

# РАСТВОРИМОСТЬ ВОДОРОДА В АМОРФНОМ $Mg_{0.6}SiO_{2.6}$ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

*В. С. Ефимченко\**, *Н. В. Барковский*, *В. К. Федотов*, *К. П. Мелетов*

*Институт физики твердого тела Российской академии наук  
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 19 декабря 2016 г.

Методом термобарической закалки была исследована растворимость водорода в аморфном  $Mg_{0.6}SiO_{2.6}$  при температуре 250 °С и давлениях до 75 кбар. Молярное отношение  $H_2$ /форм. ед. нелинейно возрастает с давлением от  $x = 0.12$  при  $P = 10$  кбар до  $x = 0.303$  при  $P = 75$  кбар. Исследование закаленных образцов методом комбинационного рассеяния света показало, что водород растворяется в аморфном  $Mg_{0.6}SiO_{2.6}$  в виде молекул  $H_2$ . Методами рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния света показано, что гидрирование образцов предположительно сопровождается фазовым переходом в аморфной решетке  $Mg_{0.6}SiO_{2.6}$  при  $P \approx 52.5$  кбар в более плотную аморфную модификацию.

DOI: 10.7868/S0044451017060086

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Недавние исследования показали высокую растворимость атомов гелия (до молярного соотношения  $He/SiO_2 = 1$  при  $P = 5$  ГПа) [1] и молекул водорода ( $H_2/SiO_2 = 0.533$  при  $P = 7.5$  ГПа) [2] в кварцевом стекле. Внедрение атомов гелия и молекул водорода в решетку кварцевого стекла приводит к уменьшению ее сжимаемости и предотвращает необратимый коллапс ее больших полостей, происходящий при сжатии в среде из материала, не растворяющегося в образце [3]. Существенная растворимость водорода [4] и гелия [5] также была выявлена в кристобалите при давлениях 9 ГПа и 10 ГПа.

Однако чистый диоксид кремния редко встречается в природе, за исключением верхней части земной коры. Мантия в основном состоит из силикатов таких элементов, как Mg, Fe, K, Al и Na [6]. Следовательно, фазовые превращения в силикатах, индуцированные давлением, играют ключевую роль в процессах, происходящих в недрах Земли. Наше понимание этих процессов будет неполным при отсутствии физических и химических данных о взаимодействии силикатов с водородом при высоких давлениях, так как земная кора и верхняя мантия содержат много легких элементов, включая водород [7–9]. Также вода и водород не смешиваются при высоких

давлениях, что может привести к образованию флюида, состоящего из почти чистого водорода [10].

Недавно методами рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния света было обнаружено, что под высоким давлением происходит проникновение молекул водорода в кристаллическую структуру форстерита ( $Mg_2SiO_4$ ) [11]. Это факт позволяет надеяться на то, что возможна значительная растворимость водорода в аморфных силикатах магния из-за их большего молярного объема по сравнению с соответствующими кристаллическими соединениями [12]. Не исключено, что гидрид аморфного силиката магния может иметь более высокую термическую стабильность, чем у аморфного кремнезема, так как магний способен образовывать химическую связь с водородом [13].

В аморфных силикатах магния атомное соотношение Mg/Si может изменяться от нуля (чистое кварцевое стекло) до двух (форстеритное стекло). Однако синтез стеклообразного силиката магния с  $Mg/Si > 0.67$  является сложной технологической задачей и требует специальной аппаратуры для быстрой закалки из расплава [14]. В качестве альтернативы эти силикаты могут быть синтезированы с помощью золь-гель-метода с использованием такого вещества, как метилат магния [15].

Целью этой работы являлось исследование при высоком давлении растворимости водорода в аморфном  $Mg_{0.6}SiO_{2.6}$ , приготовленном методом золь-гель. Изотерма растворимости водорода в

\* E-mail: efimchen@issp.ac.ru

аморфном  $\text{Mg}_{0.6}\text{SiO}_{2.6}$  при температуре  $250^\circ\text{C}$  и давлениях водорода от 10 до 75 кбар была построена методом термобарической закалки. Каждый образец, насыщенный водородом, быстро охлаждался (закачивался) под давлением от  $T = 250^\circ\text{C}$  до температуры кипения азота и нагревался выше этой температуры только тогда, когда измерялось содержание водорода методом термодесорбции в вакууме. Закаленные образцы были также исследованы методами рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния света при атмосферном давлении и  $T = 85\text{ K}$ .

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Исходный образец  $\text{Mg}_{0.6}\text{SiO}_{2.6}$  был получен путем гидролиза и поликонденсации тетраэтоксисилана (ТЭОС) и гексагидратированного нитрата магния [16]. Мы использовали кристаллический нитрат  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$  и ТЭОС «химически чистого» класса.

ТЭОС дважды очищался с помощью перегонки,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  осаждался медленным испарением раствора, полученного при насыщении  $2\text{NHNO}_3$  оксидом магния. Полученный в результате нитрат был дважды перекристаллизован из воды. Содержание магния контролировалось с помощью комплексометрического титрования.

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  был взят в стехиометрическом соотношении с ТЭОС. Синтез проводили путем медленного добавления ТЭОС в раствор нитрата в  $2\text{NHNO}_3$  при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой. После добавления всех реагентов раствор перемешивался в течение 1 ч и дополнительно выдерживался в течение нескольких часов при комнатной температуре для образования геля.

Полученный гель помещался в герметичный контейнер и выдерживался при  $T = 60^\circ\text{C}$  в течение трех дней для старения. Сушка геля проводилась в три этапа путем прогрева геля при  $T = 60^\circ\text{C}$ ,  $90^\circ\text{C}$ ,  $130^\circ\text{C}$  в течение 20, 24 и 40 ч. Процедура стабилизации проходила в три этапа спеканием образцов при  $T = 100^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  в течение 1, 2 и 5 ч.

Исследование методом рентгеновской дифракции показало, что полученный порошкообразный образец был аморфным и не содержал кристаллических примесей. Элементный анализ этого образца, проведенный методом рентгеноспектрального микроанализа (EDS-Oxford Inca Energy 450), дал состав, соответствующий формуле  $\text{Mg}_{0.6}\text{SiO}_{2.6}$ . Для

проведения гидрирования порошкообразный образец  $\text{Mg}_{0.6}\text{SiO}_{2.6}$  массой около 100 мг помещался в тефлоновую капсулу и покрывался диском палладиевой фольги толщиной 0.01 мм. Пространство, оставшееся в капсуле, было заполнено аминобораном  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ , а сама капсула затем помещалась в рабочую зону камеры высокого давления типа тороид [17]. Аминоборан разлагался под давлением 10–15 кбар при нагревании до  $T = 250^\circ\text{C}$ . Выделившийся водород реагировал с образцом после проникновения через палладиевую фольгу, предотвращавшей порошок  $\text{Mg}_{0.6}\text{SiO}_{2.6}$  и аминоборан от смешивания. Образец выдерживался в атмосфере газообразного водорода при нескольких давлениях от 10 до 75 кбар и  $T = 250^\circ\text{C}$  в течение 24 ч, причем водород всегда был в избытке. После того, как гидрирование завершилось, камера высокого давления охлаждалась до  $T = -196^\circ\text{C}$ , чтобы свести к минимуму потери водорода в процессе дальнейшего сброса давления. Впредь до начала измерений полученные таким способом образцы хранились в жидком азоте.

Содержание водорода в образцах  $\text{Mg}_{0.6}\text{SiO}_{2.6}\text{-H}$  определялось методом термодесорбции газа в предварительно откачанный объем при нагреве от  $T = -187^\circ\text{C}$  до  $T = 550^\circ\text{C}$  со скоростью  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Масса анализируемого образца составляла несколько миллиграммов; точность определения содержания водорода  $x$  (число молекул  $\text{H}_2$ , приходящихся на формульную единицу  $\text{Mg}_{0.6}\text{SiO}_{2.6}$ ) равнялась  $\pm 0.01$ . Данная методика описана более подробно в работе [18].

Спектры комбинационного рассеяния света от закаленных и исходных образцов были записаны в геометрии обратного рассеяния с использованием установки микрокомбинационного рассеяния, состоящей из спектрографа Acton SpectraPro-2500i и системы детектора CCD Pixis2K, охлажденной до  $T = -65^\circ\text{C}$ . Измерения проводились вблизи температуры жидкого азота и в спектральном диапазоне от 200 до  $4500\text{ cm}^{-1}$ . Луч одностороннего YAG-CW-лазера с длиной волны 532 нм с диодной накачкой фокусировался на образце с помощью объектива Olympus 10× в пятно диаметром примерно 5–7 мкм на нижних и верхних пределах спектрального диапазона. Лазерное пятно было расфокусированным из-за неровной поверхности образца и преломления света в кипящем азоте. Полученное пространственное разрешение было лучше, чем 7 мкм, в то время как спектральное разрешение колебалось от  $2.1\text{ cm}^{-1}$  при  $4500\text{ cm}^{-1}$  до  $3.7\text{ cm}^{-1}$  при  $500\text{ cm}^{-1}$ . Лазерная линия была подавлена полосно-загряз-

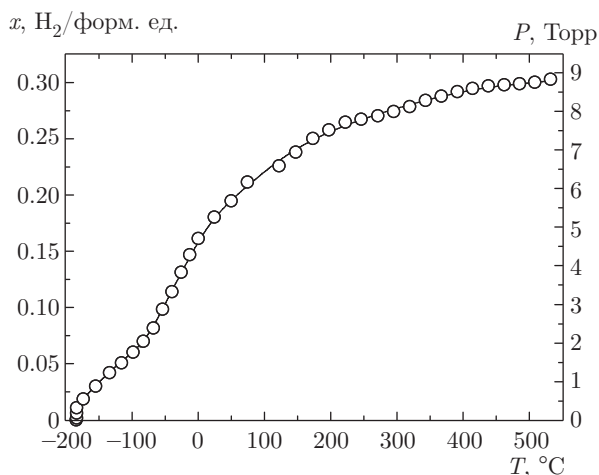


Рис. 1. Термодесорбционная кривая образца  $Mg_{0.6}SiO_{2.6}$ -H, синтезированного при  $T = 250^\circ C$  и  $P = 75$  кбар

дающим фильтром с оптической плотностью равной шести и шириной полосы около  $160\text{ см}^{-1}$ , в то время как интенсивность пучка до образца составляла примерно 20 мВт.

Закаленные образцы также были изучены методом порошковой рентгеновской дифракции при нормальном давлении и  $T = 85\text{ К}$  на дифрактометре Siemens D500 с использованием  $K_\alpha$ -излучения Cu, выделенного с помощью монохроматора. Дифрактометр был оснащен специально сконструированным азотным криостатом, который позволял загружать порошкообразные образцы без их промежуточного отогрева.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

#### 3.1. Растворимость водорода в аморфном $Mg_{0.6}SiO_{2.6}$

На рис. 1 изображена кривая термодесорбции образца  $Mg_{0.6}SiO_{2.6}$ -H, закаленного с  $P = 75$  кбар. Образец начинает выделять водород при температуре близкой к  $-187^\circ C$ . Давление высвобождающегося газа постепенно возрастает с увеличением температуры до  $550^\circ C$ . Однако несколько процентов от давления является результатом испарения воды и других газов, сконденсировавшихся внутри кварцевой ампулы в процессе загрузки образца при температуре жидкого азота. Для устранения этого нежелательного эффекта окончательное значение содержания водорода рассчитывалось по давлению газа, оставшегося в измерительной системе после кон-

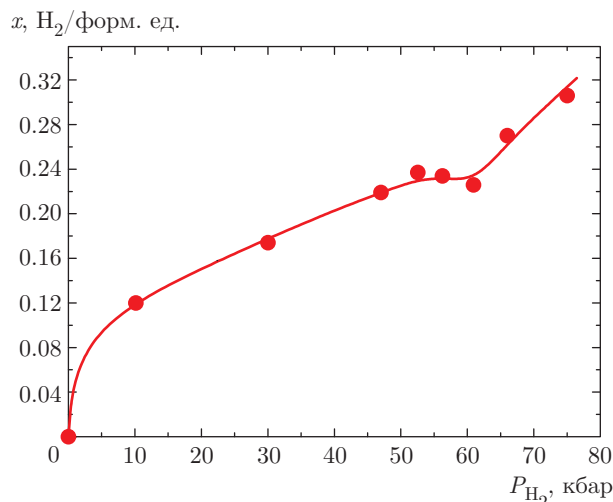


Рис. 2. Изотерма растворимости водорода в аморфном  $Mg_{0.6}SiO_{2.6}$  при  $T = 250^\circ C$

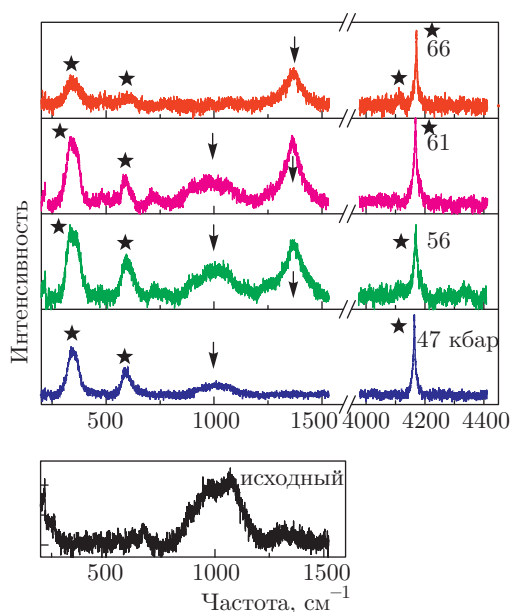
денсации газообразных примесей путем охлаждения ампулы с образцом до температуры жидкого азота.

Кривые десорбции для других образцов  $Mg_{0.6}SiO_{2.6}$ -H, синтезированных при давлениях водорода от 10 до 74 кбар, выглядят одинаково. В этом смысле изучаемый силикат магния отличается от изученных ранее аморфного кремнезема [2] и кристобалита [4], в которых температура начала десорбции уменьшалась с увеличением давления гидрирования. Кроме того, десорбция водорода из аморфного  $Mg_{0.6}SiO_{2.6}$ -H происходит в более широком интервале температур (от  $-187$  до  $400^\circ C$ ), чем из насыщенных водородом аморфного диоксида кремния или кристобалита (от  $-187$  до  $25^\circ C$ ).

На рис. 2 представлено содержание водорода  $x$  в закаленных образцах  $Mg_{0.6}SiO_{2.6}$ -H в зависимости от давления синтеза. Как видно на рисунке, зависимость  $x(P)$  показывает плато или даже уменьшение с увеличением давления при  $52.5\text{ кбар} < P < 61\text{ кбар}$ . Результаты наших дальнейших исследований закаленных образцов методами комбинационного рассеяния света и рентгеновской дифракции предполагают наличие фазового перехода между различными состояниями аморфного  $Mg_{0.6}SiO_{2.6}$ , насыщенного водородом в этом интервале давлений.

#### 3.2. Комбинационное рассеяние света

Спектры комбинационного рассеяния света измерялись в диапазоне частот от 200 до  $4400\text{ см}^{-1}$ . Все спектры были получены при атмосферном давлении на образцах, погруженных в жидкий азот.



**Рис. 3.** Спектры комбинационного рассеяния образцов  $\text{Mg}_{0.6}\text{SiO}_{2.6}\text{-H}$ , насыщенных водородом при указанных давлениях. Звездочки показывают положение пиков колебаний молекул  $\text{H}_2$ . Стрелки указывают на пики, обусловленные колебаниями аморфной решетки  $\text{Mg}_{0.6}\text{SiO}_{2.6}$ . Насыщенные водородом образцы были измерены при атмосферном давлении в жидком азоте. Спектр исходного образца  $\text{Mg}_{0.6}\text{SiO}_{2.6}$  был измерен при комнатной температуре

На рис. 3 показаны спектры КРС от образцов  $\text{Mg}_{0.6}\text{SiO}_{2.6}\text{-H}$ , синтезированных при  $P = 47, 56, 61, 66$  кбар при  $T = 250^\circ\text{C}$ , а также спектр исходного образца. Интервалы частот без пиков комбинационного рассеяния не показаны.

Пики при  $4163$  и  $4173\text{ см}^{-1}$  в спектрах образцов, синтезированных при  $P = 47, 56, 61, 66$  кбар, были отнесены к Н–Н валентным модам  $Q_1(0)$  молекул водорода, растворенных в аморфном  $\text{Mg}_{0.6}\text{SiO}_{2.6}$ . В спектре образца, синтезированного при  $P = 66$  кбар, также наблюдался небольшой пик при  $4118\text{ см}^{-1}$ . Этот пик подобен Н–Н-колебаниям, наблюдавшимся ранее для водорода, растворенного в кристаллическом форстерите [11]. Линии при частотах  $345$  и  $590\text{ см}^{-1}$  близки к вращательным линиям  $S(0)$  при частоте  $353\text{ см}^{-1}$  и  $S(1)$  при частоте  $586\text{ см}^{-1}$  свободных молекул  $\text{H}_2$  [19].

Ни у одного из изученных образцов не наблюдалось линий валентных колебаний Si–H, Si–OH или Mg–OH в соответствующих частотных областях спектров комбинационного рассеяния света. Это говорит о том, что концентрация любых гидридов в закаленных образцах была ниже предела обнаруже-

ния в 2–3 мол. % у использовавшейся спектроскопической техники.

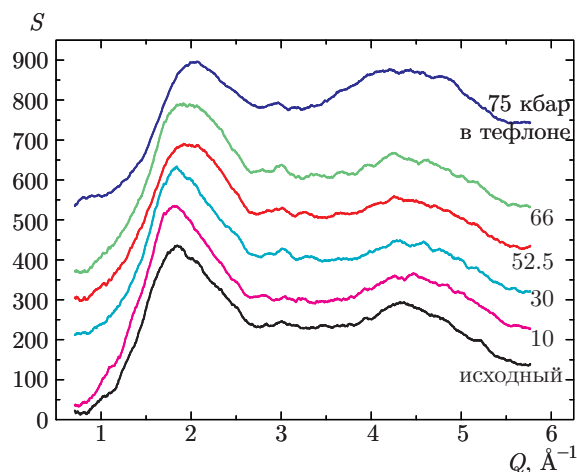
В спектре комбинационного рассеяния исходного образца  $\text{Mg}_{0.6}\text{SiO}_{2.6}$  есть линия на частоте  $675\text{ см}^{-1}$ , соответствующая изгибным колебаниям Si–O–Si и широкая полоса на частоте  $800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  из валентных колебаний Si–O–Si, а также другая широкая полоса пока еще неизвестного происхождения с центром около  $1300\text{ см}^{-1}$ . Широкая линия валентных колебаний Si–O–Si является типичной для силикатных стекол и ее положение и ширина зависят от степени полимеризации  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров. Частота этой полосы может изменяться от  $850\text{ см}^{-1}$  для изолированных  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ -стекло) до  $1200\text{ см}^{-1}$  для непрерывной сети  $\text{SiO}_4$  (чистое кварцевое стекло) [20, 21].

Колебательные полосы на частотах выше  $1200\text{ см}^{-1}$  (такие, как наблюдавшаяся у нас при частоте  $1300\text{ см}^{-1}$ ) ранее наблюдались в кварцевом стекле (при частоте  $1300\text{ см}^{-1}$ ) и аморфном соединении  $30\text{MgO}\text{--}70\text{SiO}_2$  (около  $1400\text{ см}^{-1}$ ), приготовленных методом золь–гель [22] способом, аналогичным используемому в настоящей работе для получения аморфного  $\text{Mg}_{0.6}\text{SiO}_{2.6}$ . Происхождение этих полос не обсуждалось в работе [22]. В спектрах комбинационного рассеяния света аморфных силикатов, полученных охлаждением из расплава, никаких колебательных полос с частотами выше  $1200\text{ см}^{-1}$  не наблюдалось.

При пересечении интервала давлений  $52.5\text{--}61$  кбар, в котором наблюдалась аномальная зависимость  $x(P)$ , происходит сильное изменение спектров комбинационного рассеяния в диапазоне частот  $900\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ . Интенсивность широкой полосы в диапазоне частот  $800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  уменьшается с увеличением давления, в то время как новая полоса с максимумом при  $1370\text{ см}^{-1}$  становится отчетливо видна при давлении  $56$  кбар и полностью заменяет прежнюю полосу при  $P = 66$  кбар.

Учитывая, что в полученных спектрах отсутствовали линии каких-либо известных соединений кремния, магния или кислорода с водородом, появление новой полосы при частоте  $1370\text{ см}^{-1}$  при давлении  $56$  кбар предполагает образование новой аморфной модификации гидрированного  $\text{Mg}_{0.6}\text{SiO}_{2.6}$  (подробнее см. разд. 4).

Пик при частоте  $4118\text{ см}^{-1}$ , появившийся в спектре комбинационного рассеяния модификации  $\text{Mg}_{0.6}\text{SiO}_{2.6}\text{-H}$ , синтезированной при  $P = 66$  кбар (верхняя панель рис. 3), вероятно, появляется за счет валентных колебаний молекул  $\text{H}_2$  в измененных полостях этой новой аморфной фазы.



**Рис. 4.** Рентгеноструктурные спектры образцов  $Mg_{0.6}SiO_{2.6}$  в исходном состоянии (нижняя кривая) и после его сжатия до 75 кбар при  $T = 250^\circ C$  в тефлоне (верхняя кривая), а также спектры образцов  $Mg_{0.6}SiO_{2.6}$ , насыщенных водородом при указанных давлениях и  $T = 250^\circ C$  (промежуточные кривые). Все исследования методом рентгеновской дифракции были выполнены при атмосферном давлении и  $T = 85 K$  на  $K_\alpha$ -излучении  $Cu$

### 3.3. Рентгеновская дифракция

На рис. 4 сравниваются структурные факторы  $S(Q)$  исходного соединения  $Mg_{0.6}SiO_{2.6}$  и образцов, насыщенных водородом при указанных давлениях и  $T = 250^\circ C$  и закаленных до температуры жидкого азота. Первое гало в спектре исходного образца наблюдалось при  $Q = 1.84 \text{ \AA}^{-1}$ . В том же положении оно находилось в спектрах образцов, гидрированных при  $P = 10, 30$  кбар, и оно перемещалось к  $Q = 2.00 \text{ \AA}^{-1}$  для образцов, синтезированных при  $P = 52.5, 66$  кбар. Итоговый сдвиг первого гало на  $\Delta Q = 0.16 \text{ \AA}^{-1}$  в большее значение  $Q$  является показателем изменений общих атомных корреляций в аморфных образцах  $Mg_{0.6}SiO_{2.6}$ , насыщенных водородом при  $P \geq 52.5$  кбар.

Аналогичный сдвиг первого гало к  $Q = 2.00 \text{ \AA}^{-1}$  наблюдался для образца  $Mg_{0.6}SiO_{2.6}$ , сжатого до  $P = 75$  кбар и  $T = 250^\circ C$  в тефлоне как передающей давление среды. Это говорит о том, что сдвиг первого гало образцов, насыщенных водородом при  $P = 52.5, 66$  кбар, также может быть обусловлен сжатием, а не внедрением водорода в решетку  $Mg_{0.6}SiO_{2.6}$ . В самом деле, согласно работам [3, 23], стекла кремнезема  $SiO_2$  и энстатита  $MgSiO_3$  подвергаются необратимому уплотнению в этом диапазоне давлений при температуре  $250^\circ C$ . Уплотнение диоксида кремния сопровождается значительным смещением первого гало на большие уг-

лы в спектре рентгеновской дифракции [3]. Учитывая, что аморфный  $Mg_{0.6}SiO_{2.6}$  имеет промежуточный состав между диоксидом кремния и энстатитом, мы пришли к выводу о том, что смещение его первого гало после сжатия до  $P \approx 52.5$  кбар также может быть в основном обусловлено уплотнением.

## 4. ОБСУЖДЕНИЕ

Моделирование, проведенное по методу Монте-Карло, показало [12], что увеличение концентрации оксида магния в стеклах  $xMgO \cdot (1-x)SiO_2$  уменьшает размеры их межатомных полостей. Увеличение количества полостей, недоступных для проникновения водорода, может объяснить меньшую растворимость водорода при  $P = 75$  кбар в аморфном  $Mg_{0.6}SiO_{2.6}$  ( $x = 0.303$ ) по сравнению с аморфным  $SiO_2$  ( $x = 0.53$ ) [2].

Можно также предположить, что водород не препятствует уплотнению аморфного соединения  $Mg_{0.6}SiO_{2.6}$  при  $P \geq 52.5$  кбар, так как он не заполняет определенные типы пустот в его решетке из-за их размера, меньшего чем в кварцевом стекле, которое не подвергается необратимому уплотнению при давлениях водорода по меньшей мере 75 кбар [2].

Изменения, наблюдаемые на частотах  $800\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$  в спектрах КРС образцов  $Mg_{0.6}SiO_{2.6}$ , насыщенных водородом при  $P \geq 56$  кбар, можно объяснить двумя различными способами: химической реакцией водорода с  $Mg_{0.6}SiO_{2.6}$  или структурными преобразованиями в аморфной решетке этого соединения.

В первом случае новый пик при частоте  $1370 \text{ см}^{-1}$  гипотетически можно отнести к моде  $A_{1g}$  при частоте  $1270 \text{ см}^{-1}$   $MgH_2$  [7]; он предположительно мог образоваться в результате реакции иона магния с  $H_2$  при высоком давлении водорода. Однако другие пики КРС  $MgH_2$ , такие как  $B_{1g}$  при частоте  $310 \text{ см}^{-1}$  и, например, при частоте  $945 \text{ см}^{-1}$ , не наблюдались. Кроме того, интенсивность линии Н-Н в диапазоне частот  $4118\text{--}4173 \text{ см}^{-1}$  не уменьшалась в спектрах КРС образцов  $Mg_{0.6}SiO_{2.6}$ , гидрированных при  $P \geq 56$  кбар. Также образование дигирида магния должно было привести к значительным изменениям в характере кривой десорбции водорода для образцов, синтезированных при  $P \geq 56$  кбар, из-за высокой температуры разложения  $MgH_2$ . Подобный эффект также не наблюдался. Поэтому мы можем исключить образование  $MgH_2$  из дальнейшего рассмотрения. Образование таких соединений, как

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Si}_x\text{H}_{2x+2}$  или  $\text{Si}(\text{OH})_x$ , должно быть также исключено, потому что мы не наблюдали соответствующих линий в спектрах КРС наших образцов.

Второе и наиболее вероятное объяснение состоит в том, что появление нового сильного пика при частоте  $1370\text{ см}^{-1}$  в спектрах КРС образцов  $\text{Mg}_{0.6}\text{SiO}_{2.6}\text{-H}$ , синтезированных при  $P \geq 56$  кбар, обусловлено структурными изменениями в аморфной решетке  $\text{Mg}_{0.6}\text{SiO}_{2.6}$  без образования нового химического соединения водорода с магнием или кремнием. Как видно на рис. 3, этот пик возникает в том же частотном диапазоне, вблизи  $1300\text{ см}^{-1}$ , что и слабая линия в исходном соединении  $\text{Mg}_{0.6}\text{SiO}_{2.6}$ . Поэтому можно предположить, что пик при частоте  $1370\text{ см}^{-1}$  происходит от колебаний кластеров Si–O определенного типа, которые присутствовали в небольших количествах в исходном соединении, но стали основными строительными единицами для новой аморфной решетки образцов  $\text{Mg}_{0.6}\text{SiO}_{2.6}\text{-H}$ , полученных при  $P \geq 56$  кбар.

Следует отметить, что этот пик проявляется в спектрах комбинационного рассеяния примерно при том же давлении 56 кбар, что и преобразование в более плотное аморфное состояние ( $52.5$  кбар по нашим данным рентгеновской дифракции) и аномалия на зависимости  $x(P)$  ( $52.5\text{--}61$  кбар). Поэтому весьма вероятно, что все эти эффекты имеют общее происхождение, коим является фазовое превращение в аморфной решетке силиката  $\text{Mg}_{0.6}\text{SiO}_{2.6}$ , сопровождающееся его уплотнением.

Пик при частоте  $1370\text{ см}^{-1}$  никогда не наблюдался в спектрах комбинационного рассеяния стекол  $x\text{MgO} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ , изученных ранее при высоких давлениях. Однако это были исследования *in situ*, проведенные с использованием алмазных наковален [24, 25], и сильная и широкая линия алмаза при частоте  $1332\text{ см}^{-1}$  могла скрывать близлежащие относительно слабые и широкие линии КРС от исследуемых стекол. Например, даже валентная линия Si–O–Si при частоте  $1200\text{ см}^{-1}$  в чистом кварцевом стекле не наблюдалась в работе [24] из-за линии алмаза.

Что касается отсутствия пика при частоте  $1370\text{ см}^{-1}$  в спектрах КРС изученного ранее уплотненного стекла  $\text{MgSiO}_3$  [23], то мы можем объяснить это различием в методе приготовления исходных образцов, используемых в нашей работе. Yamada и др. получали свои аморфные образцы закалкой из расплава, в то время как наши образцы были синтезированы методом золь–гель. Как утверждается в разд. 3.2, колебательные полосы с частотами

выше  $1200\text{ см}^{-1}$  никогда не наблюдались в спектрах комбинационного рассеяния аморфных силикатов, закаленных из расплава, а полосы на частотах около  $1300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$  были отчетливо видны в спектрах аморфных  $\text{SiO}_2$  и  $30\text{MgO} \cdot 70\text{SiO}_2$ , полученных методом золь–гель [9]. Можно предположить, что эти новые моды колебаний происходят из структурных единиц, соответствующих более плотному строению аморфного кремнезема и силикатов. Прикладывание давления, следовательно, должно способствовать формированию таких единиц, и их концентрация в аморфном  $\text{Mg}_{0.6}\text{SiO}_{2.6}$  резко возрастает в довольно узком интервале давлений  $52.5\text{--}61$  кбар в манере, характерной для фазового перехода.

Несмотря на повышение плотности аморфного  $\text{Mg}_{0.6}\text{SiO}_{2.6}$  после фазового перехода, содержание водорода в нем продолжает расти при давлениях выше 61 кбар. Поэтому разумно ожидать, что в том же диапазоне давлений растворимость водорода в более плотноупакованных аморфных силикатах (таких как энстатит  $\text{MgSiO}_3$  или форстерит  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) также может достигать значительных величин.

## 5. ВЫВОДЫ

Растворимость водорода в аморфном силикате  $\text{Mg}_{0.6}\text{SiO}_{2.6}$  была исследована при высоких давлениях водорода. Образцы  $\text{Mg}_{0.6}\text{SiO}_{2.6}\text{-H}$ , насыщенные водородом при давлениях от 10 до 75 кбар при  $T = 250^\circ\text{C}$ , закаливались до температуры жидкого азота и изучались при атмосферном давлении методами комбинационного рассеяния света, рентгеновской дифракции и термодесорбции. Мольное соотношение  $\text{H}_2/\text{форм. ед.}$  исследуемых образцов увеличивалось с  $x = 0.12$  при  $P = 10$  кбар до  $x = 0.303$  при  $P = 75$  кбар. Построенная зависимость  $x(P)$  оказалась заметно нелинейной и даже имела небольшое убывание при давлениях  $52.5\text{--}61$  кбар. Результаты исследований методами комбинационного рассеяния света и рентгеновской дифракции позволяют предположить, что в этом интервале давлений образцы  $\text{Mg}_{0.6}\text{SiO}_{2.6}\text{-H}$  подвергаются фазовому переходу в более плотную аморфную модификацию.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-02-08508) и в рамках программы Российской академии наук «Физика элементарных частиц, ядерной физики фундаментальных и ядерных технологий».

## ЛИТЕРАТУРА

1. T. Sato, N. Funamori, and T. Yagi, *Nat. Comm.* **2**, 345 (2011).
2. V. S. Efimchenko, V. K. Fedotov, M. A. Kuzovnikov et al., *J. Phys. Chem. B* **117**, 422 (2013).
3. Y. Inamura, Y. Katayama, W. Utsumi et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 015501 (2004).
4. V. S. Efimchenko, V. K. Fedotov, M. A. Kuzovnikov et al., *J. Phys. Chem. A* **118**, 10268 (2014).
5. T. Sato, H. Takada, T. Yagi et al., *Phys. Chem. Miner.* **40**, 3 (2013).
6. D. H. Green and T. J. Falloon, in *the Earth's Mantle — Composition, Structure, and Evolution*, ed. by I. Jackson, Cambridge University Press, Cambridge (1998), p. 311.
7. A. B. Woodland and M. Koch, *Earth Planet. Sci. Lett.* **214**, 295 (2003).
8. D. J. Frost and C. A. McCammon, *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **36**, 389 (2008).
9. A. G. Sokol, G. A. Palyanova, Y. N. Palyanov et al., *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 5820 (2009).
10. E. Bali, A. Audetat, and H. Keppler, *Nature* **495**, 220 (2013).
11. A. Shinozaki, H. Hirai, H. Kagi et al., *Phys. Chem. Minerals* **39**, 123 (2012).
12. S. Kohara, J. Akola, H. Morita et al., *Proc. Nat. Acad. Sci.* **108**, 14780 (2011).
13. M. A. Kuzovnikov, V. S. Efimchenko, E. V. Filatov et al., *Sol. St. Comm.* **154**, 77 (2013).
14. J. A. Tangeman, B. L. Phillips, A. Navrotsky et al., *Geophys. Res. Lett.* **28**, 2517 (2001).
15. N. I. Agladze, A. J. Sievers, S. A. Jones et al., *Astrophys. J.* **462**, 1026 (1996).
16. A. G. Kalampounias, *Bull. Mater. Sci.* **34**, 299 (2011).
17. L. G. Khvostantsev, V. N. Slesarev, and V. V. Brazhkin, *High. Press. Res.* **24**, 371 (2004).
18. И. О. Башкин, В. Е. Антонов, А. В. Баженов и др., *Письма в ЖЭТФ* **79**, 280 (2004).
19. K. P. Meletov, A. A. Maksimov, I. I. Tartakovskii et al., *Chem. Phys. Lett.* **433**, 335 (2007).
20. P. McMillan, *Amer. Mineralogist* **69**, 622 (1984).
21. A. G. Kalampounias, N. K. Nasikas, and G. N. Papatheodorou, *J. Chem. Phys.* **131**, 114513 (2009).
22. A. Chrissanthopoulos, N. Bouropoulos, and S. N. Yannopoulos, *Vibrational Spectroscopy* **48**, 118 (2008).
23. A. Yamada, S. J. Gauduo, and C. E. Leshner, *J. Phys.: Conf. Ser.* **215**, 012085 (2010).
24. C. Weigel, M. Foret, B. Hehlen et al., *Phys. Rev. B* **93**, 224303 (2016).
25. S.-H. Shim and K. Catalli, *Earth and Planetary Sci. Lett.* **283**, 174 (2009).