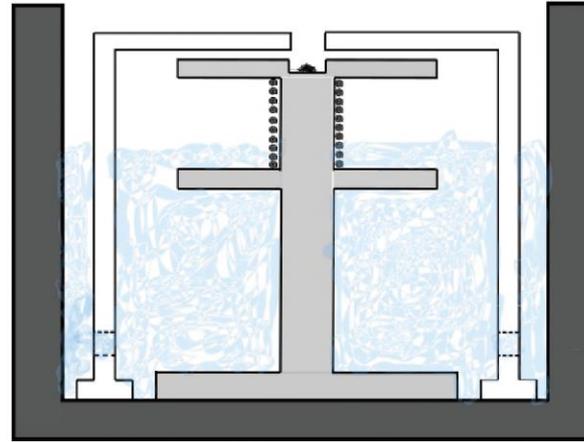
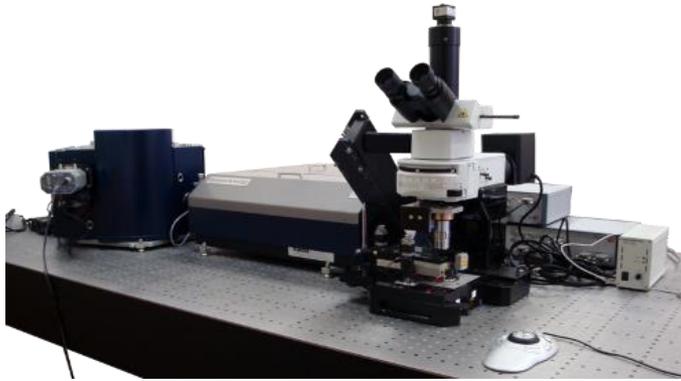
Условия гидрирования: $P=7.5$ ГПа, $T=150-400$ °С

Составы: $\text{SiO}_2-0.7\text{H}_2$

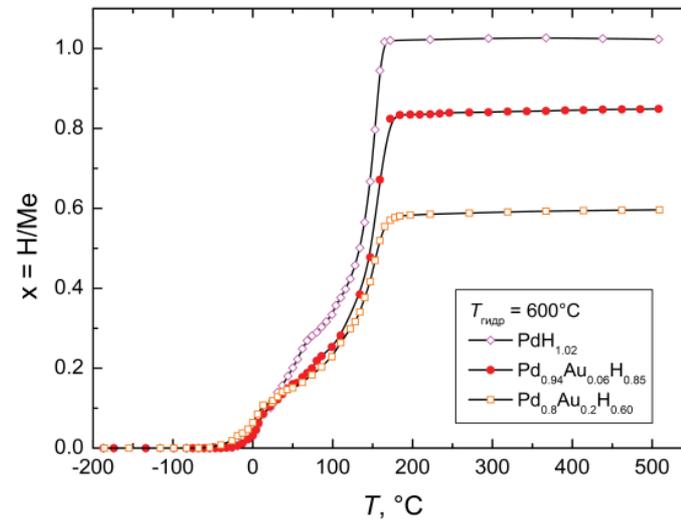
$\text{SiO}_2-0.62\text{H}_2$

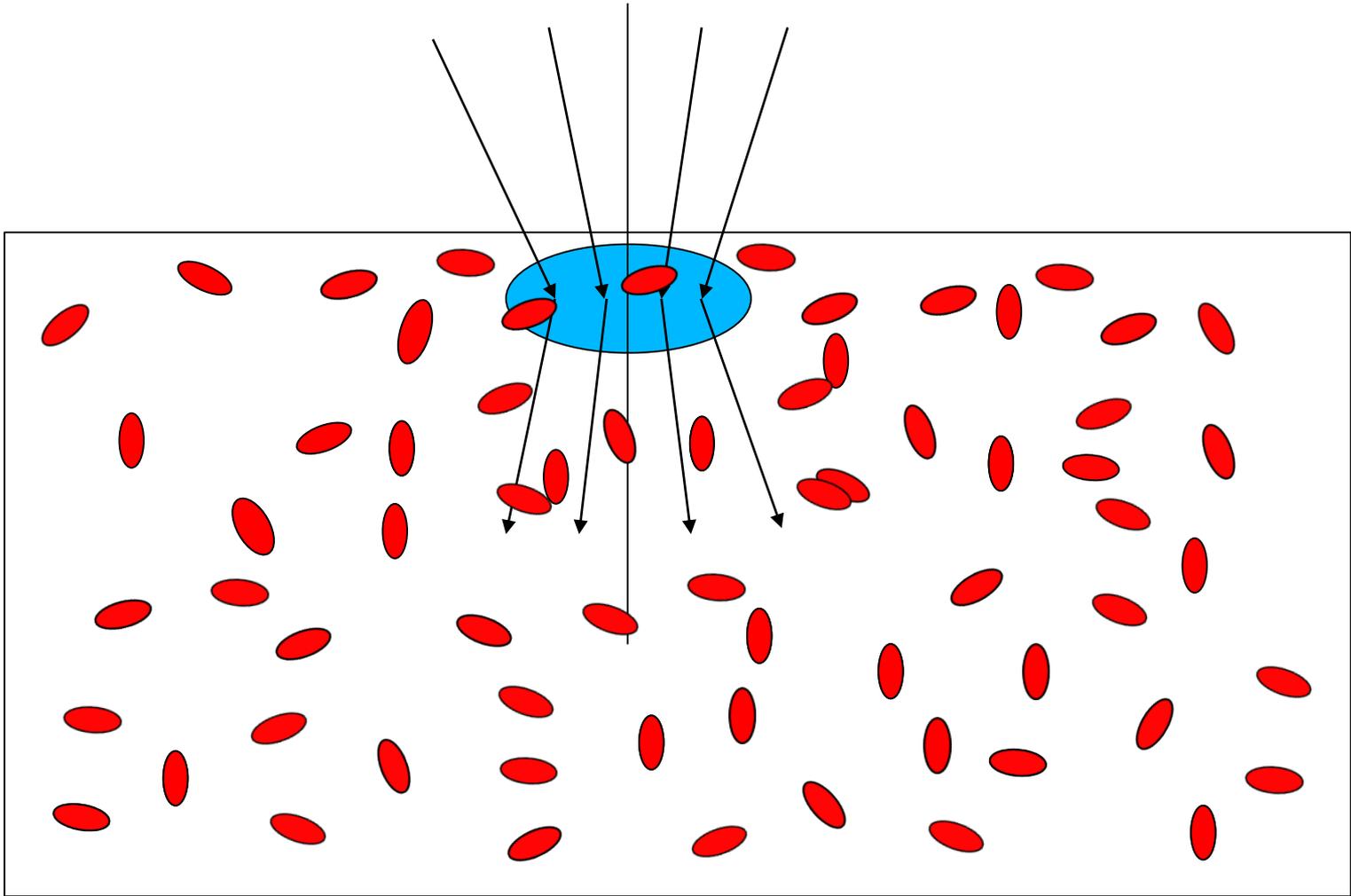
$\text{SiO}_2-0.6\text{H}_2$

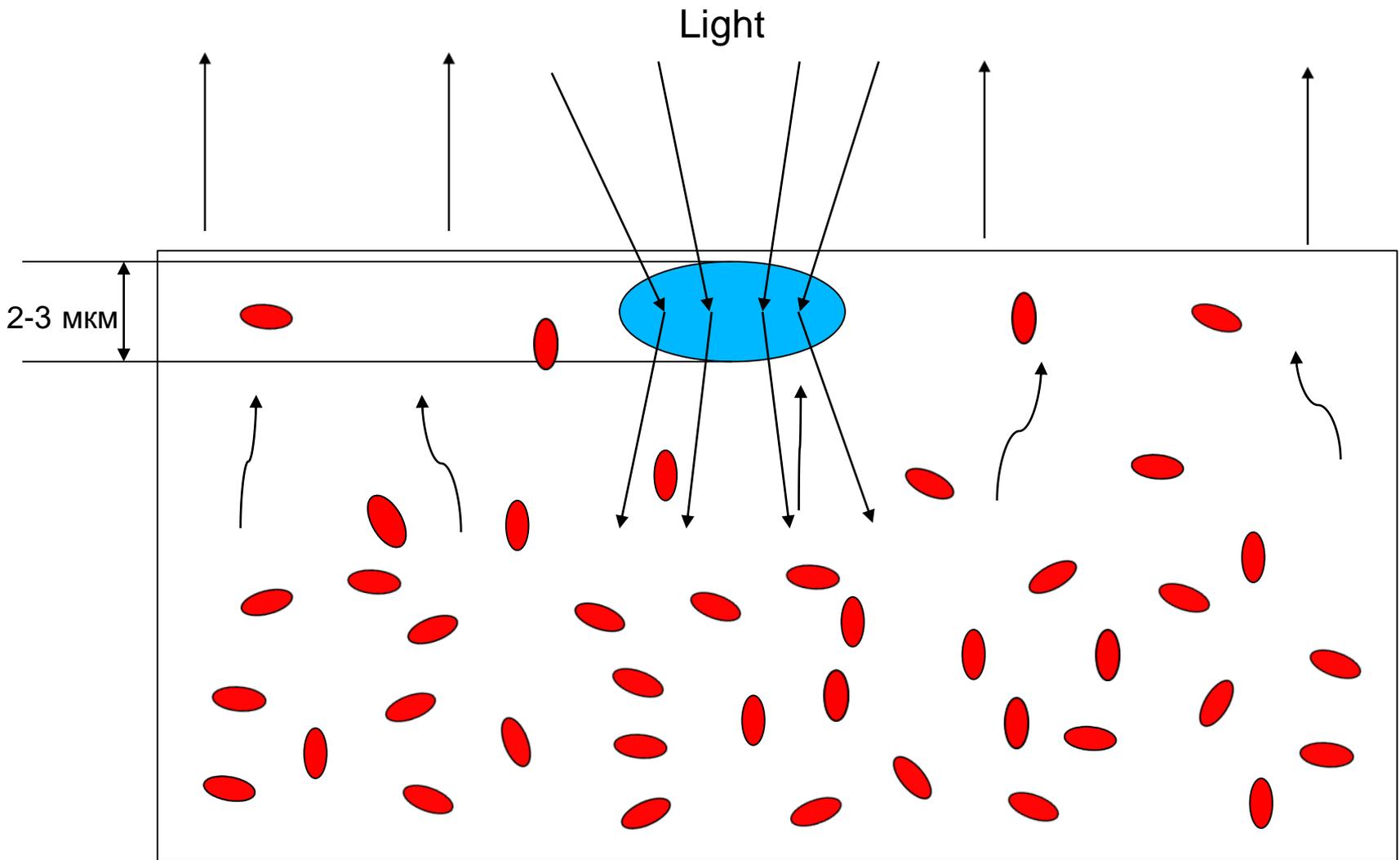
$\text{SiO}_2-0.58\text{H}_2$

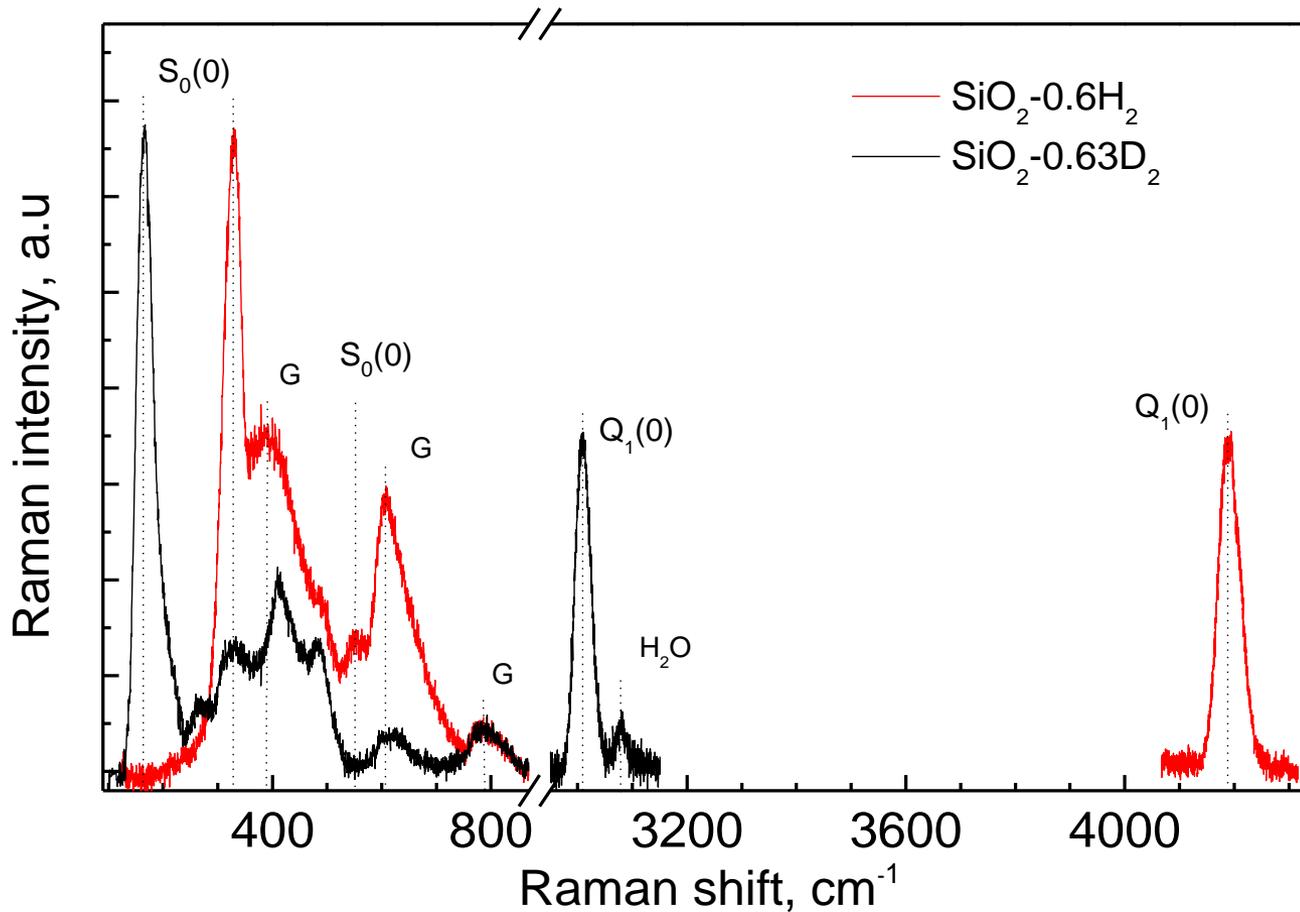


Азотный криостат с регулируемой температурой и холодной загрузкой образцов для измерений оптических спектров
 К.П. Мелетов ПТЭ № 2 156–158 (2020)

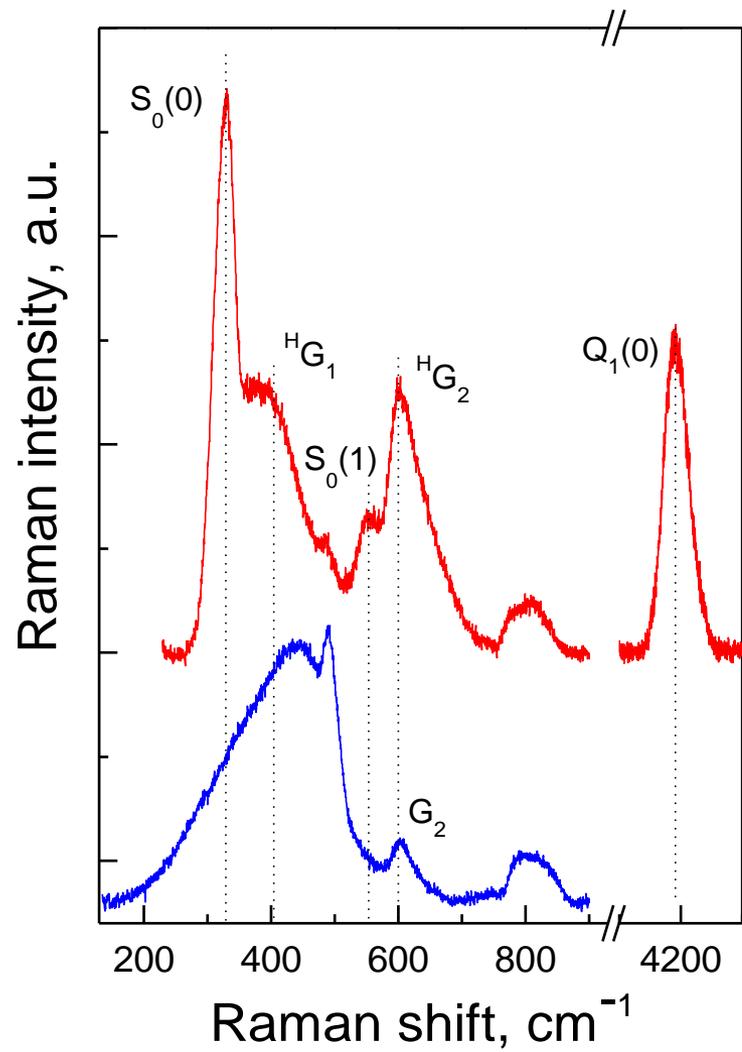
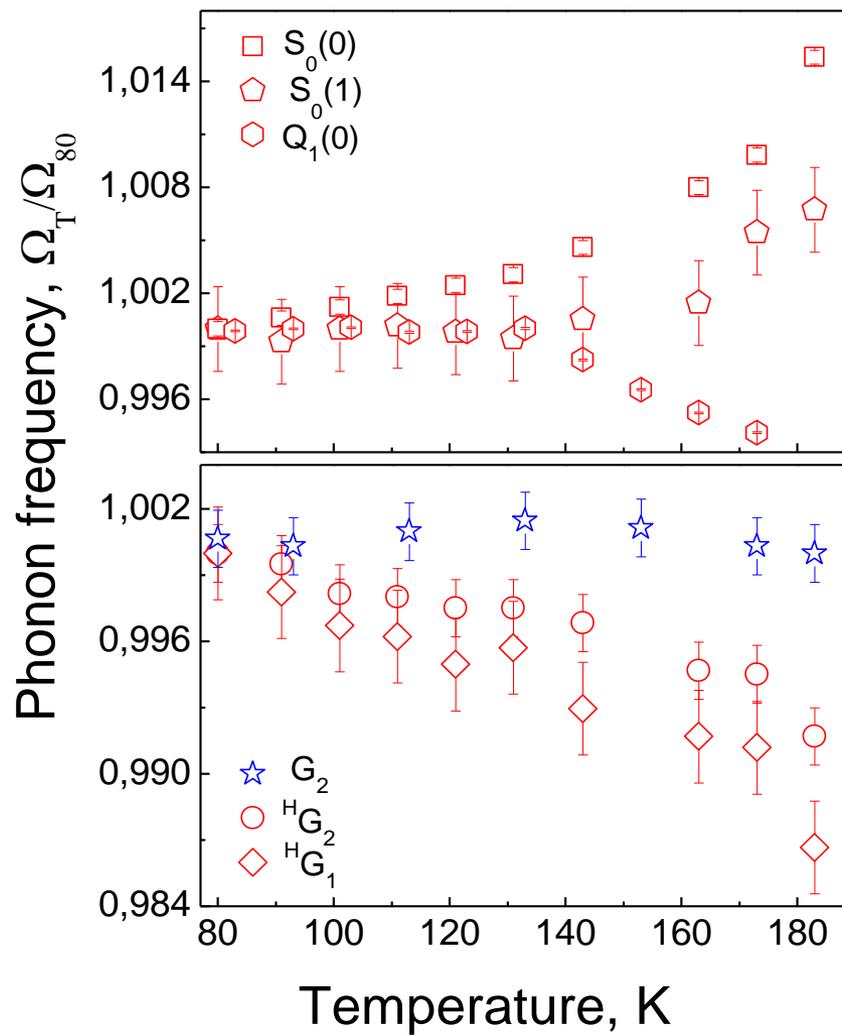




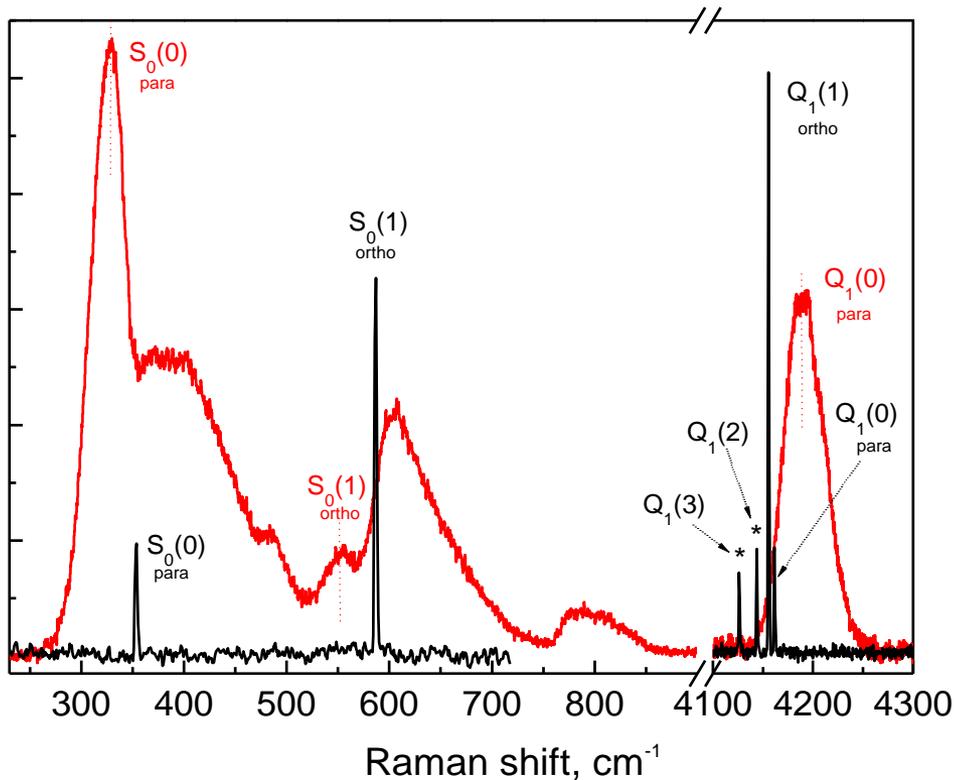




Замена водорода на дейтерий приводит к изотопическому сдвигу вибронной моды, частота которой уменьшается от 4190 см^{-1} в $\text{SiO}_2\text{-}0.6\text{H}_2$ до 3016 см^{-1} в $\text{SiO}_2\text{-}0.63\text{D}_2$, при этом отношение частот составляет ~ 1.39 . Эта величина несколько меньше классического значения изотопического сдвига для водорода в гармоническом приближении, равного $(M^H/M^D)^{-0.5}=1.41$. Что касается ротационных мод, то частота $S_0(0)$ моды в дейтериде уменьшается от $\sim 328\text{ см}^{-1}$ до $\sim 165\text{ см}^{-1}$, а отношение этих частот ~ 1.99 очень близко к теоретическому значению в гармоническом приближении, равному отношению моментов инерции молекул дейтерия и водорода $I^D/I^H=2$.



Raman intensity, a.u



Энергия ротационных фоновых мод определяется формулой:

$$E = B_0 \cdot J \cdot (J + 1)$$

где $B_0 = h / (8\pi^2 I c)$ – ротационная константа, $J = 0, 1, 2, \dots$ – ротационное квантовое число, $I = \mu R^2$ – момент инерции двухатомной молекулы (μ – приведенная масса, R – расстояние между ядрами атомов), h – постоянная Планка, c – скорость света.

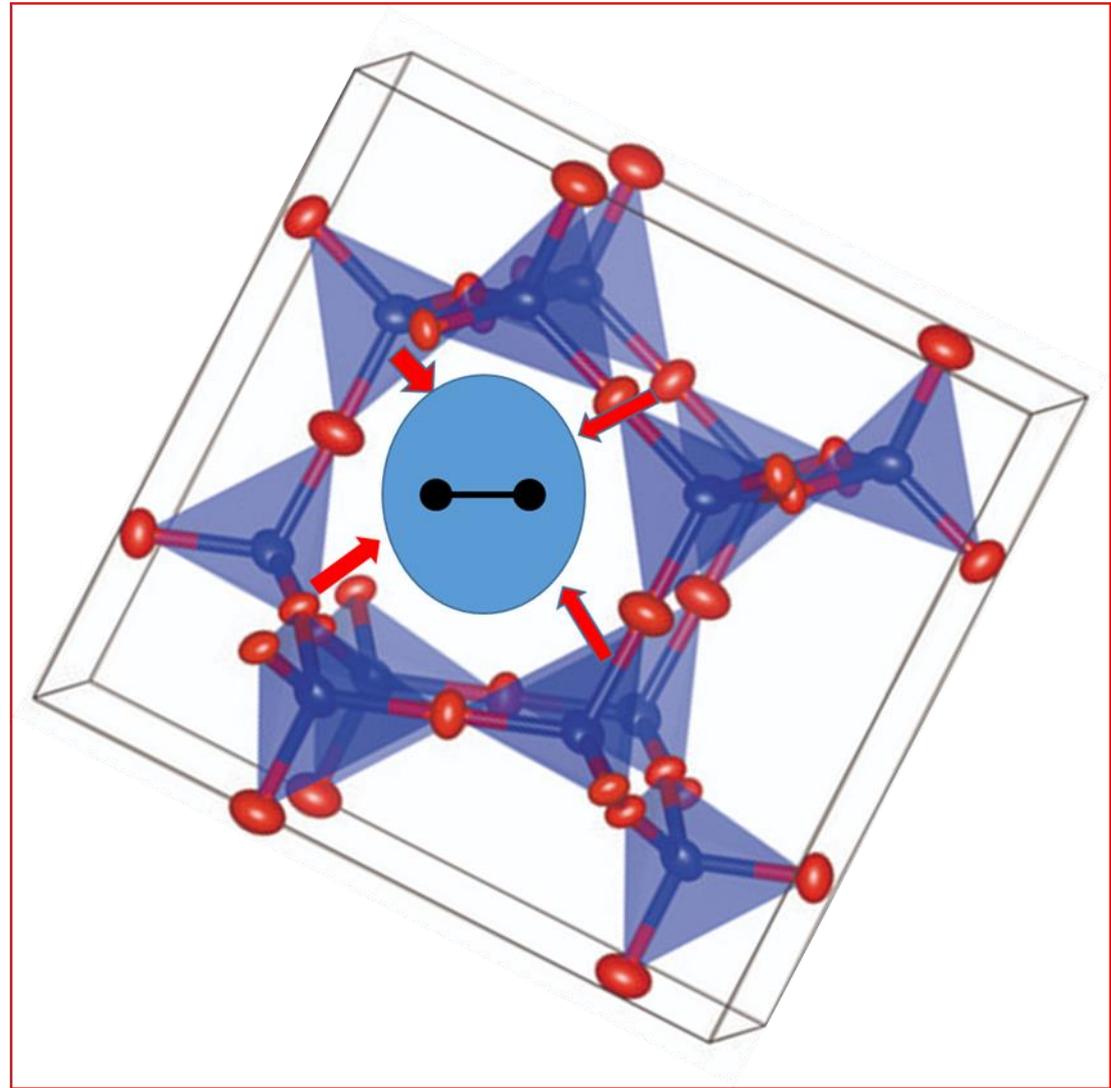
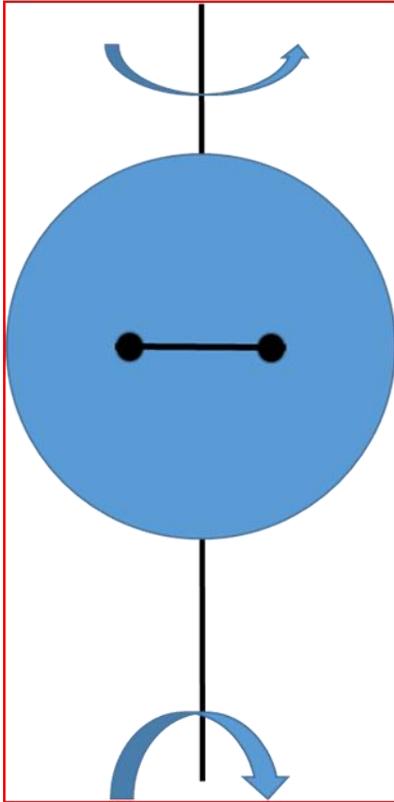
Энергия вибронных колебаний определяется формулой:

$$E = (n + 1/2) \cdot h\nu$$

где $\nu = (1/2\pi) \cdot (\kappa/\mu)^{1/2}$, n – колебательное квантовое число, κ – силовая константа, μ – приведенная масса.

Поведение фоновых мод водорода при высоком давлении связано с укорочением Н-Н связи, которая приводит к увеличению упругой константы и частоты вибронной моды $\nu = (1/2\pi) \cdot (\kappa/\mu)^{1/2}$. С укорочением Н-Н связи уменьшается и момент инерции молекулы водорода, а константа $B_0 = h / (8\pi^2 I c)$ и частота ротационной моды увеличиваются.

H₂ molecule in the silica glass network



Raman study of hydrogen-saturated silica glass

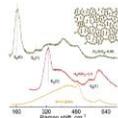
K.P. Meletov^{*}, V.S. Efmchenko

Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russia

HIGHLIGHTS

- Raman spectra of saturated H₂ solution in silica were measured for the first time.
- The rotational mode frequency decreases with the amount of dissolved H₂.
- The vibration mode frequency increases with the amount of dissolved H₂.
- The H₂/D₂ isotopic effect agrees quantitatively with theory of diatomic molecule.
- The intensity of hydrogen phonon bands exponentially decreases with annealing time.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

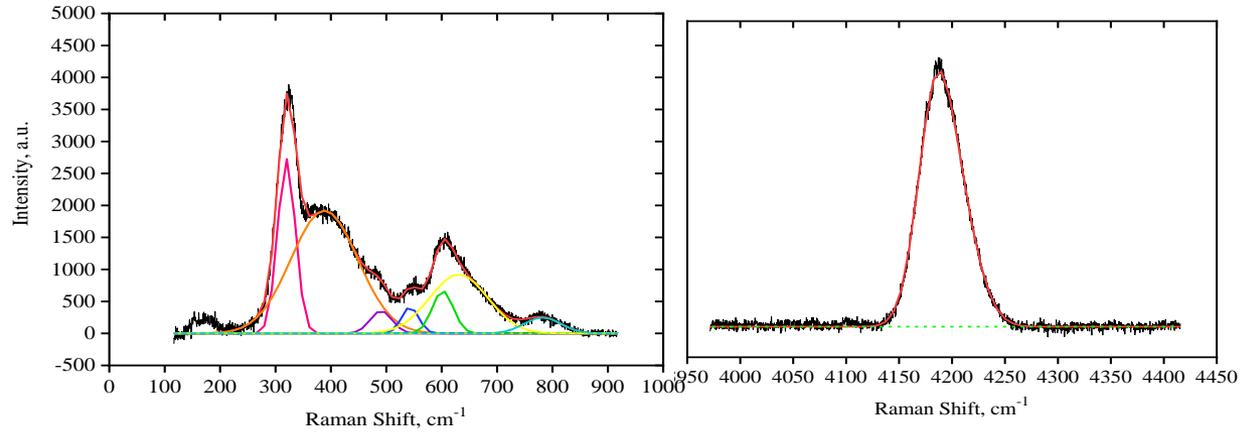
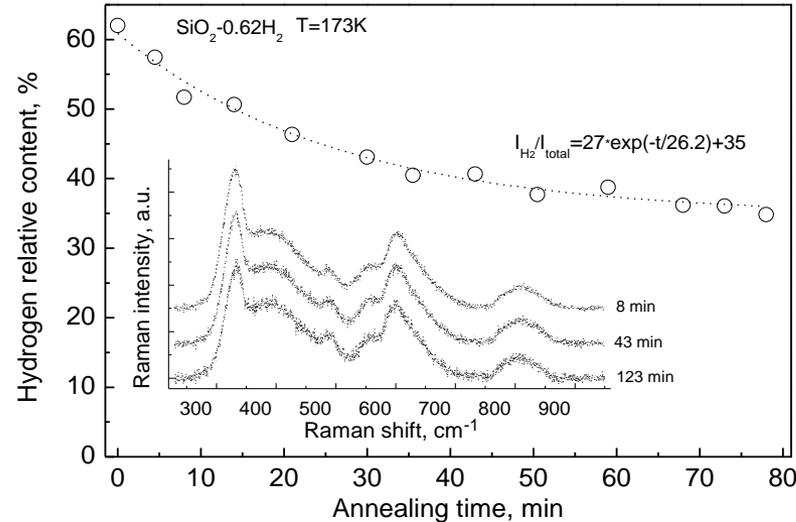
Article history:
Received 17 February 2021
Received in revised form 15 April 2021
Accepted 22 April 2021
Available online 20 May 2021

Keywords:
Hydrogen
Silica glass
Solid solutions of hydrogen
High pressure
Raman spectroscopy

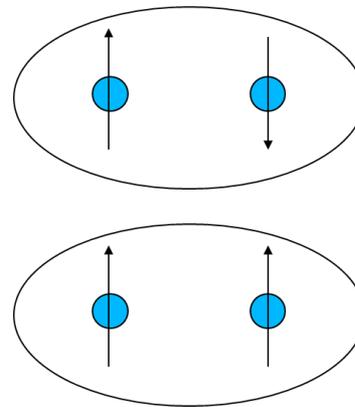
ABSTRACT

The Raman spectra of saturated solid solutions of hydrogen and deuterium in silica glass, SiO₂-0.6H₂ and SiO₂-0.63D₂, have been measured for the first time at liquid nitrogen temperature. The comparative analysis of H₂ phonon modes in solid solution of hydrogen in silica glass and those of hydrogen gas shows a decrease in the frequency of rotational modes contrary to an increase in the H-H stretching vibration mode frequency. Hydrogen rotational modes, overlapped with the phonon modes of silica glass, strengthen at an elevated temperature, while the phonon modes of silica glass soften. The isotopic substitution of hydrogen by deuterium leads to a decrease in the stretching vibration mode frequency proportionally to the square root of D₂/H₂ mass ratio, whereas rotational mode frequencies decrease as a ratio of D₂ to H₂ inertia moments. The intensity of H₂ phonon modes gradually decreases upon the heating of hydrogen-saturated silica glass along with the evolving of dissolved hydrogen.

© 2021 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.



Спектр комбинационного рассеяния света гидрированного стекла SiO₂-0.7H₂. Температура съёмки T=77 К.



Параводород

328 cm⁻¹

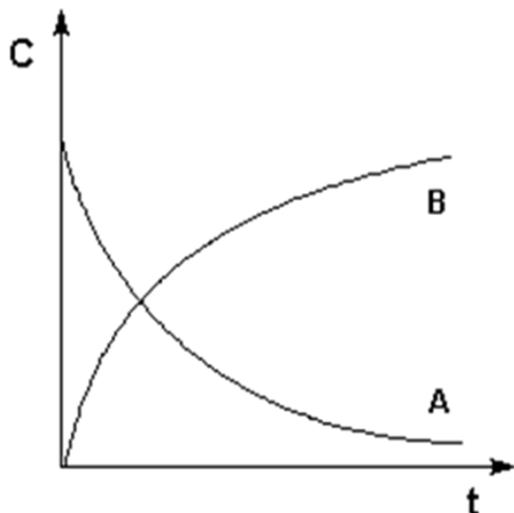
Ортоводород

549 cm⁻¹

$$H_2 / (H_2 + SiO_2) \sim S_{rot1} / S_{total}$$

$$C_t/C_0 = \exp(-t/\tau)$$

Где C_t и C_0 – концентрация вещества в данный и исходные моменты времени; t и τ - данный момент времени и время уменьшения состава в 2.7 до некого предельного значения (константа времени).



Константа времени зависит от температуры по уравнению Аррениуса

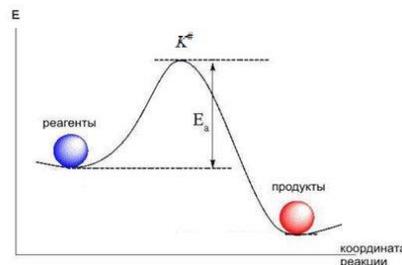
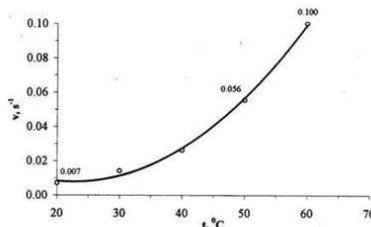
$$\tau = A^* \exp(E_a/k_B T)$$

Уравнение Аррениуса

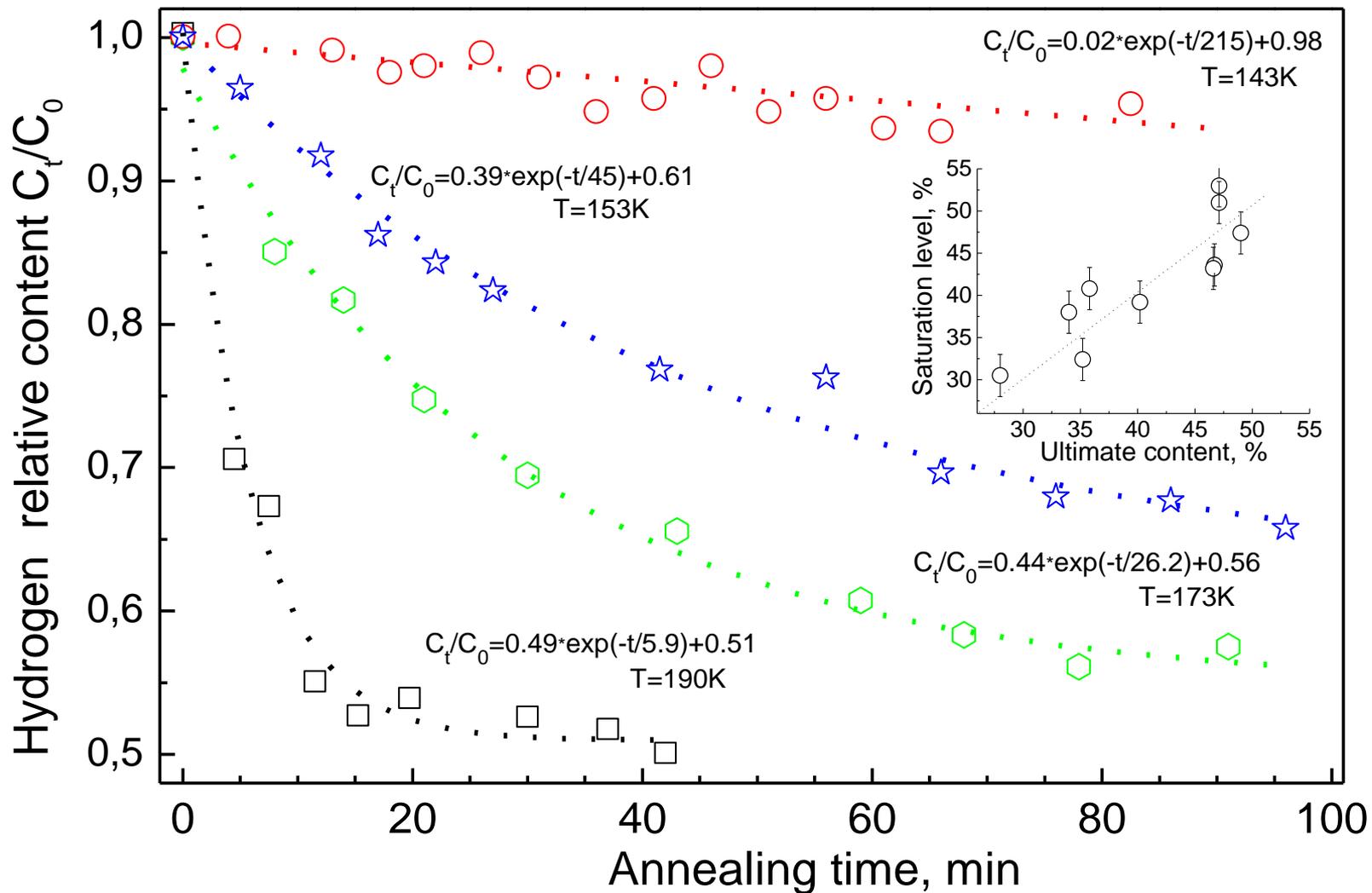
- ▶ Описывает зависимость константы скорости k от температуры (экспоненциальная):

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

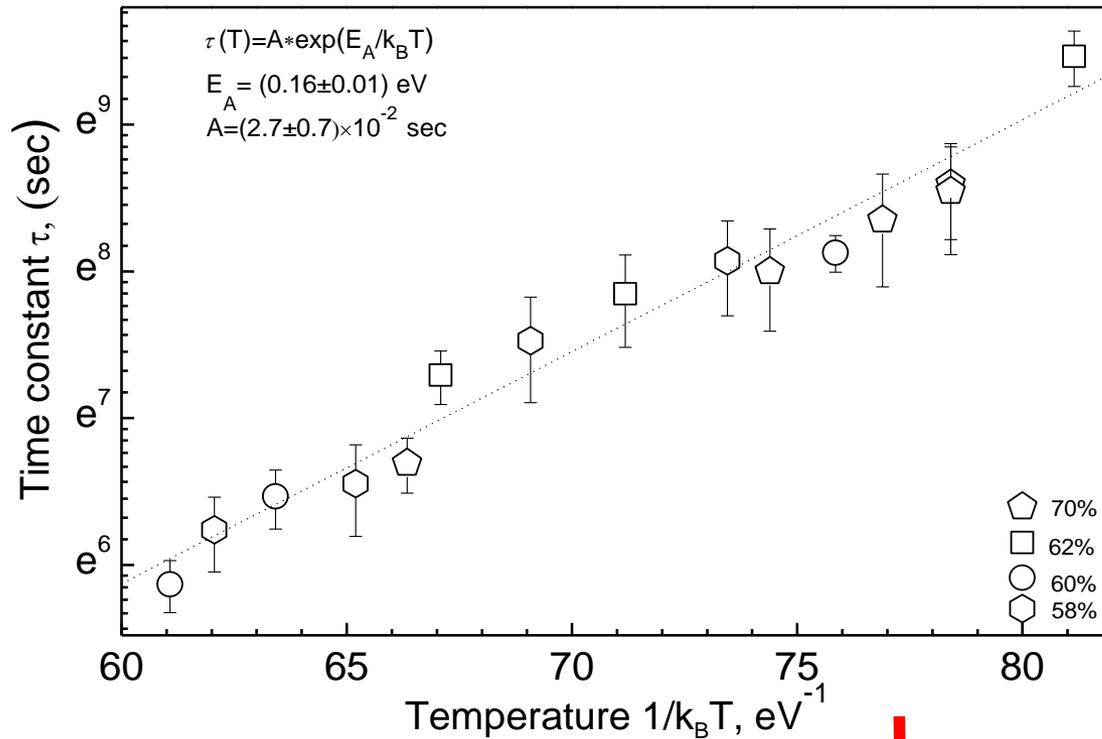
- ▶ **Энергия активации** – энергетический барьер на пути реакции, избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, необходимый для того, чтобы реакция произошла
- ▶ Энергия активации определяется свойствами реагирующих частиц, их энергетическим состоянием



Где E_a – энергия активации распада данного твердого раствора; k_B - постоянная Больцмана ($8.617 \cdot 10^{-5}$) T (K)- температура A (сек) - некая предэкспонента, определяющая за какое время произойдет падение состава в 2.7 данного раствора или соединения при $E_a=0$.



*Кривые десорбции образцов $\text{SiO}_2\text{-XH}_2$, измеренные
методом КРС, при фиксированной температуре.*

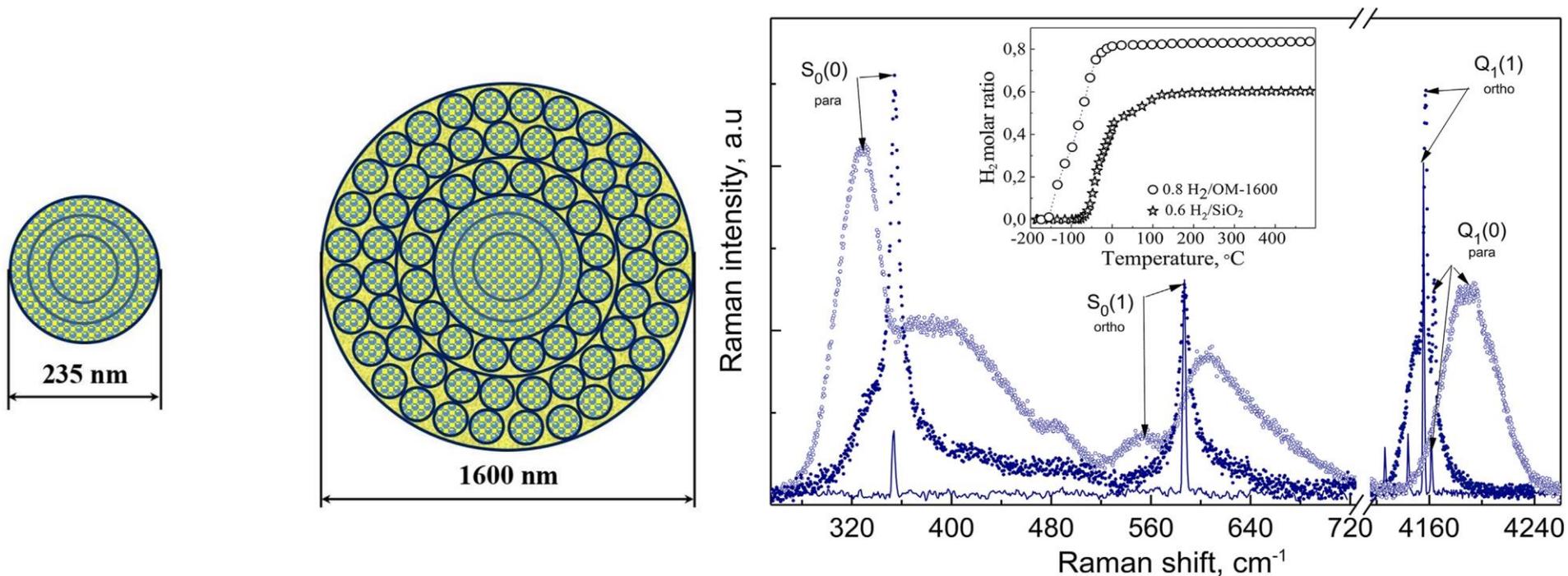


K.P. Meletov, V.S. Efimchenko
 Stability of hydrogenated silica glass
 and desorption kinetics of molecular
 hydrogen
 Chem. Phys. Lett. 793 (2022)
 139477



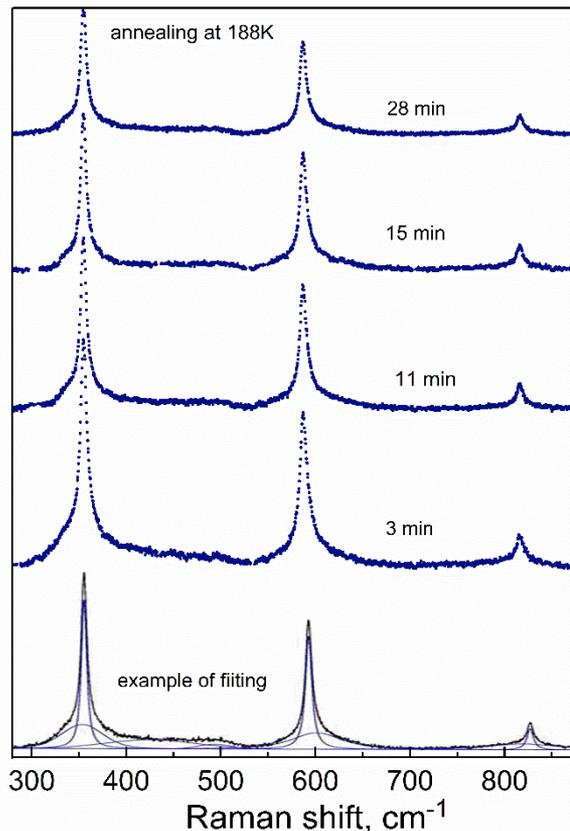
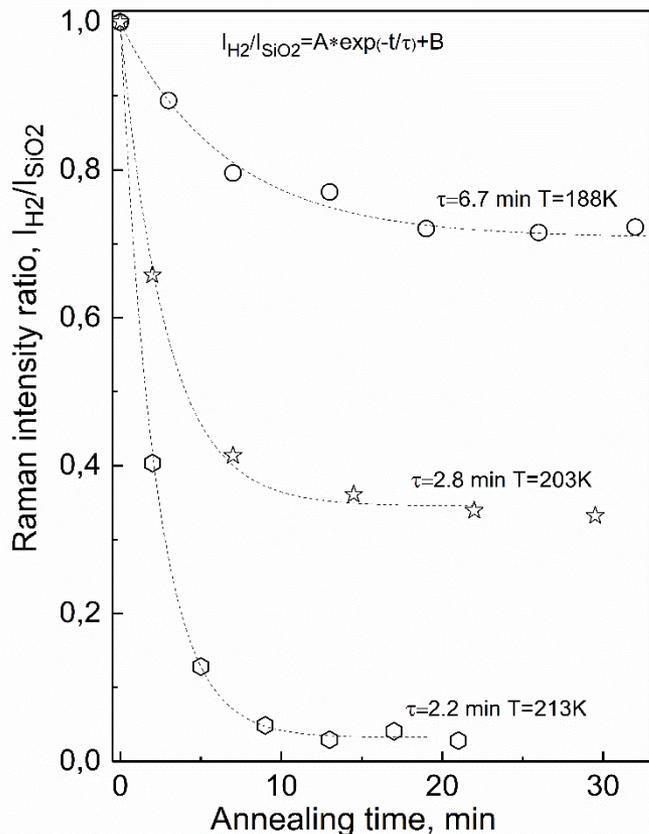
Содержание водорода на поверхности гидрированного кварцевого стекла уменьшается в тысячу раз за 170 лет при температуре жидкого азота и за 1,5 минуты при комнатной температуре.

Раствор водорода в аморфном SiO_2 (наноглобулы с большой удельной поверхностью)



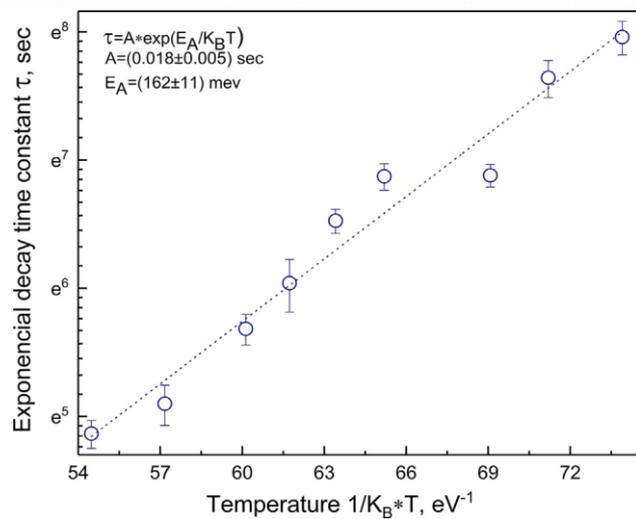
Условия гидрирования: $P=7.5$ ГПа, $T=150-250$ $^{\circ}\text{C}$

Состав: $\text{SiO}_2-0.8\text{H}_2$



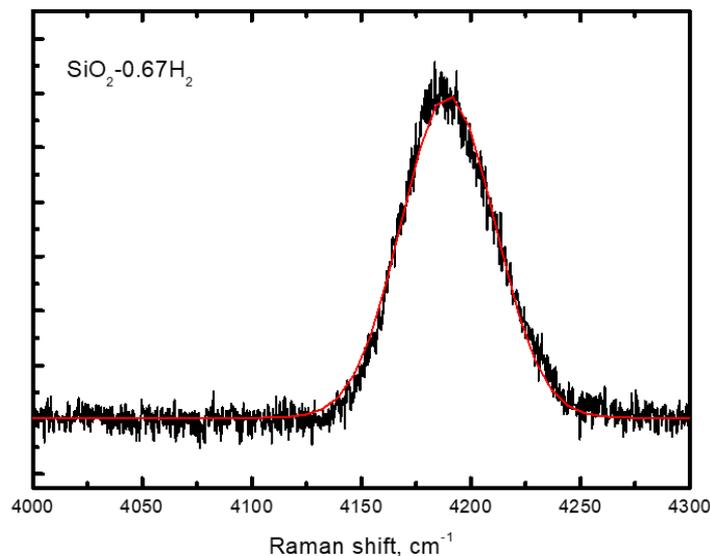
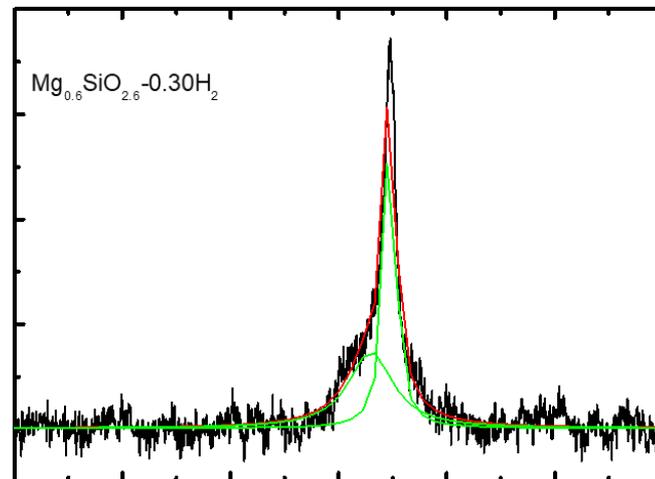
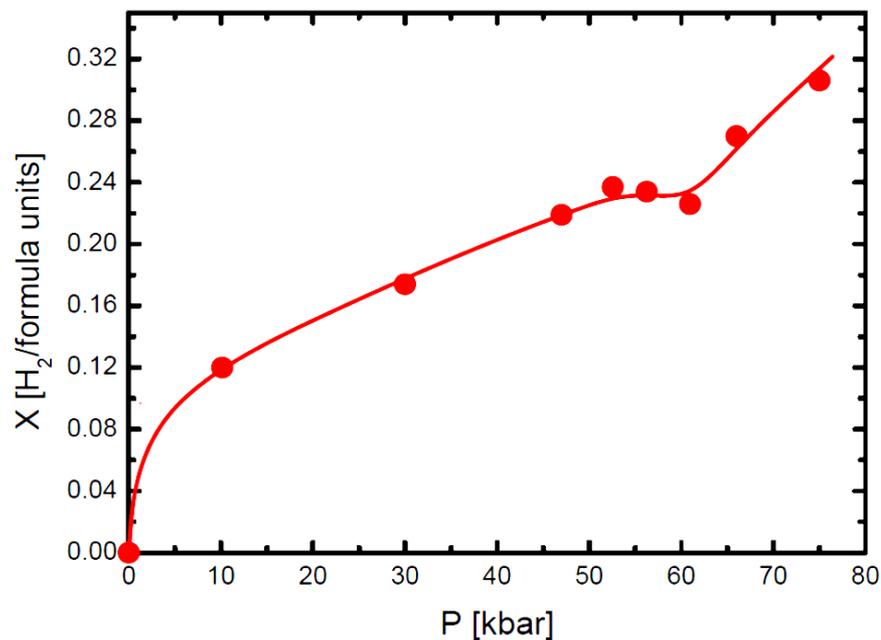
Raman intensity, a.u.

K.P. Meletov, V.S. Efimchenko, M.A. Korotkova, V.M. Masalov, N.S. Sukhinina, G.A. Emel'chenko, Peculiarities of the absorption and desorption of hydrogen by opal matrices, International Journal of Hydrogen Energy, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.12.297>.



Содержание водорода в наноглобулах аморфного SiO_2 уменьшится вдвое примерно за 16 лет при хранении в жидком азоте, а при комнатной температуре это произойдет примерно за 5 с.

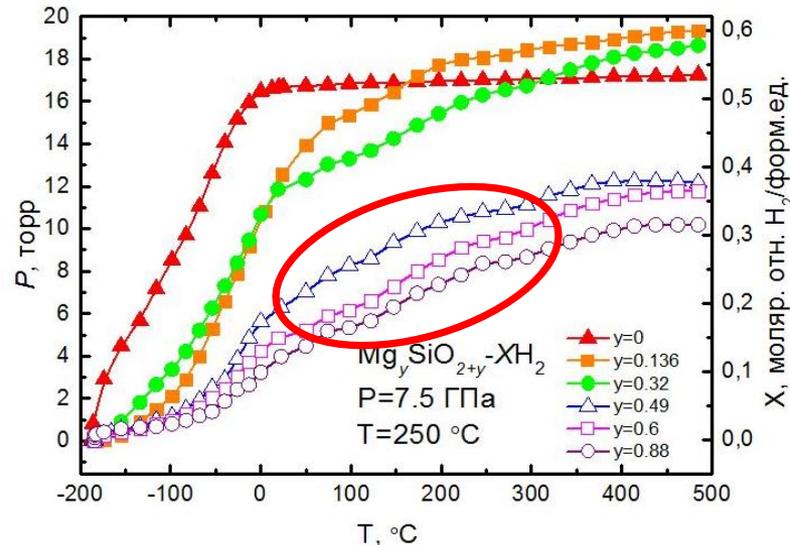
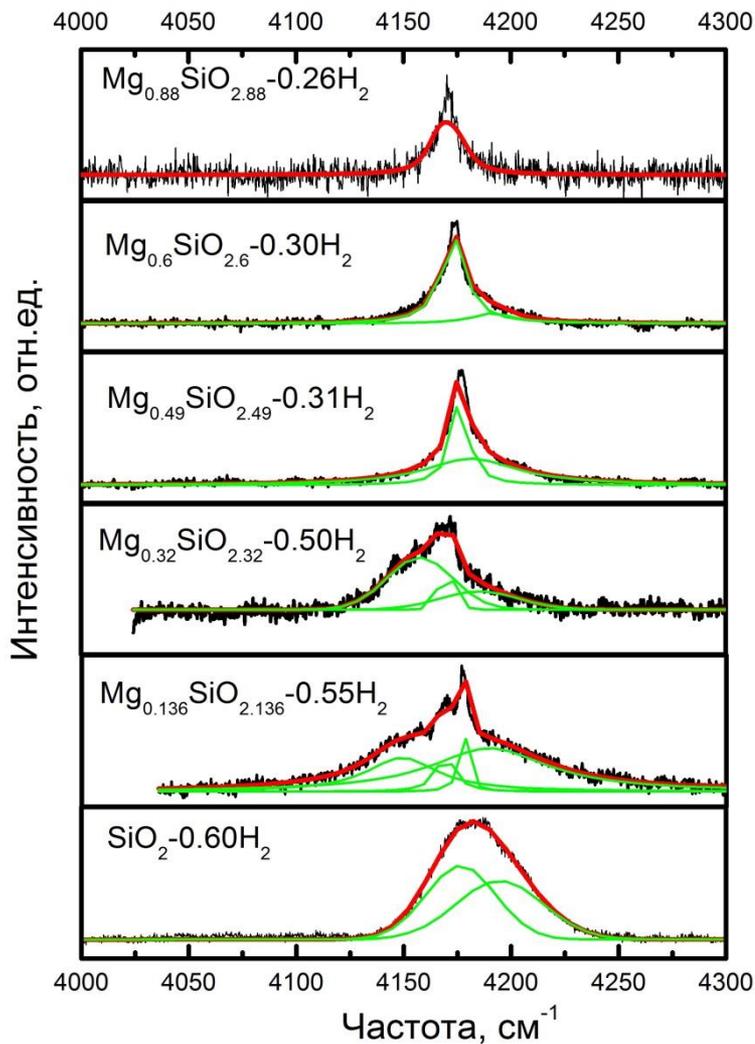
Раствор водорода в аморфном силикате магния (порошок)



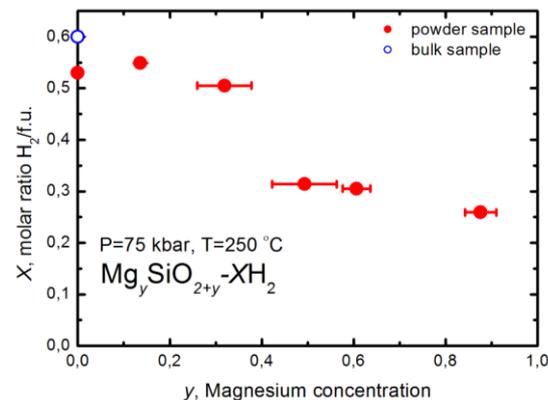
Аморфный Mg_{0.6}SiO_{2.6} при T = 250°C

V.S. Efimchenko et al., J. Exp. Theor. Phys., 124, 914 (2017)

Насыщение водородом при
 $P = 75$ кбар
 $T = 250^\circ\text{C}$



Термодесорбционные кривые для закаленных образцов $\text{Mg}_y\text{SiO}_{2+y}\text{-xH}_2$, полученных при $P = 75$ кбар и $T = 250^\circ\text{C}$.



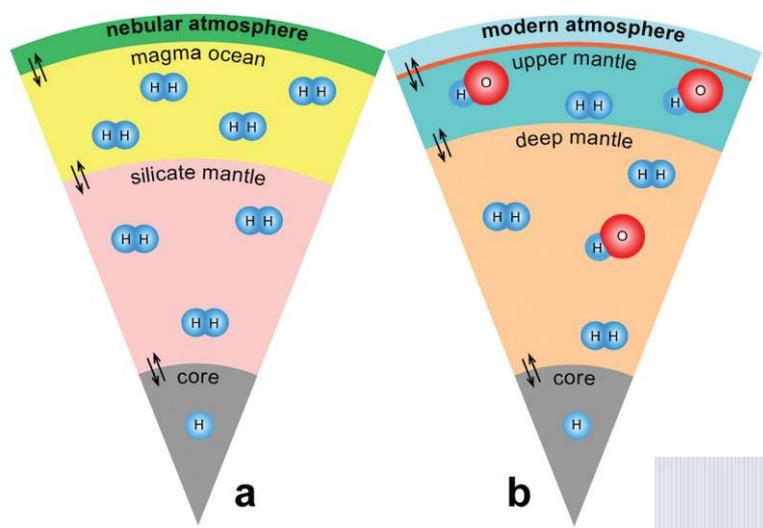
Содержание водорода в аморфном $\text{Mg}_y\text{SiO}_{2+y}\text{-xH}_2$ при $P = 75$ кбар и $T = 250^\circ\text{C}$ в зависимости от концентрации магния. Горизонтальные отрезки – погрешность в определении y методом рентгеноспектрального микроанализа.

Спектры КРС для $\text{Mg}_y\text{SiO}_{2+y}\text{-xH}_2$

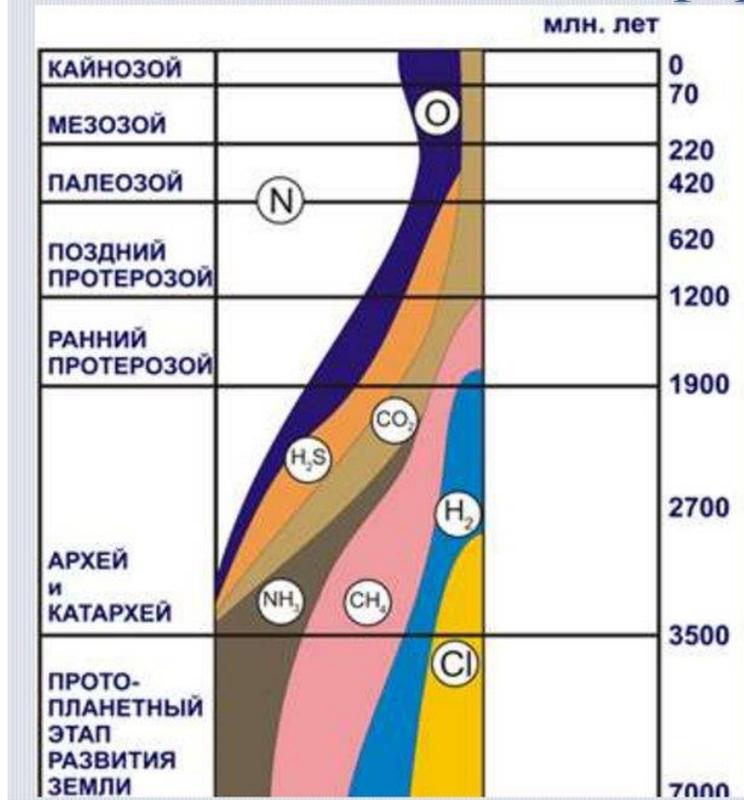
Аморфный силикат + водород

Результаты:

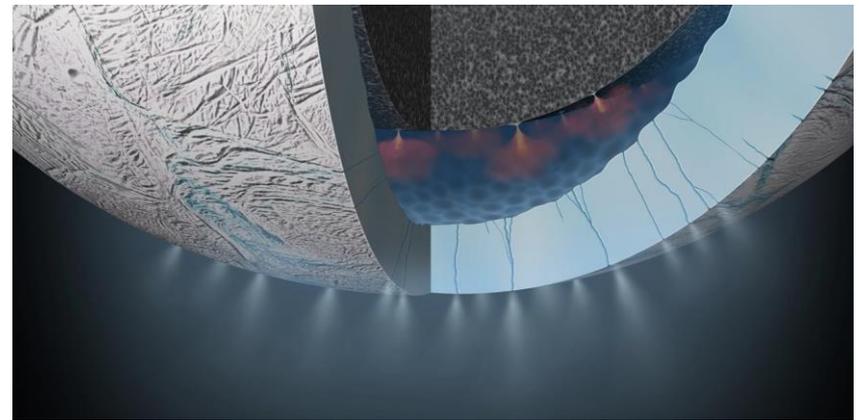
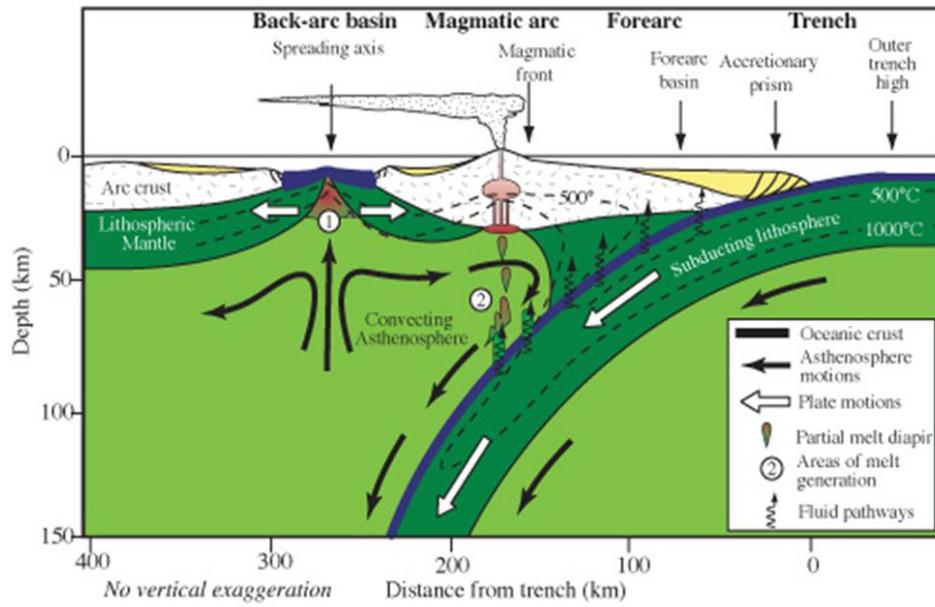
- Аморфные силикаты способны растворять до 0.8 молей молекулярного водорода на один моль вещества в зависимости от давления, исходного химического состава и площади удельной поверхности
- Растворы водорода в аморфных силикатах демонстрируют различную термическую устойчивость в зависимости от содержания катионов. Аморфные силикаты с высоким содержанием катионов магния способны удерживать значительные количества молекулярного водорода при нормальных условиях.
- Полученные результаты указывают на возможность существования обогащенных молекулярным водородом силикатов на начальных этапах формирования планет Солнечной системы



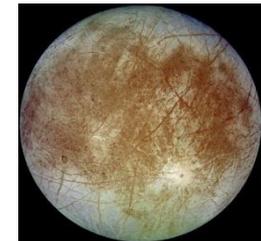
Эволюция атмосферы планеты.



Атмосфера Земли – результат эволюции живых организмов.



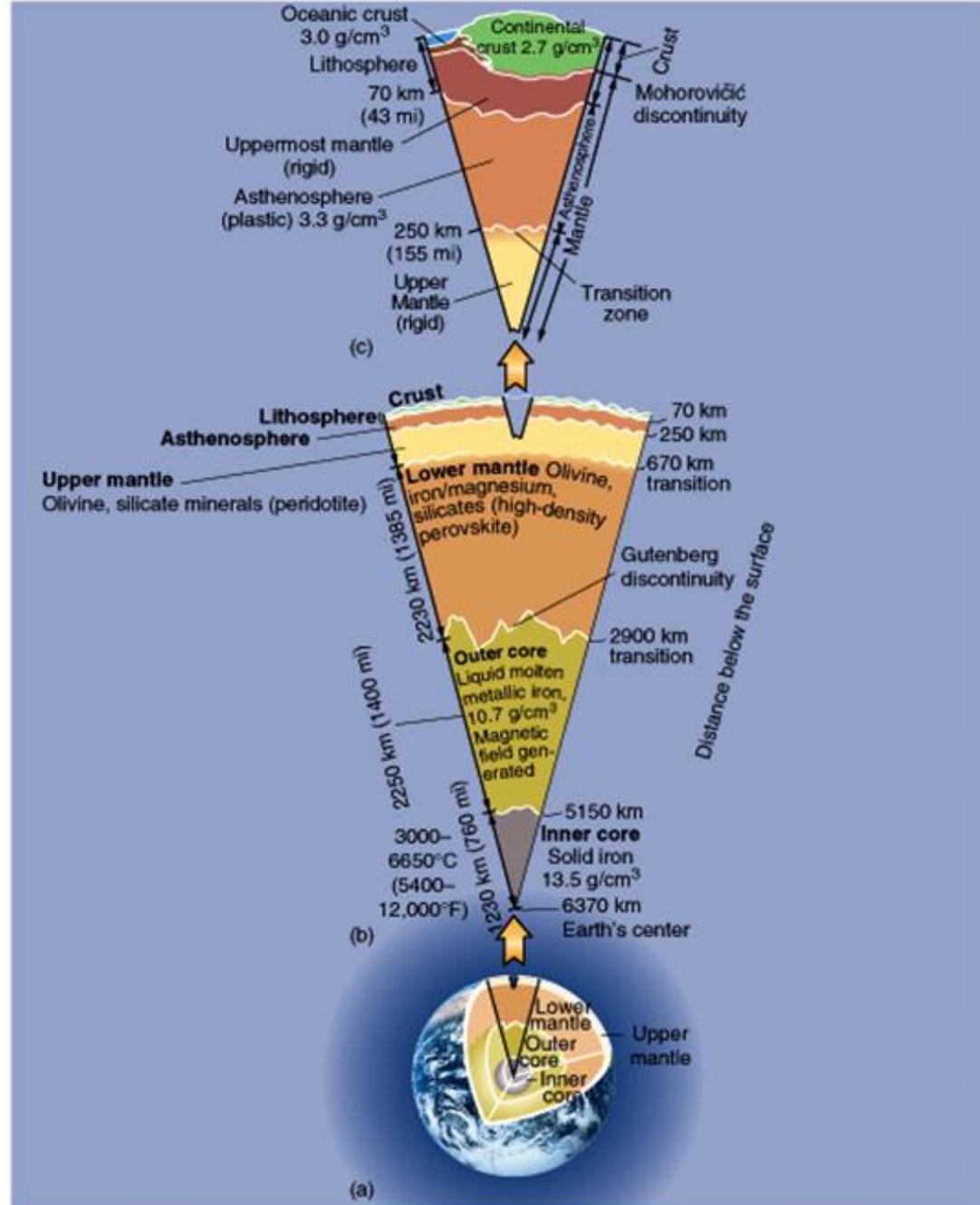
J. Hunter Waite, Christopher R. Glein, Rebecca S. Perryman, Ben D. Teolis, Brian A. Magee, Greg Miller, Jacob Grimes, Mark E. Perry, Kelly E. Miller, Alexis Bouquet, Jonathan I. Lunine, Tim Brockwell, Scott J. Bolton. [Cassini finds molecular hydrogen in the Enceladus plume: Evidence for hydrothermal processes](#) (англ.) // Science. — 2017. — 14 April (vol. 356, iss. 6334). — P. 155—159. — doi:10.1126/science.aai8703



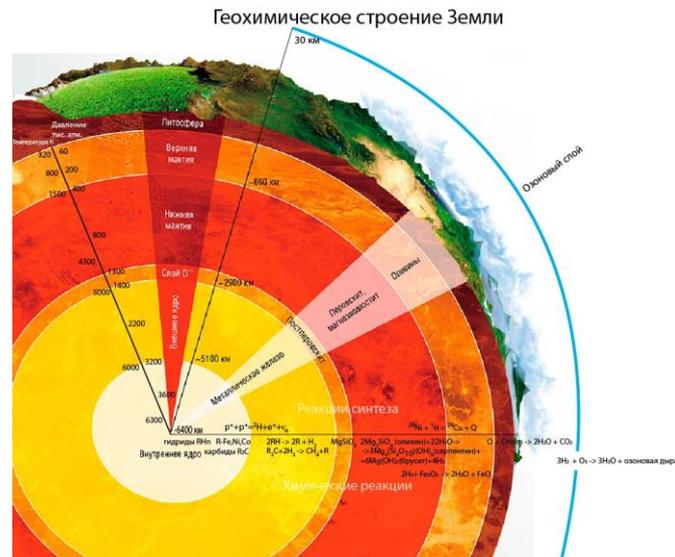
A. Kolesnikov, V.G. Kutcherov,
A.F. Goncharov. Methanederived
hydrocarbons produced under
upper-mantle conditions., Nat.
Geosci., 2, (2009) 566–570.

H₂, H₂O, CH₄, CO₂, C_xH_x, H₂S, HF

Q. Hu, D. Y. Kim, W. Yang et al.,
FeO₂ and FeOOH under deep lower-
mantle conditions and Earth's
oxygen–hydrogen cycles, Nature,
534, (2016) 241–244
doi:10.1038/nature18018

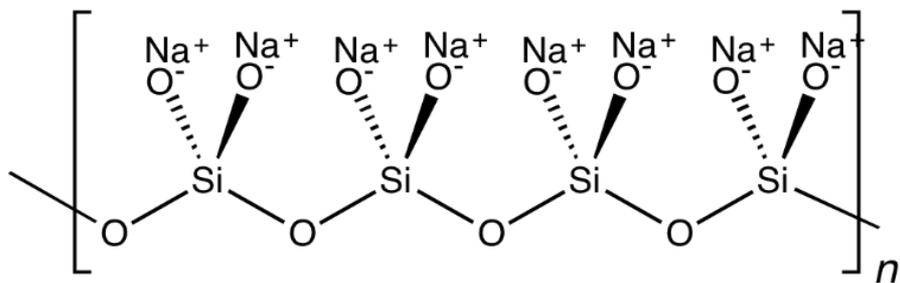
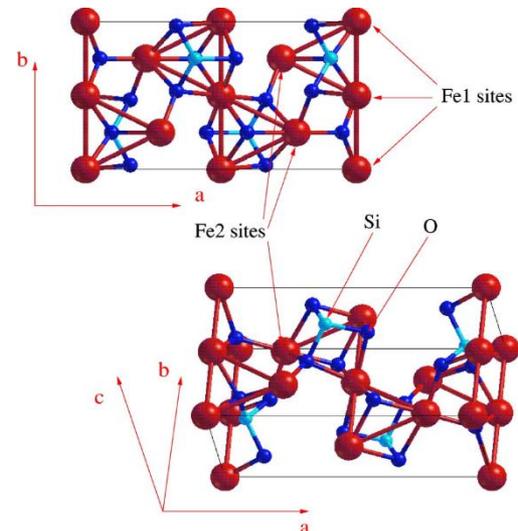
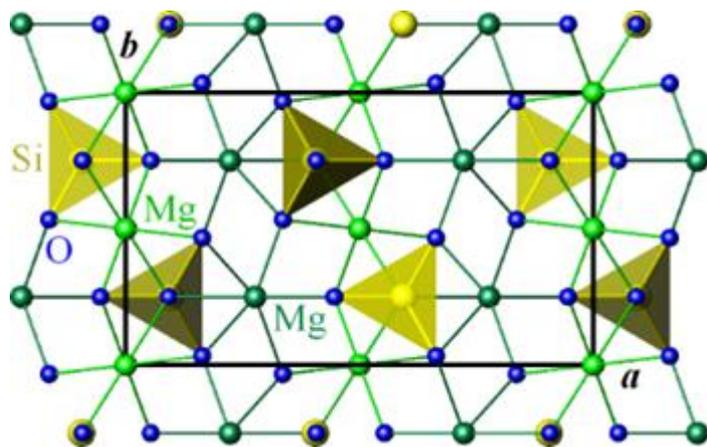


Кристаллический силикат + водород (при высоких давлениях и температурах) = ?

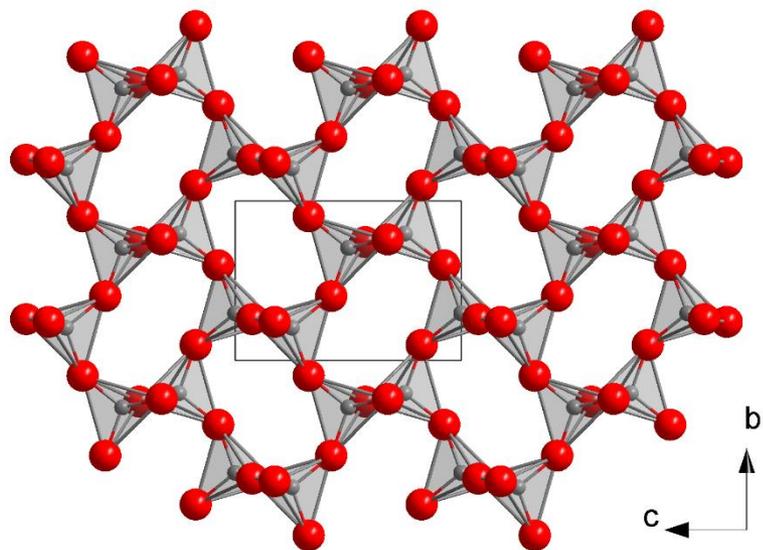


- Изучить фазовый состав кристаллический силикатов после воздействия высоких давлений водорода
- Определить химический состав соединений образовавшихся после возможного распада кристаллического силиката под воздействием водорода

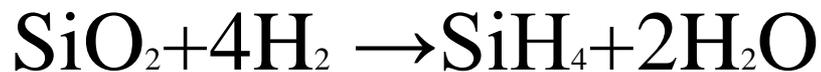
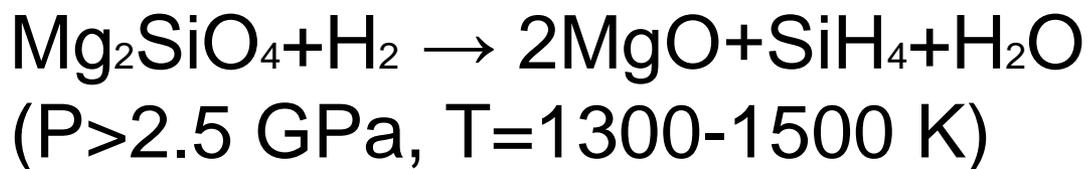
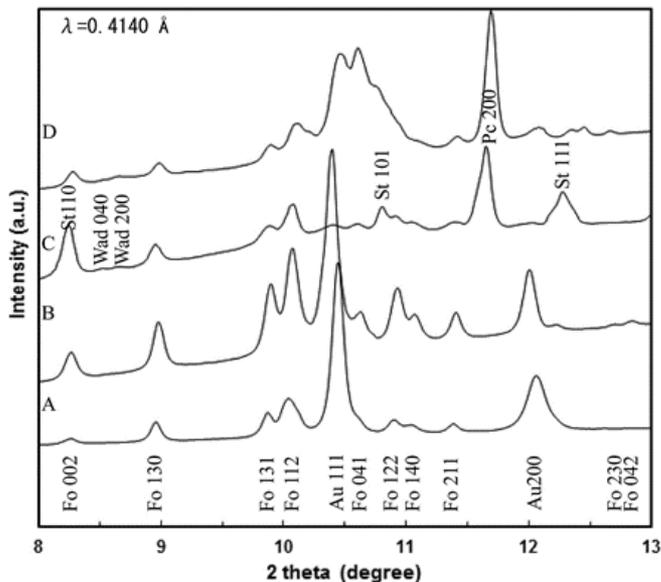
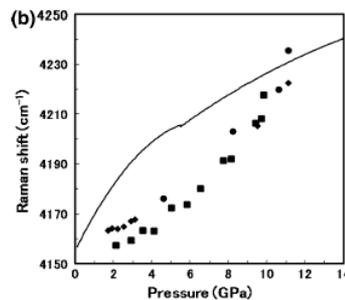
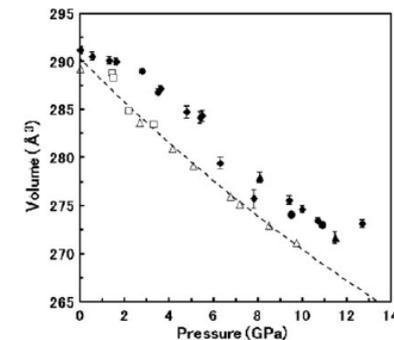
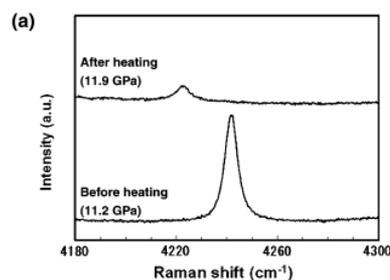
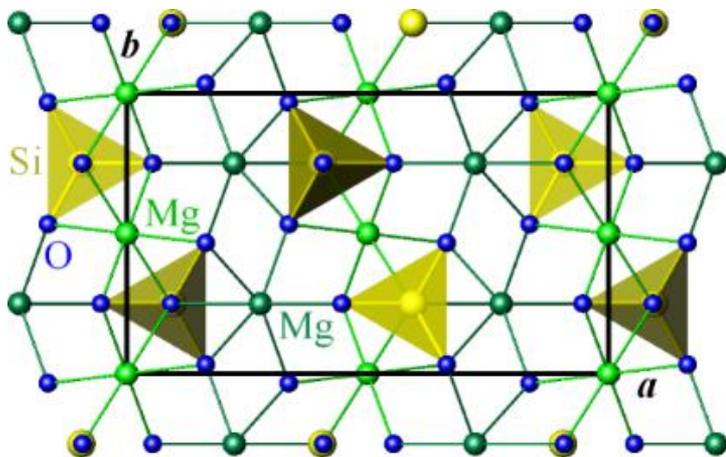




$\text{Me}_x\text{SiO}_{2+x}$, где Me- Mg, Ca, Fe
 $\text{Me}_{2x}\text{SiO}_{2+x}$, где Me- Li, Na, K

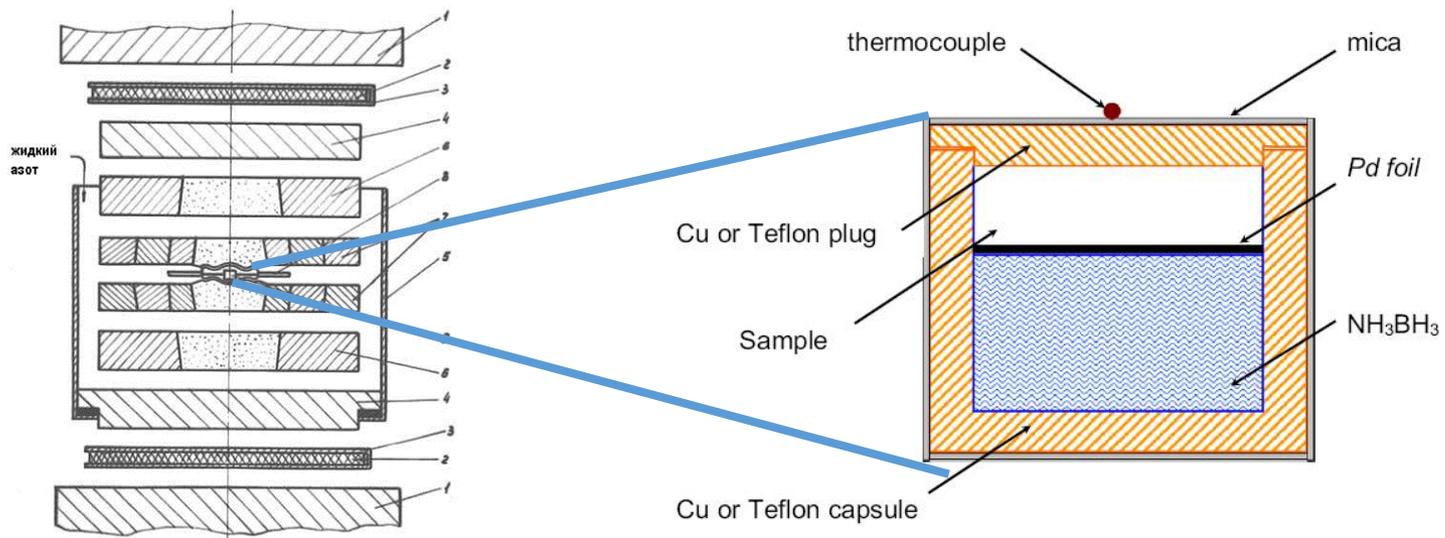
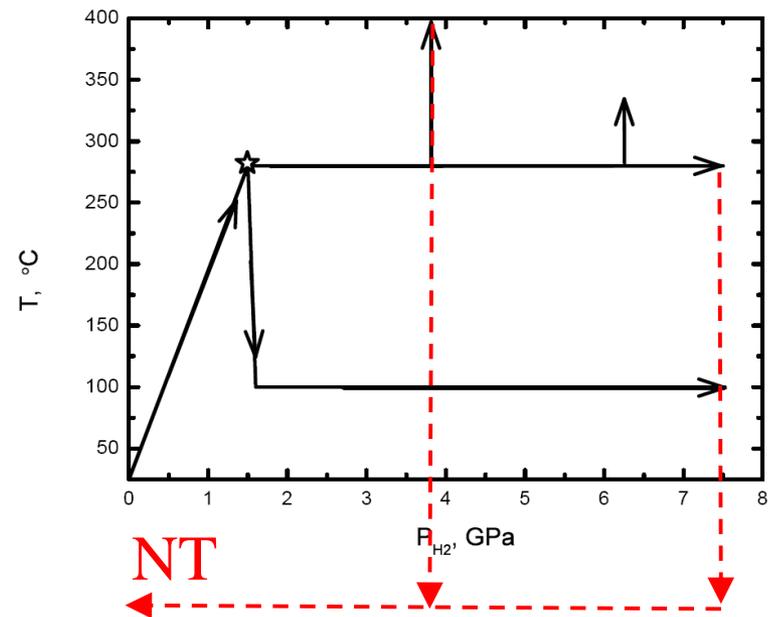
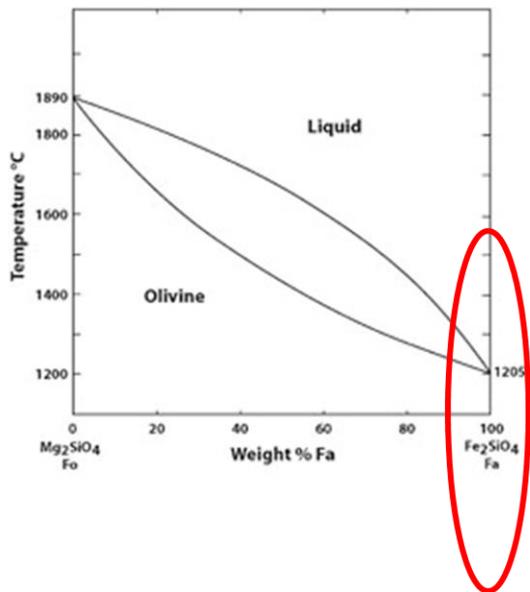


$(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$

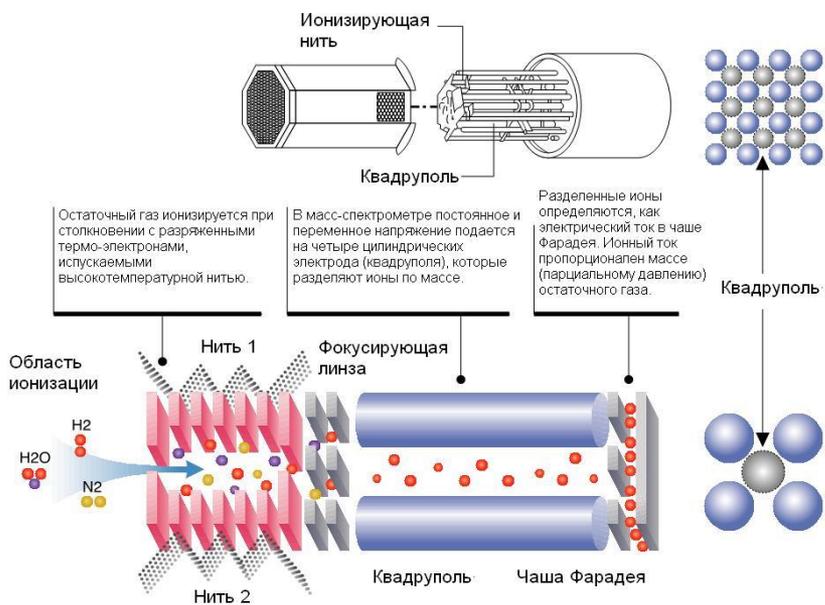


Ayako Shinozaki · Hisako Hirai · Hiroyuki Kagi
 Kagi American Mineralogist, Volume 98,
 pages 1604–1609, 2013

Ayako Shinozaki · Hisako Hirai · Hiroyuki Kagi
 Phys Chem Minerals (2012) 39:123–129



Квадрупольная масс-спектрометрия



$$D_2/Fa > 5$$

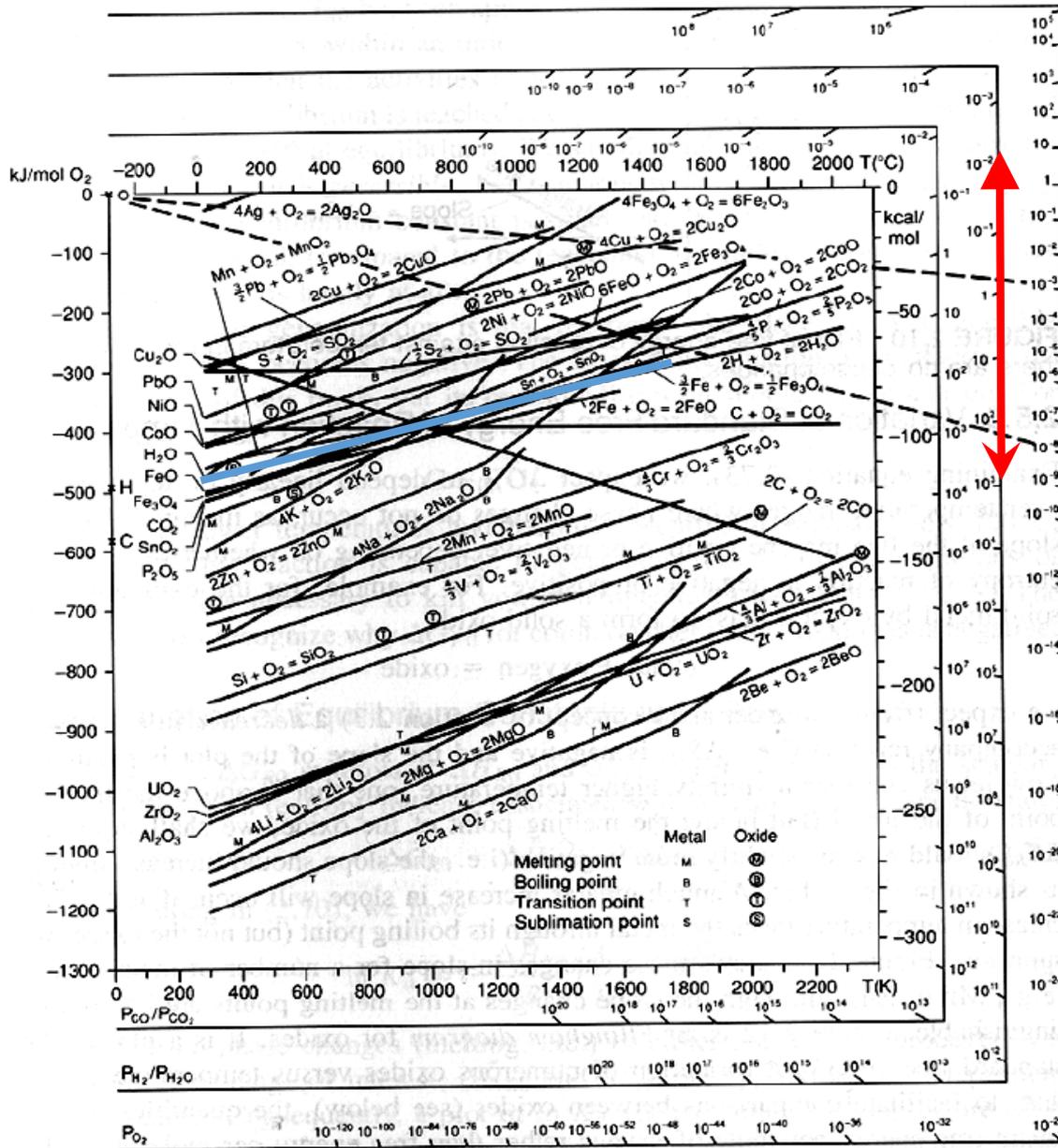


(P=7.5 GPa, T=280 °C)

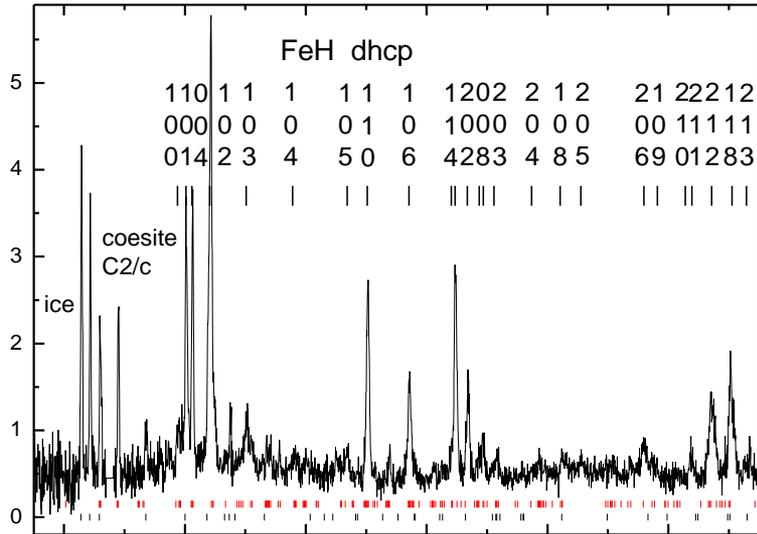
$H_2/Fa=3$ is the minimal molar ratio necessary to decompose fayalite to FeH and SiO_2

1) How much hydrogen is necessary to decompose fayalite at P=7.5 GPa and T=280 °C?

2) What phases and compounds will be formed if we start with molar ratios $H_2/Fa \leq 3$?



Ex-situ X-ray diffraction



AlD_3 as a D_2 source

$\text{D}_2/\text{Fa}=3.1$

$\text{D}_2/\text{Fa}=2.2$

$\text{D}_2/\text{Fa}=1.5$

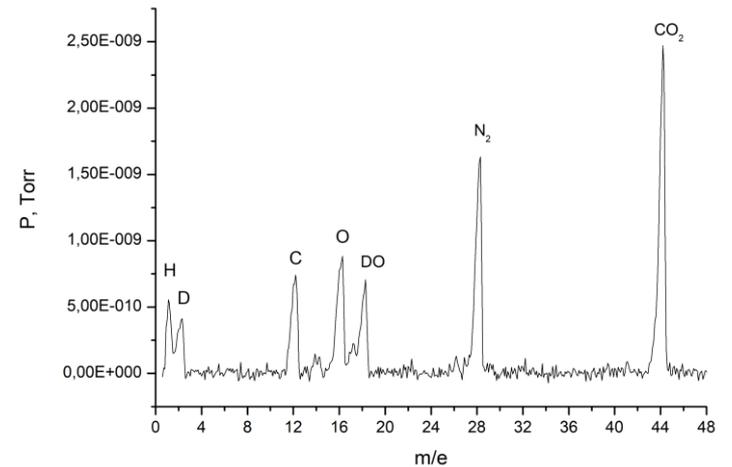
$\text{D}_2/\text{Fa}=1$

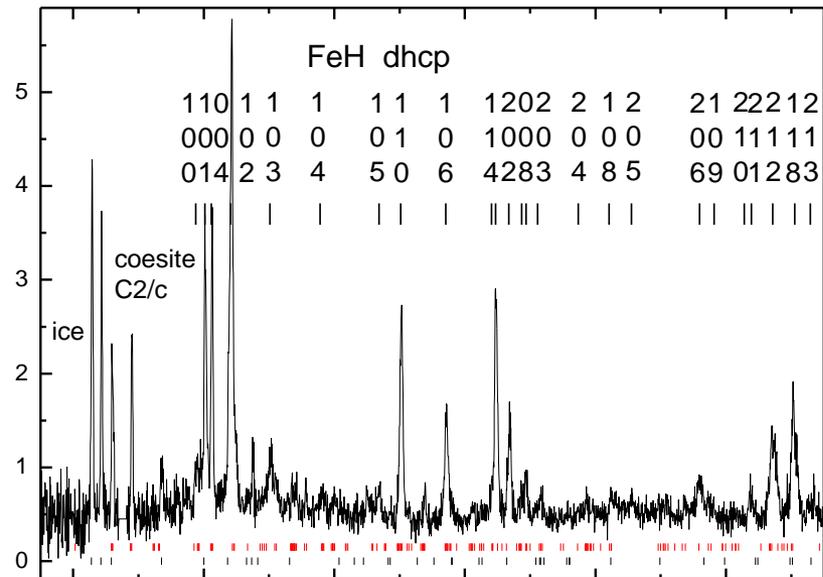
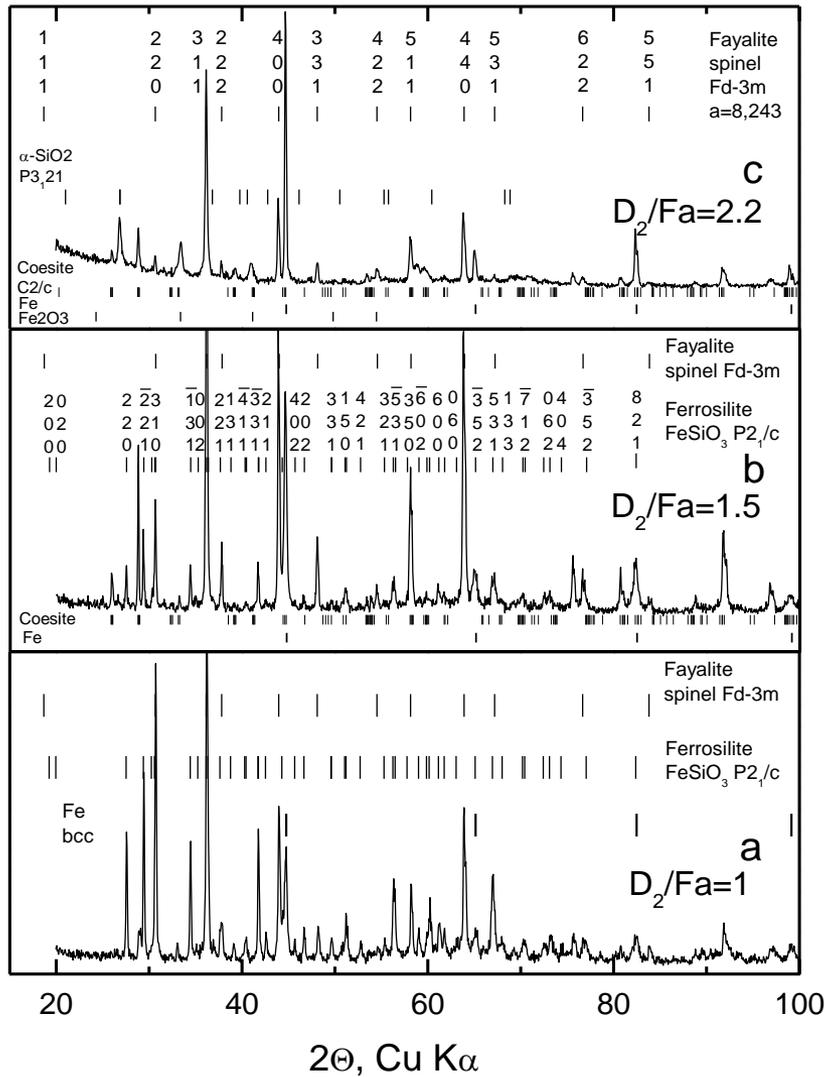
$P=7.5$ GPa

$T=280$ °C

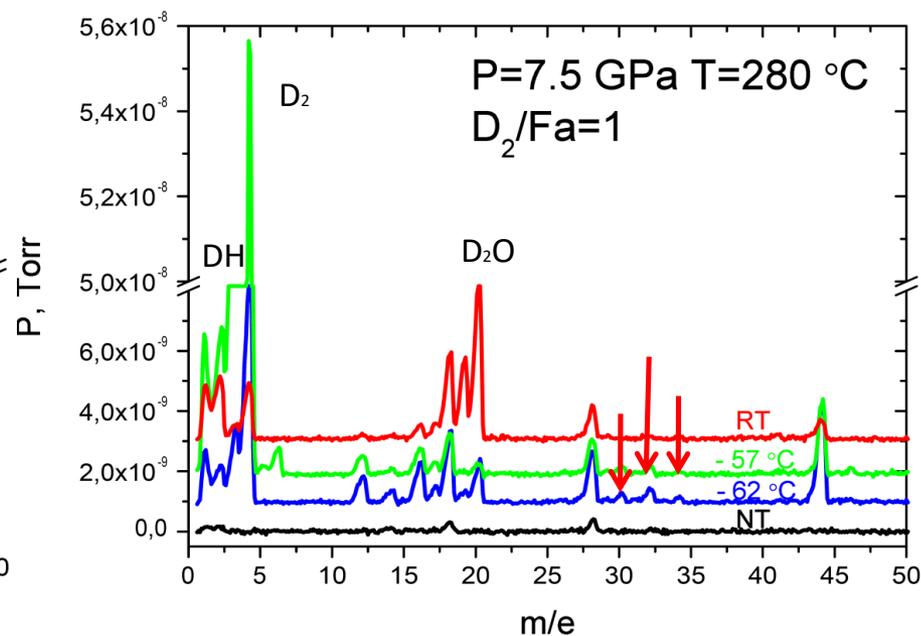
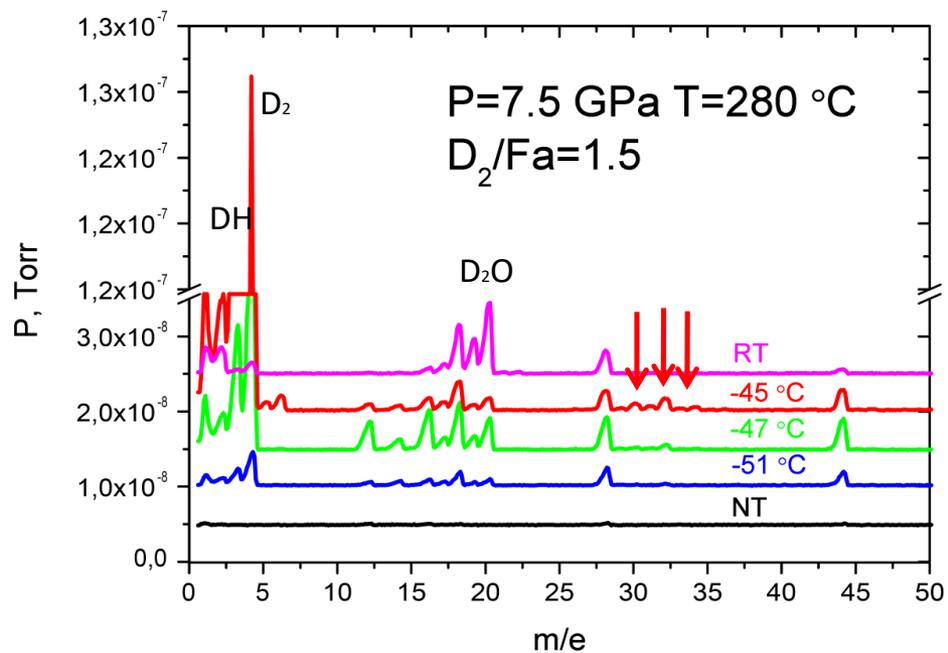
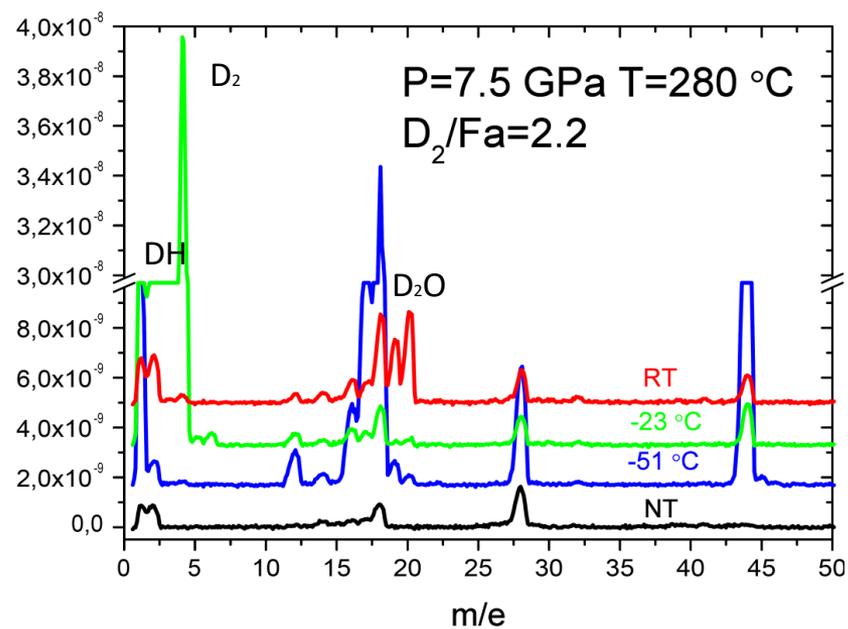
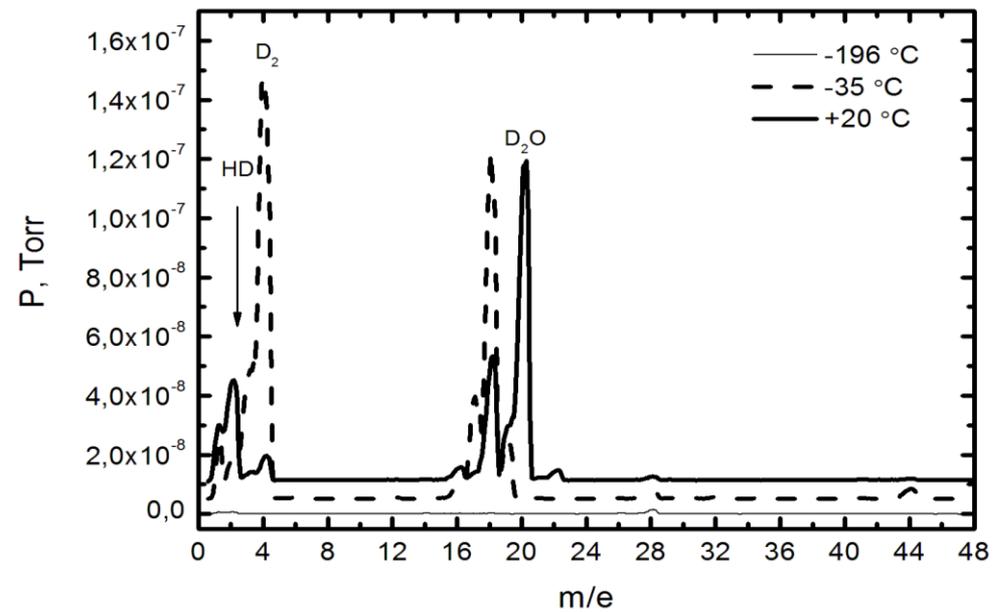
24 hours

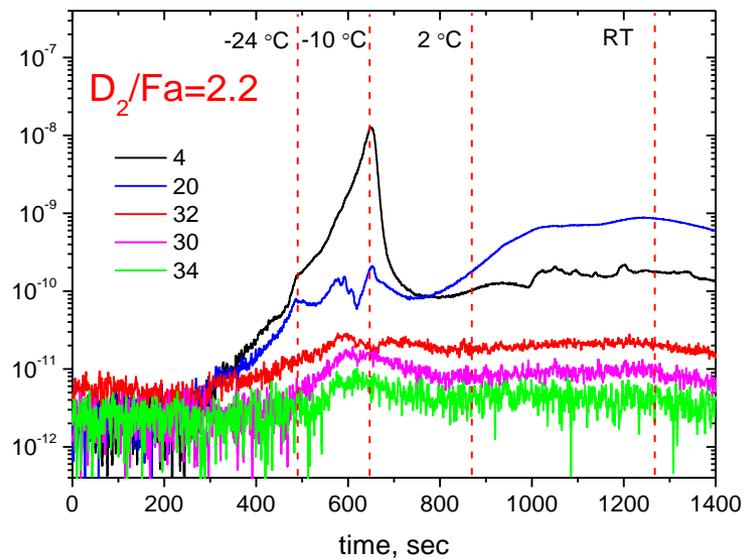
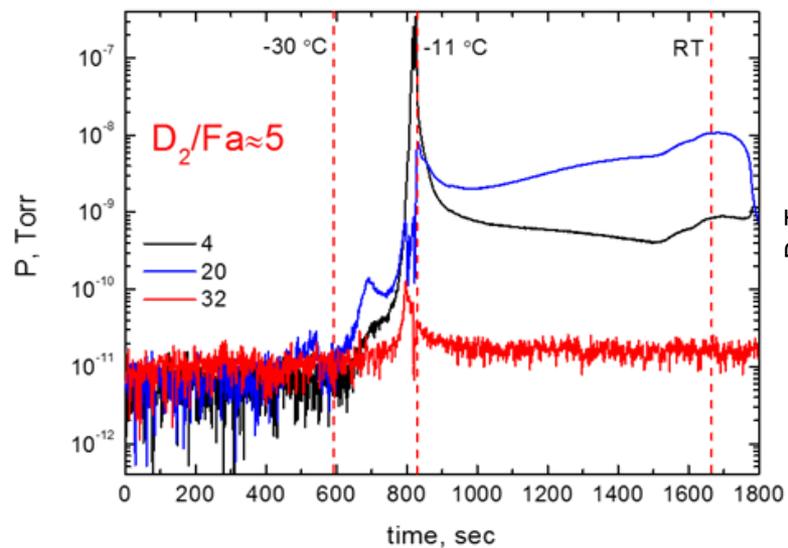
Quadrupole mass-spectroscopy using Extorr XT100M



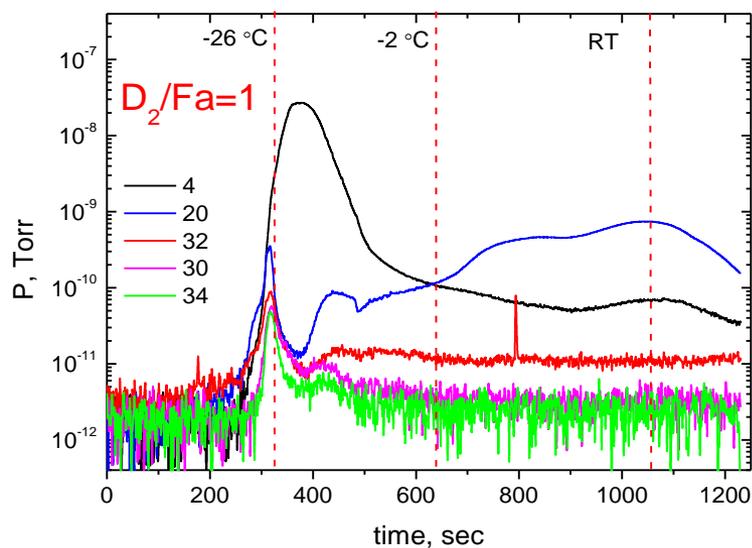
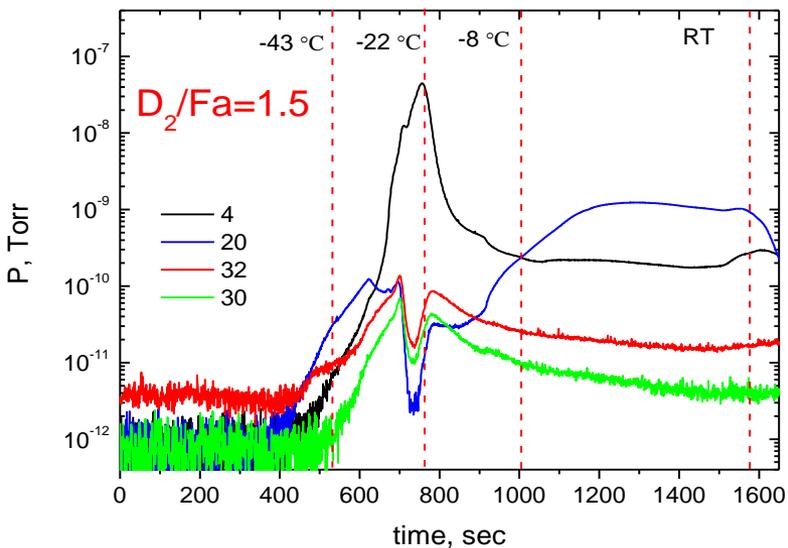


D ₂ /Fa	Ferrosilite FeSiO ₃ P2 ₁ /c mol%	Spinel Fe ₂ SiO ₄ Fd-3m mol%	Coesite SiO ₂ C2/c mol%	α-quartz SiO ₂ P3 ₁ 21 mol %	Fe bcc Im-3m mol%	Hematite Fe ₂ O ₃ R-3c mol%
2.2	-	38.08	23.6	21.8	14	2.52
1.5	16.9	39.3	34.2	-	10.01	
1.0	49.9	42.8	-	-	7.3	

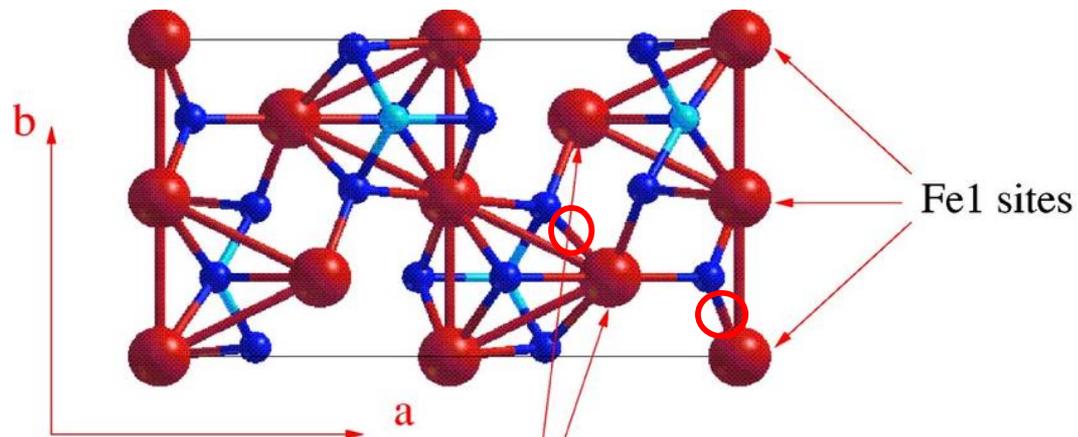




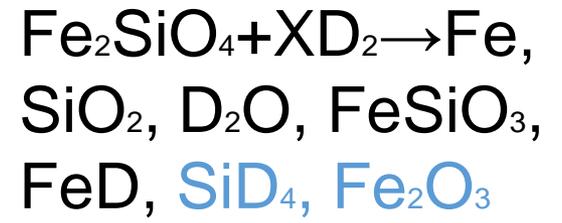
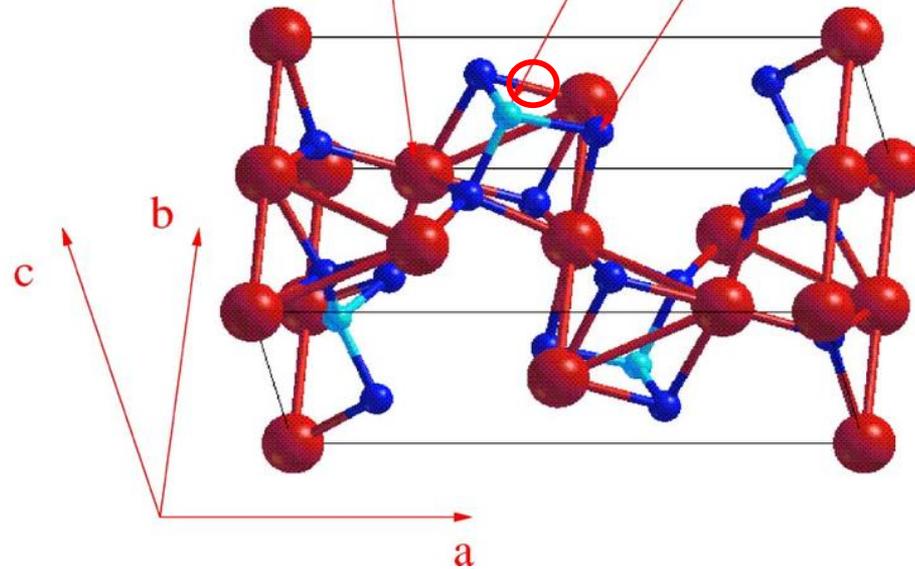
30 \Rightarrow SiD
32 \Rightarrow SiD₂
34 \Rightarrow SiD₃



(radicals of
SiD₄)



Fe2 sites Si O



Эксперимент

$$D_2/Fa = 1$$



$$D_2/Fa = 1.5$$

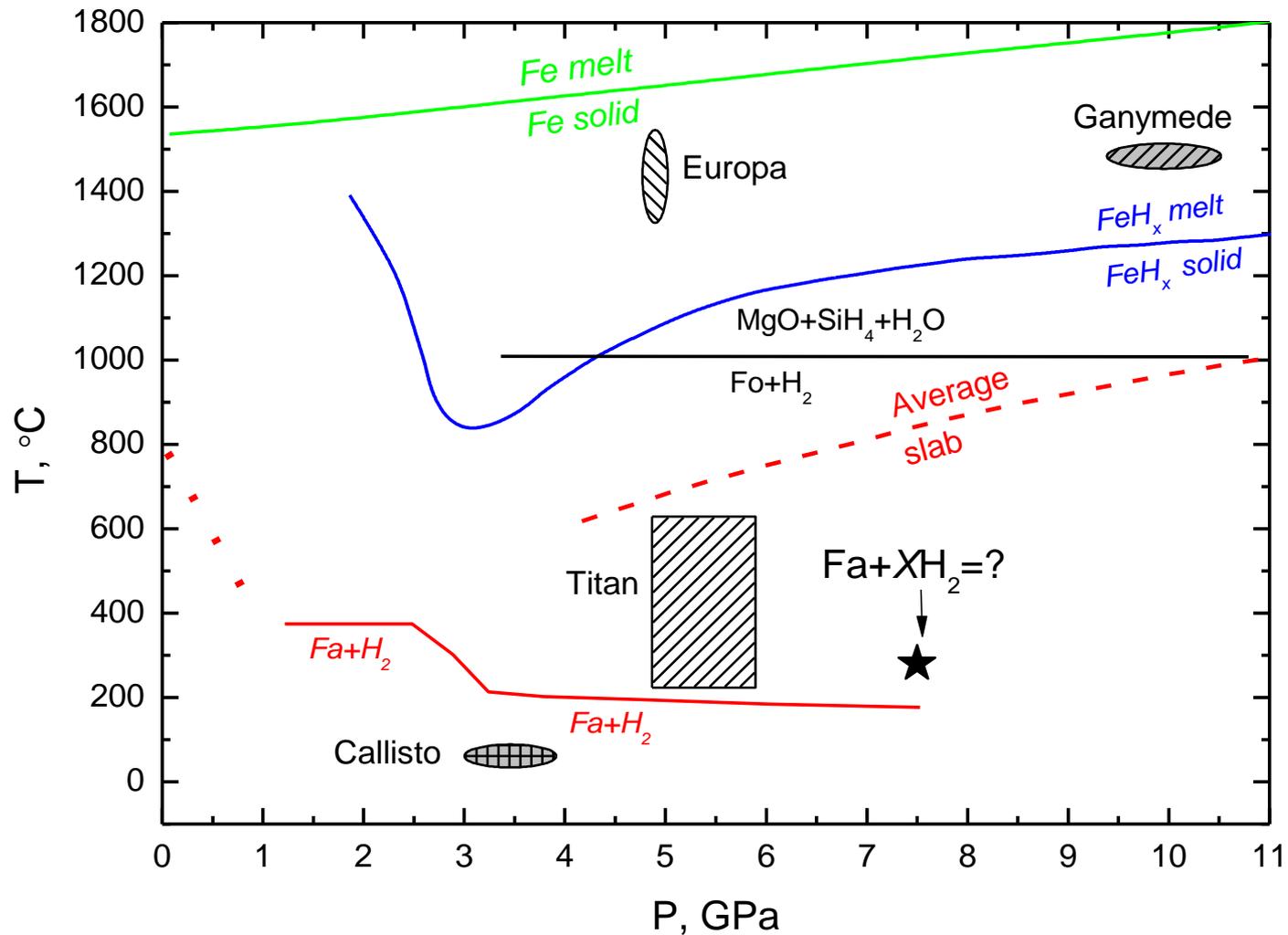


$$D_2/Fa \geq 2.2$$



$$D_2/Fa \geq 5$$



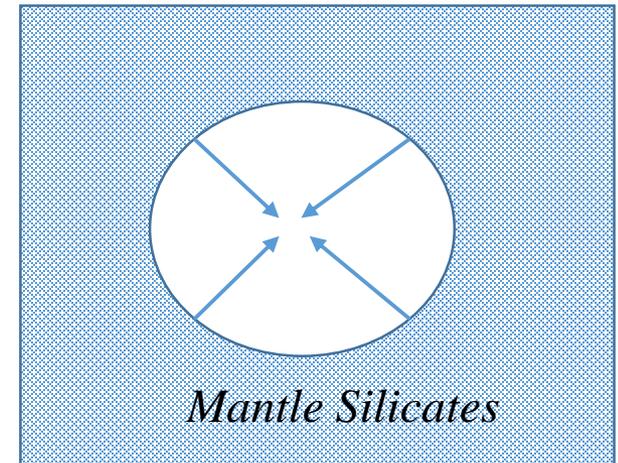
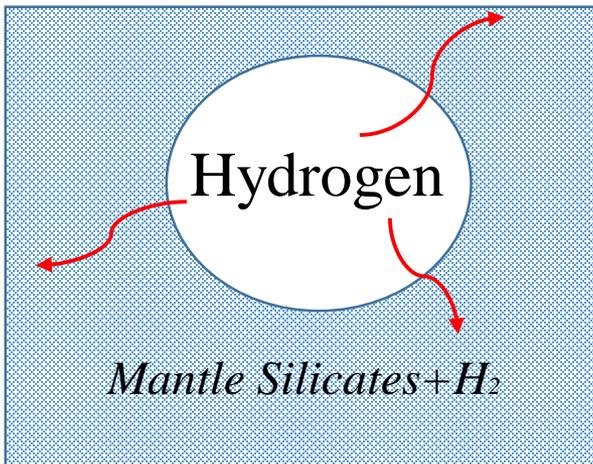
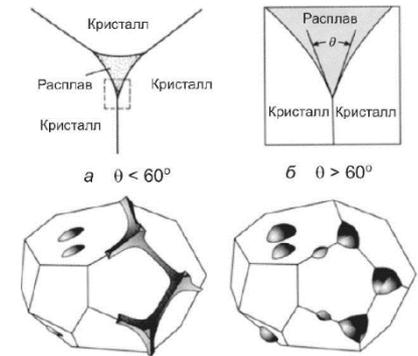
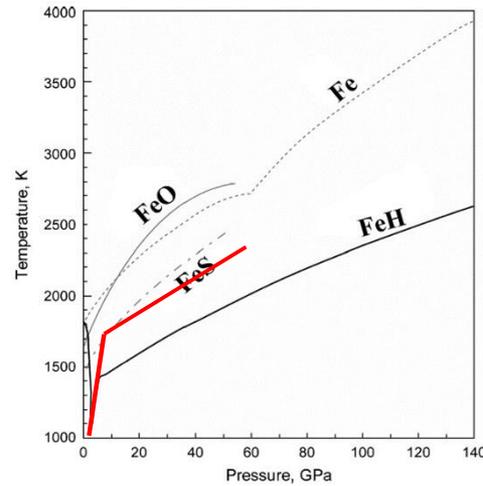
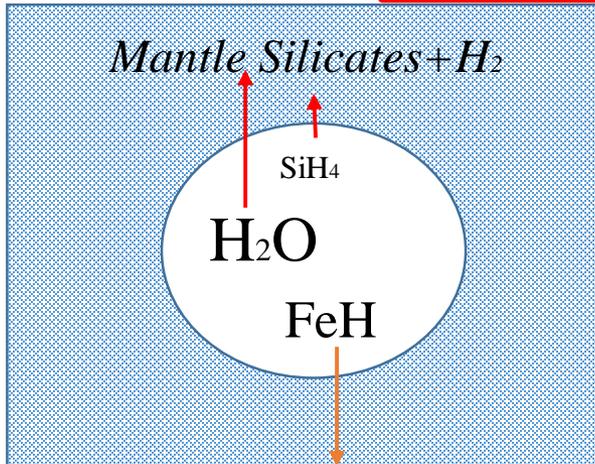
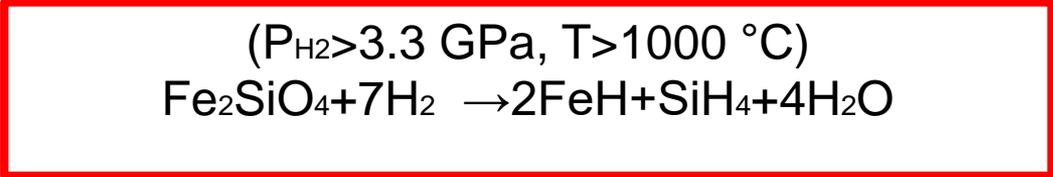
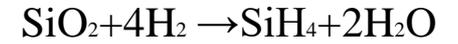


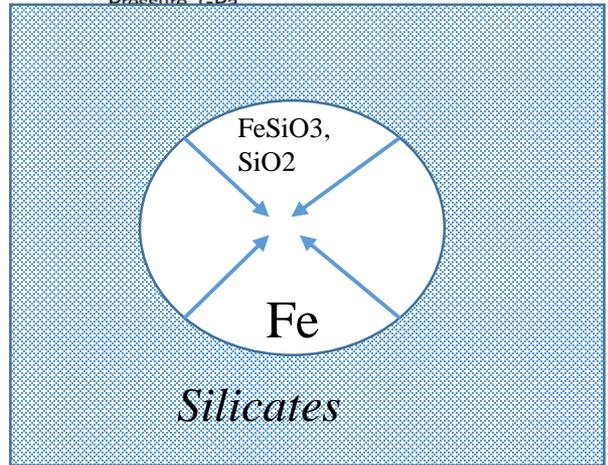
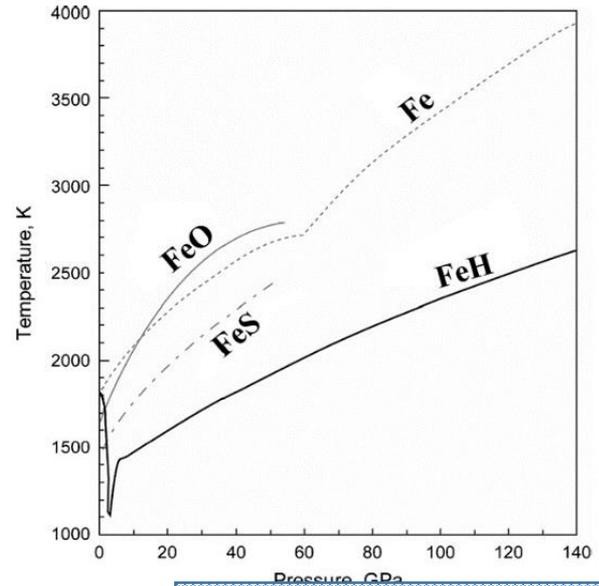
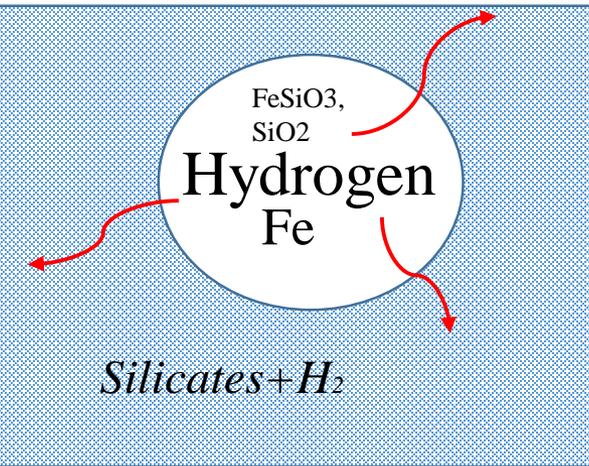
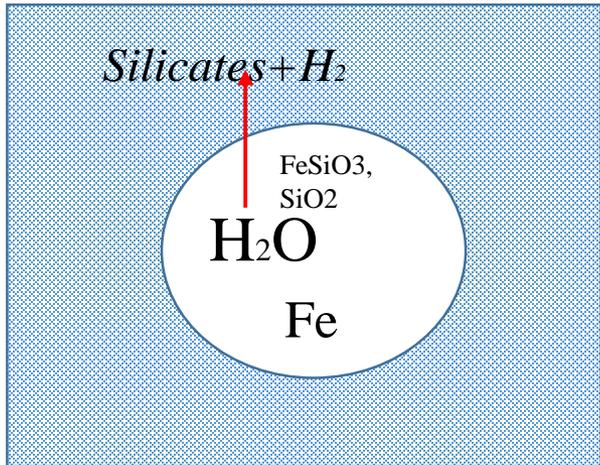
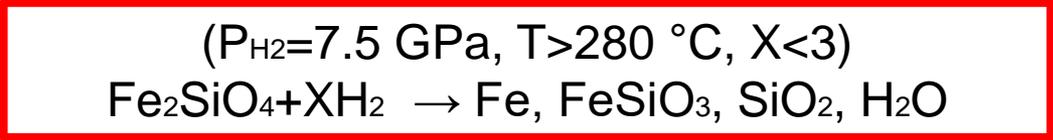
V.S. Efimchenko, N.V. Barkovskii, V.K. Fedotov, K.P. Meletov, A.V. Prokoshin
 Chemical reactions in the Fe_2SiO_4 - D_2 system with a variable deuterium content at 7.5 GPa
 American Mineralogist 106 [7] (2021) 1097–1104

($P_{H_2} > 3.3 \text{ GPa}$, $T = 200\text{-}280 \text{ }^\circ\text{C}$)



($P_{H_2} > 3.3 \text{ GPa}$, $T > 1000 \text{ }^\circ\text{C}$)





Кристаллический силикат + водород (при высоких давлениях и температурах)

Результаты

При высоких давлениях и температурах, характерных для верхней мантии Земли и центральных частей спутников Юпитера и Сатурна, воздействие водорода приводит к химическому распаду силикатов магния и железа (оливинов). Химический распад силикатов происходит за счет обрыва связей Si-O, либо Fe-O.

В результате данного воздействия может происходить сильное изменение объема породы, содержащей данный силикат, что может являться причиной возникновения различных геологических событий (например землетрясений)

