# ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ ИМЕНИ В.С. СОБОЛЕВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

# ЧАНЫШЕВ Артем Дамирович

Экспериментальное исследование устойчивости и упругих свойств полициклических ароматических углеводородов при высоких давлениях и температурах

25.00.05 - минералогия, кристаллография

# ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель: д.г.-м.н. Литасов К.Д.

Новосибирск, 2016 г.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ТЕРМИНОВ	4
введение	6
ГЛАВА 1. ОБЗОР ДАННЫХ ПО РАСПРОСТРАНЕННОСТИ ПАУ В НЕДРАХ ЗЕМЛИ И	
КОСМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ	12
1.1 Распространенность ПАУ в недрах Земли	12
1.2. Распространенность ПАУ в космических объектах	15
1.3 Стабильность ПАУ при высоких давлениях и температурах	18
1.4 Структурные особенности ПАУ при высоком давлении	27
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ	28
2.1 Многопуансонные аппараты	28
2.2. Эксперименты с использованием синхротронного излучения	34
2.3 Эксперименты с использованием ячеек с алмазными наковальнями	39
2.4 Рамановская спектроскопия	40
2.5 Рентгеноспектральный микроанализ	40
2.6 Масс-спектрометрия	40
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПАУ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ	42
3.1 Исследование стабильности ПАУ с помощью рентгеновской дифрактометрии <i>in situ</i>	43
3.1.1 Нафталин	44
3.1.2. Аценафтен	47
3.1.3. Фенантрен	49
3.1.4. Антрацен	51
3.1.5. Пирен	54
3.1.6. Флуорантен	57
3.1.7. Бензо[а]пирен	58
3.1.8. Коронен	59
3.2. Сжимаемость и тепловое расширение ПАУ при высоких давлениях	63
3.2.1. Сжимаемость коронена при давлении до 6 ГПа	63
3.2.2. Тепловое расширение ПАУ при высоких давлениях 1,5-8 ГПа	70
3.3. Олигомеризация ПАУ при высоких давлениях и температурах	73
3.4. Рамановская спектроскопия продуктов разложения ПАУ	81
3.5 РТ-диаграммы фазовых взаимоотношений и параметров разложения (полимеризации) П	[АУ
	88

3.6 РТ-диаграммы параметров олигомеризации ПАУ	93
ГЛАВА 4. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПАУ В НЕДРАХ ЗЕМЛИ И КОСМИЧЕСКИХ О	ОБЪЕКТАХ95
4.1. Распространенность ПАУ в коре и верхней мантии Земли	95
4.2. Распространенность ПАУ в космических объектах	100
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	104
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	106

# СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ТЕРМИНОВ

Общие сокращения:

КР – комбинационное рассеяние

МАЛДИ – матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация

мол. – мольный

н.у. – нормальные условия, в контексте работы 25°С при 1 атм

а.е.м. – атомная единица массы

СИ – синхротронное излучение

MORB – базальты срединно-океанических хребтов

ПАУ – полициклические ароматические углеводороды

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ)\*:

Нафталин (нафталин, не внесен в классификацию IMA, обозначен "unnamed mineral")  $C_{10}H_8$ 

Фенантрен (раватит) С<sub>14</sub>Н<sub>10</sub>

Аценафтен С<sub>12</sub>Н<sub>10</sub>

Антрацен С<sub>14</sub>Н<sub>10</sub>

Пирен  $C_{16}H_{10}$ 

Флуорантен  $C_{16}H_{10}$ 

Тетрацен  $C_{18}H_{12}$ 

Бензо[а]пирен  $C_{20}H_{12}$ 

Пентацен  $C_{22}H_{14}$ 

Коронен (карпатит)  $C_{24}H_{12}$ 

Овален С<sub>32</sub>Н<sub>14</sub>

Гексабензокоронен  $C_{48}H_{24}$ 

Циркумкоронен С54Н18

\*в скобках дано название минерального вида (согласно классификации Международной минералогической ассоциации – IMA).

#### Список терминов:

нанокристаллический графит – «nanocrystalline carbon», графит, содержащий наноразмерные кристаллиты (Ferrari and Robertson, 2000).

аморфизованный графит – «amorphous carbon», дефектный графит с частично  $sp^3$  гибридизированными атомами углерода ( $\sim 20\%$ ) (Ferrari and Robertson, 2000).

тетраэдрический аморфизованный графит — «tetrahedral amorphous carbon», дефектный графит с преимущественно sp3 гибридизированными атомами углерода (~85%) (Ferrari and Robertson, 2000).

гидрирование — химическая реакция, включающая присоединение водорода к органическому соединению.

дегидрирование — химическая реакция отщепления водорода от молекулы органического соединения.

карбонизация — повышение содержания углерода в органическом веществе, происходящее под действием тепла или света.

Полимеразация – процесс образования высокомолекулярного вещества (полимера) путем многократного присоединения молекул стартового вещества (мономера). В состав молекул полимеров входят тысячи молекул исходных веществ, соединенных химическими связями.

Олигомеризация — процесс образования высокомолекулярного вещества (олигомера) путем присоединения молекул стартового вещества (мономера). Олигомеры занимают промежуточное положение по размеру между мономерами и полимерами.

#### **ВВЕДЕНИЕ**

#### Актуальность исследования

Исследование физических свойств химических полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) при высоких давлениях и температурах представляет особый интерес для петрологии, минералогии, метеоритики и космогеохимии в связи с широкой распространенностью ПАУ в земных и космических объектах. ПАУ, сформированные в приповерхностных условиях, были обнаружены, например, в породах гидротермальных комплексов Закарпатья (Украина) (Пиотровский, 1955) и пика Пикако (США) (Echigo et al., 2007), а также пирогенных комплексов угольных месторождений Фан-Ягноб (Таджикистан) (Nasdala and Pekov, 1993) и Кладно (Чехия) (Žáček, 1989). Среди них выделены минералы карпатит ( $C_{24}H_{12}$ ), раватит ( $C_{14}H_{10}$ ) и нафталин ( $C_{10}H_8$ , не внесен в классификацию IMA, обозначен как "unnamed mineral"). ПАУ, сформированные предположительно при больших давлениях, были найдены породах метаморфических комплексов пояса Риоке (Япония) (Sawada et al., 2008), а также в виде включений в гранате, цирконе, пикроильмените и алмазе из мантийных ксенолитов (Боткунов и др., 1985; Гаранин и др., 2011; Кулакова и др., 1982; Томиленко и др., 2015; 2016). В космических объектах ПАУ широко распространены в межзвездной пыли, протопланетарных дисках (d'Hendecourt and Ehrenfreund, 1997; Ehrenfreund and Charnley, 2000; Hudgins et al., 2005; Puget and Leger, 1989; Tielens, 2008) и метеоритах (Becker et al., 1997; Krishnamurthy et al., 1992; Oro et al., 1971).

Теоретические И экспериментальные исследования стабильности углеводородных соединений при высоких давлениях и температурах позволили существенно расширить наше представление о распространенности ПАУ в мантии Земли и метеоритах (Зубков, 2001; Kolesnikov et al., 2009; Lobanov et al., 2013; Sokol et al., 2001; Spanu et al., 2011; Sverjensky et al., 2014; Zhang and Duan, 2009). Ряд теоретических исследований предсказывают увеличение ДОЛИ тяжелых углеводородов, в том числе ПАУ, в системах С-Н с ростом давления и температуры

(Зубков, 2001; Чекалюк, 1967; Spanu et al., 2011). Ограниченная температурная стабильность ПАУ при высоких давлениях экспериментально была подтверждена в исследованиях (Сокол и Пальянов, 2004; Сокол и др., 2004; Davydov et al., 2004; Sokol et al., 2001; Wentorf, 1965), однако на основании этих данных нельзя оценить границы разложения ПАУ в зависимости от давления.

В данной работе на основании оригинальных экспериментальных данных определены параметры устойчивости, олигомеризации, сжимаемости и теплового расширения ПАУ при высоких давлениях и температурах. Изучение структурных особенностей и термоупругих свойств ПАУ позволило расширить имеющиеся представления о кристаллохимии молекулярных соединений, в основном базирующиеся на данных, полученных при атмосферном давлении и комнатной температуре. Исследование олигомеризации и полимеризации углеводородов при высоких давлениях и температурах необходимо для интерпретации широкого разнообразия ПАУ в земных и космических объектах.

#### Цели и задачи исследования

**Цель работы:** определение границ фазовых переходов, упругих свойств, параметров разложения и олигомеризации ПАУ в интервале давлений 1,5-16 ГПа и температур 300-973 К.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- 1. Разработать методику изучения твердых ПАУ при высоких давлениях и температурах *in situ* в изолированных системах с использованием многопуансонных гидравлических прессов и СИ.
- 2. Исследовать *in situ* границы фазовых переходов, плавления и разложения ПАУ при высоких давлениях и температурах методами рентгеновской дифрактометрии.
- 3. Исследовать закалочные продукты опытов лабораторных экспериментов методами МАЛДИ и КР спектроскопии.
- 4. На основании полученных дифрактограмм при высоких давлениях и температурах определить параметры сжимаемости и теплового расширения ПАУ.

#### Научная новизна

Впервые экспериментально определены границы полей устойчивости и построены РТ-диаграммы фазовых взаимоотношений и параметров разложения ПАУ в диапазоне давлений 1,5-15,5 ГПа. Получены данные о характере олигомеризации тяжелых ПАУ при высоких давлениях и температурах. Определен механизм олигомеризации ПАУ при давлениях 3,5-16,0 ГПа в интервале температур 300-873 К.

#### Теоретическая и практическая значимость работы

- 1) Определены РТ-диаграммы фазовых взаимоотношений и параметров разложения (полимеризации) ПАУ: нафталина, антрацена, пирена в интервале давлений 1,5-8,0 ГПа и коронена в интервале давлений 1,5-15,5 ГПа при температурах 300-973 К. Данные о параметрах устойчивости и фазовых взаимоотношений ПАУ при высоких давлениях и температурах необходимы для всестороннего исследования физико-химических свойств углеводородных систем в недрах Земли и космических объектов.
- 2) Полученные автором данные о влиянии давления и температуры на структуру и степень олигомеризации ПАУ пополняют систематику простых химических соединений.
- 3) Рассчитанные параметры сжимаемости и теплового расширения ПАУ могут быть использованы для расчета реакций с участием углеводородов при высоких давлениях.

# Методология, методы исследования и личный вклад автора

В основу работы положены результаты экспериментов, проведенных на многопуансонных гидравлических аппаратах высокого давления и в ячейках с алмазными наковальнями в период с 2012 по 2016 годы. В диссертационной работе использованы результаты экспериментов с помощью метода *in situ* рентгеновской дифрактометрии с использованием СИ на станциях высокого давления в центре синхротронного излучения SPring-8 (Хиого, Япония) и в Сибирском центре

синхротронного и терагерцового излучения ИЯФ СО РАН (Новосибирск). Серии закалочных экспериментов были проведены в лабораториях ИГМ СО РАН, университета Тохоку (Сендай, Япония) и университета Окаяма (Мисаса, Япония). Данные о составе закалочных фаз были получены с использованием метода МАЛДИ и рентгеноспектрального микроанализа (микрозонд) в университете Тохоку (Япония), а также спектроскопии комбинационного рассеяния (Раман) в ИГМ СО РАН (Новосибирск). Личный вклад автора состоит в непосредственном участии в подготовке и проведении всех экспериментальных и аналитических работ, обработке и интерпретации полученных данных, написании текстов статей, тезисов и материалов конференций.

#### Основные зашишаемые положения

- 1) Максимальные температуры устойчивости ПАУ, установленные методом рентгеновской дифрактометрии *in situ* в интервале давлений 1,5-15,5 ГПа, не превышают 973 К, что существенно ниже РТ-области формирования природных алмазов и минералов кимберлитов.
- 2) Исследование сжимаемости ПАУ показало, что модуль всестороннего сжатия увеличивается с количеством бензольных колец. Нафталин, антрацен и коронен обладают низкими коэффициентами теплового расширения при давлениях 1,3-7,5 ГПа и температурах 473-873 К ( $\alpha \sim 10^{-5} \ {\rm K}^{-1}$ ), сопоставимыми с коэффициентами теплового расширения породообразующих минералов мантии Земли.
- 3) При давлениях 3,5 и 7,0 ГПа ПАУ олигомеризуются при температурах 500-873 К за счет последовательного дегидрирования и формирования единичной связи углерод-углерод двух соседних олигомеров. При более высоких давлениях (16,0 ГПа) образование димеров ПАУ происходит при Установленные PT комнатной температуре. параметры определяют возможность формирования олигомеров ПАУ В условиях низкотемпературного регионального метаморфизма, связанного с зонами субдукции.

#### Апробация результатов исследования

По теме диссертации опубликовано 6 статей в российских и зарубежных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК. Отдельные положения работы представлены в тезисах, докладах и материалах ряда крупных международных научных конференций: III международный симпозиум «Глубинный цикл углерода» (Новосибирск, 2011 г.), IX международный симпозиум «Динамика воды» (Сендай, Япония, 2012 г.), 50-ая Международная научная студенческая конференция (Новосибирск, 2012 г.), Совещание японского геохимического сообщества 2012 (Сендай, Япония, 2012 г.), всероссийское совещание «Современные проблемы геохимии», посвященное 95-летию со дня рождения академика Л.В. Таусона (Иркутск, 2012 г.), 51-ая Международная научная (Новосибирск, конференция 2013 г.), Геохимическая студенческая Гольдшмидтовская конференция 2013 (Флоренция, Италия, 2013 г.), международный симпозиум «Достижения в исследованиях при высоком давлении» (Новосибирск, 2014 г.), VII Сибирская научно-практическая конференция молодых ученых по наукам о Земле (Новосибирск, 2014 г.), XVII Российское совещание по экспериментальной минералогии (Новосибирск, 2015 г.), ІІ международный симпозиум «Достижения в исследованиях при высоком давлении» (Новосибирск, 2015 г.), Геохимическая Гольдшмидтовская конференция 2016 (Йокогама, Япония, 2016 г.), III международный симпозиум «Достижения в исследованиях при (Новосибирск, давлении» 2016 г.), II международная конференция «Наука будущего» (Казань, 2016 г.).

# Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 195 наименований. Объем диссертации составляет 123 страницы, включая 48 иллюстраций и 6 таблиц.

#### Благодарности

Работа выполнена в лаборатории минералов высоких давлений и алмазных месторождений ИГМ СО РАН под руководством в.н.с., д.г.-м.н., профессора РАН К.Д. Литасова, которому автор выражает свою глубокую признательность. За помощь в проведении отдельных экспериментальных этапов работы автор благодарит коллектив лабораторий профессора Э. Отани (Университет Тохоку, Сендай, Япония), профессора Т. Йошино (Университет Окаяма, Мисаса, Япония), и коллектив станции ВL04В1 ускорительного комплекса SPring-8. Отдельную благодарность хочется выразить доктору Й. Фурукаве за помощь в проведении измерений методом МАЛДИ. Автор выражает искреннюю благодарность своим российским коллегам и соавторам д.г.-м.н. А.Ф. Шацкому, к.г.-м.н. А.Ю. Лихачевой, к.г.-м.н. И.С. Шарыгину, к.г.-м.н. А.М. Дымшиц, к.г.-м.н. П.Н. Гаврюшкину, к.г.-м.н. С.В. Ращенко. За ценные замечания при подготовке диссертации автор благодарен д.г.-м.н. Ю.Н. Пальянову, д.г.-м.н. В.М. Сонину, д.г.-м.н. А.Г. Соколу.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований № 12–05–00841 и Министерства образования и науки РФ № 14.В25.31.0032.

# ГЛАВА 1. ОБЗОР ДАННЫХ ПО РАСПРОСТРАНЕННОСТИ ПАУ В НЕДРАХ ЗЕМЛИ И КОСМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

#### 1.1 Распространенность ПАУ в недрах Земли

ПАУ являются одними из наиболее распространенных углеродсодержащих молекул во Вселенной. На поверхности Земли ПАУ были обнаружены в породах совершенно различного генезиса, образовавшихся как в субповерхностных условиях, так и в мантийных. ПАУ, сформированные на поверхности Земли, были найдены в породах пирогенных комплексов угольных месторождений Фан-Ягноб (Таджикистан) (Nasdala and Pekov, 1993) и Кладно (Чехия) (Žáček, 1989). ПАУ, сформированные в приповерхностных условиях, были обнаружены, например, в породах гидротермальных комплексов Закарпатья (Украина) (Пиотровский, 1955), пика Пикако (США) (Echigo et al., 2007), Срединно-Атлантического хребта (Simoneit, 2000). ПАУ в породах гидротермальных комплексов образовались на заключительных этапах процесса гидротермального минералообразования (Echigo and Kimata, 2010). ПАУ, сформированные при больших давлениях, были найдены в породах метаморфических комплексов пояса Риоке (Япония), где их образование связывают, главным образом, с разогревом магматическим телом вмещающих пород и инфильтрацией летучими компонентами магмы (Н2, СО) керогена в пелитовых толщах (Sawada et al., 2008).

Среди ПАУ выделены минералы: нафталин -  $C_{10}H_8$ , не внесен в классификацию IMA, обозначен "unnamed mineral" (Žáček ,1989), краточвиллит -  $C_{13}H_{10}$  (Rost, 1937), раватит -  $C_{14}H_{10}$  (Nasdala and Pekov, 1993), симонеллит -  $C_{19}H_{24}$  (Foresti and Riva di Sanseverino, 1969), фичтелит -  $C_{19}H_{34}$  (Strunz, 1962; Mace and Peterson, 1995), динит -  $C_{20}H_{36}$  (Franzini et al., 1991), хартит -  $C_{20}H_{34}$  (Bouška et al., 1998), идриаллит -  $C_{22}H_{14}$  (Strunz and Contag, 1965) и карпатит -  $C_{24}H_{12}$  (Пиотровский, 1955) (Рис. 1.1).

ПАУ, также, как и более легкие углеводороды, были обнаружены спектрометрическими методами в виде включений в минералах из мантийных

ксенолитов (Боткунов и др., 1985; Гаранин и др., 2011; Кулакова и др., 1982; Томиленко и др., 2009; 2015; 2016; Melton and Giardini, 1974). Включения ПАУ были обнаружены в гранате, цирконе и алмазе из кимберлитов трубки «Мир», причем набор этих углеводородов достаточно однообразен в разных образцах и включает нафталин, пирен, фенентрен и бензо[а]пирен (Кулакова и др., 1982). По мнению авторов, ПАУ в минералах из мантийных пород образуются в результате последовательной поликонденсации простых углеводородных молекул, включающей стадии С<sub>6</sub>- и С<sub>5</sub>- дегидроциклизации, изомеризации, ароматизации и др., сопровождающейся отщеплением более легких молекул Н<sub>2</sub>, СН<sub>4</sub> и пр. (Кулакова и др., 1982).

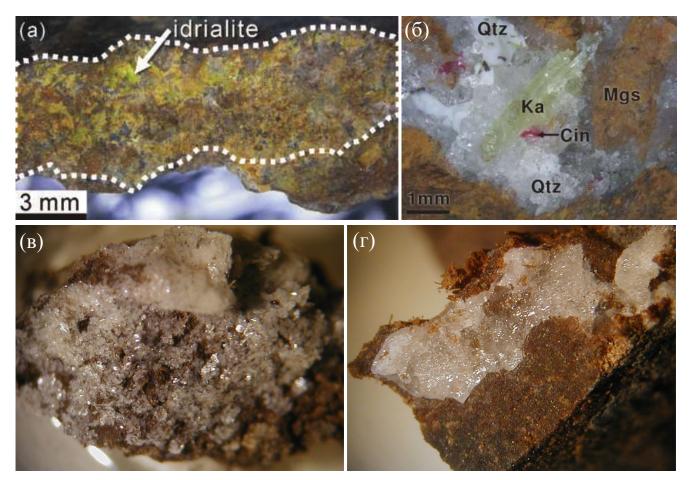


Рис. 1.1. Фотографии ПАУ, классифицированных как минеральные виды: (а) идриаллит  $C_{22}H_{14}$ . Фотография из работы (Echigo et al., 2009); (б) карпатит (Ka)  $C_{24}H_{12}$ . Qtz – кварц, Cin – киноварь, Mgs – магнезит. Фотография из работы (Echigo et al., 2007); (в) раватит  $C_{14}H_{10}$ ; (г) симонеллит  $C_{19}H_{24}$ . Фотографии раватита (в) и симонеллита (г) любезно предоставлены Dr. Thomas Witzke (оригинальный источник - <a href="http://tw.strahlen.org/indengl.html">http://tw.strahlen.org/indengl.html</a>).

#### 1.2. Распространенность ПАУ в космических объектах

Важность изучения ПАУ также связана с их широкой распространенностью в составе межзвездной пыли, где их количество достигает, по оценочным данным, до 20% от общего содержания углерода (d'Hendecourt and Ehrenfreund, 1997; Ehrenfreund and Charnley, 2000; Hudgins et al., 2005; Puget and Leger, 1989; Tielens, 2008). Чрезвычайная стабильность ПАУ в космическом пространстве обусловлена, судя по всему, электронной делокализацией в плоскости бензольного кольца (Ehrenfreund and Charnley, 2000). Условия окружающей среды и поле локального ультрафиолетового излучения определяют их заряд и состояние гидрирования (Ehrenfreund and Charnley, 2000). Также в межзвездной пыли были обнаружены частицы силикатов, карбида кремния и нанокристаллического алмаза. На основании теоретических расчетов было выдвинуто предположение, что молекулы полициклических ароматических углеводородов могут быть уничтожены или фрагментированы в областях с преобладанием ультрафиолетового излучения (Allain et al., 1996). Большие молекулы ПАУ оказывают огромное влияние на разогрев космического газа и степень ионизации межзвездного пространства (Joblin and Tielens, 2011; Tielens, 2008).

Тем не менее, несмотря на столь широкое распространение ПАУ, их формирование в межзвездном и околозвездном пространстве остается плохо изученным. Предлагаемые реакции, ведущие к образованию сложных больших молекул ПАУ, не могут объяснить их широкую вариативность. Формирование ПАУ в космическом пространстве могло происходить во внешних слоях атмосферы углеродных результате ударной звезд В консолидации углеродсодержащего космического вещества (Jura and Kroto, 1990), в ходе ацетиленовой полимеризации под воздействием УФ излучения (Cernicharo et al., 2001; Fonfría et al., 2008; Pilleri et al., 2012), либо в результате нейтральных реакций без участия заряженных ионов в диффузном межзвездном газе (Bettens and Herbst, 1996; Ehrenfreund and Charnley, 2000).

Последние экспериментальные работы в области синтеза молекул полиароматических углеводородов при сверхнизких давлениях в вакуумных

камерах выявили термальное гидрирование графена и дефрагментацию молекул ПАУ при 750-1200 К (Merino et al., 2014). Авторы предполагают, что подобный процесс формирования ПАУ в космическом пространстве может протекать вблизи стареющих звезд – красных гигантов (Рис. 1.6) (Merino et al., 2014). В этой модели предполагается последовательная конденсация межзвездной пыли карбида кремния вблизи звезды (1-5 R\*) (Fonfría et al., 2008; Frenklach et al., 1989), сублимация кремния и сегрегация углерода (2-3 R\*), поверхностное гидрирование молекул углерода (3-5 R\*) и фрагментация ПАУ (5-8 R\*) (Рис. 1.6) (Мегіпо et al., 2014). Здесь: R\* - радиус красного гиганта. В ходе своей дальнейшей эволюции частицы космической пыли могут быть вовлечены в процессы ударной консолидации в межзвездной среде или в протопланетном диске (Tielens, 2008).

Находки ПАУ в метеоритах также свидетельствуют о важности их изучения. При исследовании метеорита Мурчисон, изолированного от контакта с земным веществом сразу после падения, было выявлено более 30 различных ПАУ с атомными массами от 128 (нафталин) до 200 (пирен) методами газовой хроматографии (Krishnamurthy et al., 1992; Oro et al., 1971). Также большое количество ПАУ с атомными массами от 128 (нафталин) до 300 (коронен) было найдено в марсианских метеоритах (Becker et al., 1997). Подобное разнообразие ПАУ может быть объяснено ударной ароматизацией и полимеризаций исходного углеводородного вещества хондритов. Углистые хондриты, содержащие в своей матрице ПАУ, могли служить источником внеземного органического пребиотического материала в ходе ранней аккреции и бомбардировки Земли 3,8-4,5 млрд. лет назад (Anders, 1989; Chyba and Sagan, 1992; Chyba et al., 1990).

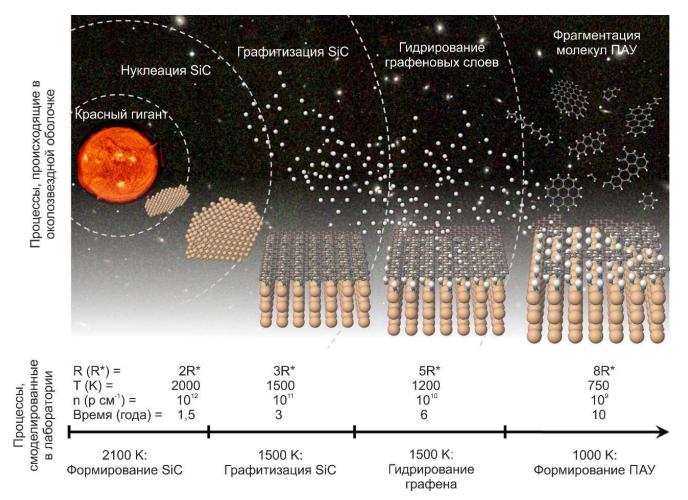


Рис. 1.2. Этапы формирования межзвездных ПАУ и ароматических-алифатических молекул вблизи стареющих звезд (красных гигантов), разделенные на четыре этапа. (1) Образование карбида кремния в газовой фазе и конденсации в микро- и наноразмерные зерна (T = 2000K; 1-5 R\*). (2) Закалка пыли карбида кремния из-за близости от звезды и последующее формирование графита и графена (T = 2000-1500K, 1-5 R\*). (3) Поверхностное взаимодействие с атомарным водородом (T = 1500-1200K; 5-20 R\*). (4) Последовательное гидрирование графена и фрагментация ПАУ (T = 1200-1000K, 5-20 R\*). Значения температуры взяты из работы (Virojanadara et al., 2010). R\* - радиус красного гиганта. Нижний ряд: температура в лабораторных экспериментах.

По данным работы (Merino et al., 2014).

### 1.3 Стабильность ПАУ при высоких давлениях и температурах

Многие исследования были посвящены экспериментальному изучению стабильности ПАУ при атмосферном давлении и высокой температуре. Температуры плавления при атмосферном давлении были определены в диапазоне 353 - 711 К для большого количества ПАУ от нафталина до коронена (Lide and Haynes, 2009). Более тяжелые полициклические ароматические углеводороды, как правило, имеют более высокую температуру плавления при атмосферном давлении (Таблица 1.1). Карбонизация расплавов ПАУ при атмосферном давлении была установлена в узком температурном интервале для всех исследованных веществ 823 - 873 К (Johns et al., 1962; Mochida et al., 1981; Scaroni et al., 1991; Talyzin et al., 2011). Кроме этого, твердые и расплавленные ПАУ подвергаются различным преобразованиям при высоких температурах, в том числе полимеризации, поликонденсации, крекингу, молекулярной перегруппировке, дегидрированию и т.д.

Таблица 1.1 Изученные в работе ПАУ, их формулы, свойства, структуры при 1 атм.

	Формула	$T_{\text{плавления}},$ $K$	$T_{\text{кипения}},$ $K$	Плотность, $\Gamma/\text{см}^3$	Состояние при н.у.	Молекула
Нафталин	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	353	491	1,140	Твердый	***
Аценафтен	$C_{12}H_{10}$	367	552	1,222	Твердый	***
Фенантрен	$C_{14}H_{10}$	374	605	1,180	Твердый	***
Антрацен	$C_{14}H_{10}$	491	613	1,250	Твердый	<b>200</b>
Пирен	$C_{16}H_{10}$	420	677	1,271	Твердый	***
Флуорентен	$C_{16}H_{10}$	384	648	1,252	Твердый	**
Бензо[а]пирен	$C_{20}H_{12}$	452	768	1,240	Твердый	****
Коронен	$C_{24}H_{12}$	711	798	1,460	Твердый	***

Влияние давления на поведение органических соединений было также интенсивно исследовано в последние годы. Олигомеризация ПАУ при комнатной температуре и высоком давлении была определена для молекул бензола (Fitzgibbons et al., 2015; Shinozaki et al., 2014), пропена (Mugnai et al., 2004b), бутадиена (Mugnai et al., 2004a), глицина (Sugahara and Mimura, 2014) и аланина (Fujimoto et al., 2015; Ohara et al., 2007). Олигомеризация бензола была объяснена перекрытием π-орбиталей и уменьшением межмолекулярных расстояний (Ciabini et al., 2006; Shinozaki et al., 2014).

В результате предыдущих экспериментальных исследований ПАУ методом дифференциального термического анализа в аппаратах типа поршень-цилиндр при давлении до 3-4 ГПа были установлены линии плавления нафталина и бензо[а]пирена (Akella and Kennedy, 1970). Важной особенностью поведения ПАУ при высоких давлениях является карбонизация из кристаллического состояния при нагреве без образования жидкой фазы (Chanyshev et al., 2015a;b; Davydov et al., 2004). Разложение некоторых ПАУ было исследовано при 8 ГПа и температурах 673-1273 К в экспериментах на аппарате типа «тороид» методами рамановской спектрометрии, рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии (Davydov et al., 2004). В этой работе был установлен интервал разложения нафталина, антрацена, пентацена, перилена и коронена между 873 и 1073 К. Среди продуктов разложения авторами был обнаружен углеродистый агрегат с преобладанием разупорядоченного графита и аморфного вещества; при повышении температуры до 1273-1473 К было обнаружено последовательное формирование графита и алмаза (Davydov et al., 2004). В экспериментах с использованием беспрессовой аппаратуры высокого давления «разрезная сфера» БАРС при 5,7 ГПа было показано разложение антрацена при 1700 К (Сокол и Пальянов, 2004; Сокол и др., 2004; Sokol et al., 2001). Среди основных продуктов разложения были определены графит и молекулярный водород (Сокол и др., 2004; Sokol et al., 2001). При высоких давлениях 15 ГПа и температурах 2273-2573 К образование графита и алмаза из нафталина, антрацена, камфена, пирена и флуорена было показано в работе (Wentorf, 1965).

Кроме этого, ПАУ исследовали в ударно-волновых экспериментах при давлениях до 20-35 ГПа (Мітига and Тоуата, 2005; Мітига et al., 2005). В этих экспериментах загружалась смесь фенантрена, флуорантена и пирена с силикатами (серпентин, оливин). Среди экспериментальных продуктов методом газовой хроматографии были установлены полимеры исходных ПАУ с атомными массами до 400 ед. (бипирен). Однако, такой важный параметр, как температура, в ударном эксперименте не контролировался (или он не приводится в отмеченных работах).

Термодинамическое моделирование состава компонентов глубинного флюида основывается на минимизации энергии Гиббса при изменении давления, температуры и фугитивности кислорода в системе. При изучении природных образцов гранатовых перидотитов было установлено, что окислительновосстановительные условия в верхней мантии приблизительно соответствуют буферу фаялит-магнетит-кварц (FMQ) (Frost and McCammon, 2008). С увеличением глубины до 250-300 км фугитивность (fO2) кислорода уменьшается и приближается к другому кислородному буферу, железо-вюстит (IW) (Puc. 1.3) (Frost and McCammon, 2008).

Значения  $fO_2$  для гранатовых перидотитов можно получить, используя равновесие:

 $2 \text{ Fe}^{2+}_{3}\text{Fe}^{3+}_{2}\text{Si}_{3}\text{O}_{12} \text{ (Grt)} = 4 \text{ Fe}_{2}\text{SiO}_{4} \text{ (Ol)} + 2 \text{ FeSiO}_{3} \text{ (Opx)} + \text{O}_{2}$  (1) которое описывает поведение скиагитового компонента ( $\text{Fe}^{2+}_{3}\text{Fe}^{3+}_{2}\text{Si}_{3}\text{O}_{12}$ ) в гранате (Gudmundsson and Wood, 1995). Значения  $f\text{O}_{2}$ , рассчитанные для гранатовых перидотитов с использованием уравнения (1), уменьшаются с повышением давления (Woodland and O'Neill, 1993). На Рис. 1.4 показан расчет фугитивности кислорода, нормированной по буферу железо-вюстит, выполненный для среднего перидотита (пиролита по (Green and Ringwood, 1968)) в зависимости от глубины (Frost and McCammon, 2008). Кривая А, рассчитанная для стандартного гранатового перидотита с  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{общ.}}=2\%$ , пересекает кривую осаждения металла при давлении около 8 ГПа. При этих параметрах часть железа и никеля из силикатов будет восстанавливаться до металлической фазы.

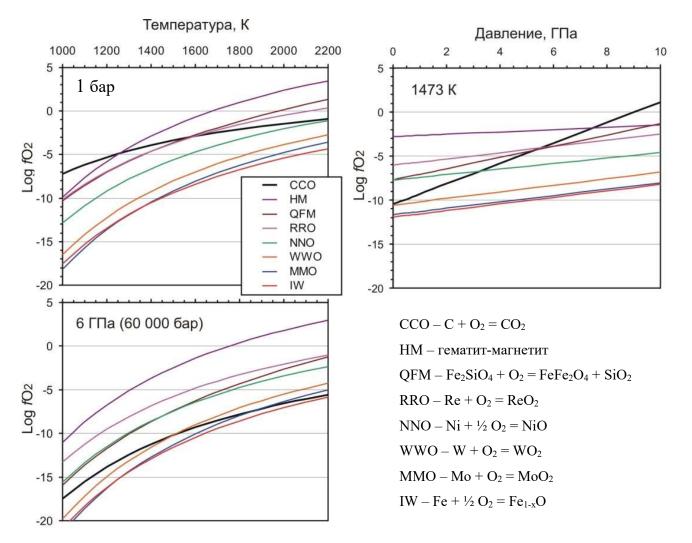


Рис. 1.3. Зависимость  $fO_2$  буферных реакций от температуры и давления. Параметры уравнения для построения буфера ССО взяты из (Jakobsson and Oskarsson, 1994), для буфера HM из (Robie and Hemingway, 1995), для буфера QFM из (O'Neill and Wall, 1987), для буфера RRO из (Pownceby and O'Neill, 1994), для буферов NNO, WWO и IW из (O'Neill and Pownceby, 1993), для буфера MMO из (O'Neill, 1986).

По данным работы (Литасов, 2011).

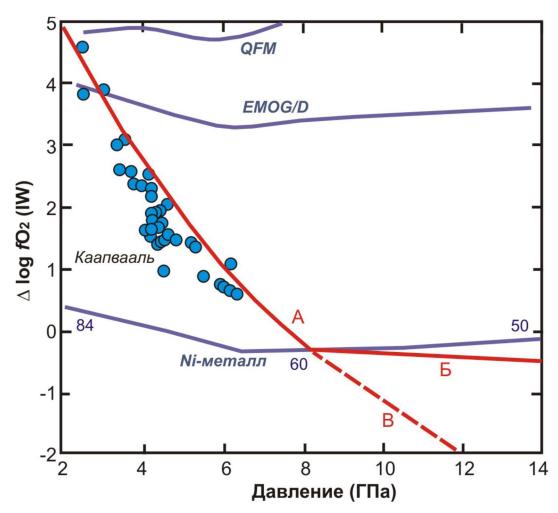


Рис. 1.4. Фугитивность кислорода, определенная для гранатовых перидотитов вдоль геотермы континентального щита (40 мВт/см²) как функция давления (Frost and McCammon, 2008). Кривая «Nі-металл» рассчитана для перидотита, цифрами показано содержание Ni (мол.%) в FeNi-сплаве. Кривая А рассчитана по уравнению (1) с Fe³+/Fe₀біц.=2% в перидотите. Кривая Б соответствует изменению фугитивности кислорода в результате выделения металлической фазы, кривая В показывает метастабильную экстраполяцию кривой А без осаждения металлической фазы.

По данным работы (Frost and McCammon, 2008).

Термодинамическое моделирование состава компонентов системы С-О-Н для узкого набора веществ показывает, что вдоль мантийной адиабаты при значениях  $fO_2$  вдоль кривой А—Б на Рис. 1.5 состав системы меняется от  $CO_2$ - $H_2O$ -флюида при давлении ниже 4 ГПа, через существенно водный флюид при 5-6 ГПа (водный максимум), до  $CH_4$ - $H_2O$  флюида при давлении более 8 ГПа (Рис. 1.3) (Кадик и Луканин, 1986; Кадик и др, 1989; Belonoshko and Saxena, 1992; Frost and МсСаттоп, 2008; Zhang and Duan, 2009). Последние расчеты, основанные на минимизации энергии Гиббса летучих компонентов, показали, что флюид в равновесии с метаморфизованными субдуцируемыми осадочными породами может состоять из  $CO_2$ ,  $CH_4$  и более тяжелых углеводородов (Sverjensky et al., 2014).

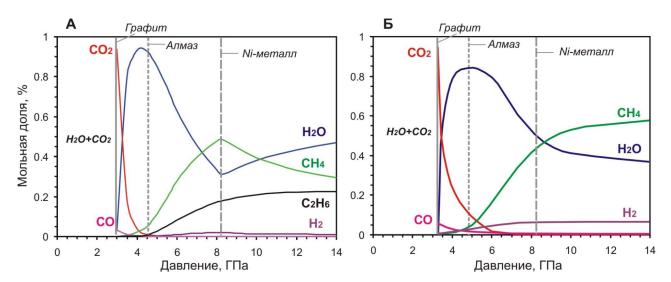


Рис. 1.5. Зависимость состава глубинного флюида в равновесии с графитом / алмазом от давления, определенная вдоль мантийной адиабаты с потенциальной температурой 1550 К (A) и 1473 К (Б) и  $fO_2$ , соответствующей кривым A и Б на Рис. 1.2. Соотношение компонентов рассчитано для смеси газов с использованием уравнений состояния: A) – (Zhang and Duan, 2009), с учетом этана и экстраполяции данных выше  $10 \Gamma\Pi a$ ; Б) – (Belonoshko and Saxena, 1992).

По данным работ (Литасов, 2011; Frost and McCammon, 2008).

Однако, существуют расчетные модели, основанные на экстраполяции уравнений состояния углеводородов в области высоких давлений и температур, свидетельствующие о повышенной стабильности тяжелых углеводородов (алканов, алкенов, ПАУ) при РТ-условиях мантии Земли (Зубков, 2000; 2001; Чекалюк, 1967; Kenney et al., 2002; Spanu et al., 2011). В простой С-Н системе увеличение доли тяжелых углеводородов с глубиной впервые было показано в работе (Чекалюк, 1967): в переходном слое доля ПАУ становится превалирующей, тогда как количество метана снижается до 3-10 % (Рис. 1.6). В литосферной мантии доля метана составляет от 80 до 100% (Чекалюк, 1967).

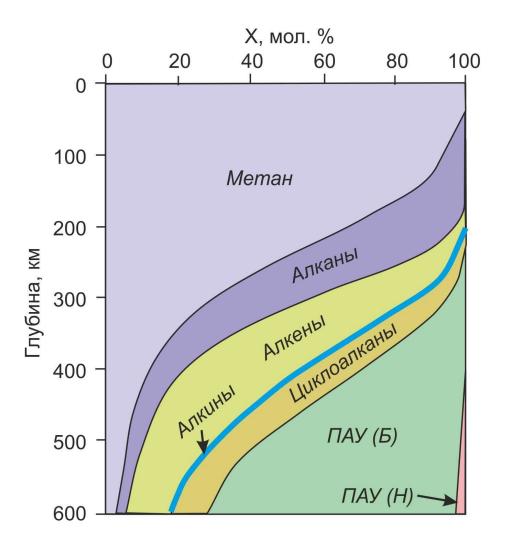


Рис. 1.6. Расчетный компонентный состав С-H флюида в состоянии термодинамического равновесия. Содержания компонентов в мольных процентах. Б – ПАУ на основе бензола, H – ПАУ на основе нафталина.

По данным работы (Чекалюк, 1967).

В более поздних теоретических исследованиях также было показано увеличение доли тяжелых углеводородов с глубиной, как в простых С-Н системах, так и в более сложных C-H-O-S-N (Зубков, 2000). Увеличение содержания кислорода в системе приводит к возрастанию в мантии кислородсодержащих углеводородных соединений и окислов углерода и азота и расширению поля особенно литосфере устойчивости воды, В (Рис. 1.7) (Зубков, Термохимические расчеты стабильности простых углеводородов, основанные на расчетах из первых принципов молекулярной динамики, показали, что с ростом давления метан диссоциирует с образованием более тяжелых алканов и алкенов при 4000 K (Spanu et al., 2011).

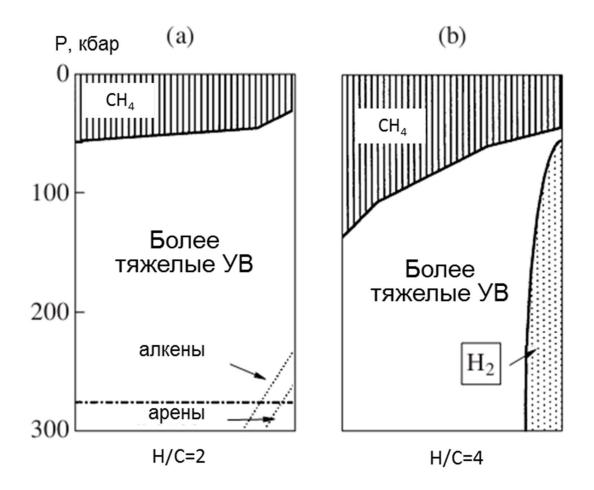


Рис. 1.7. Термодинамическая модель состава C-H флюида. (a) - H/C = 2, (b) - H/C = 4. По оси абсцисс содержания компонентов в мольных процентах.

По данным работы (Зубков, 2000).

Образование простых углеводородных молекул из неорганических соединений (СО, Н<sub>2</sub>) под воздействием металлических катализаторов при атмосферном давлении впервые было показано в 1925 г. немецкими учеными Францом Фишером и Гансом Тропшом (Fischer et al., 1925). Данный метод, названный процессом Фишера-Тропша, активно применяется в производстве синтетических углеводородов. Позднее данный метод был значительно улучшен, была экспериментально определена широкая вариативность катализаторов и исходных материалов (Khodakov et al., 2007; Vannice, 1976; Wender, 1996).

При высоких давлениях и температурах возможность синтеза углеводородов из неорганических соединений была экспериментально подтверждена в работах (Барелко и др., 2013; Сонин и др., 2014; Шарапов и др., 2007; Scott et al., 2004; Sharma et al., 2009). В последних экспериментальных работах, выполненных в ячейках с алмазными наковальнями И лазерным нагревом простых углеводородных системах, было показано, что метан является основным компонентом глубинного флюида при Р-Т условиях земной коры и астеносферной мантии (Benedetti et al., 1999; Kolesnikov et al., 2009; Lobanov et al., 2013; Zerr et al., 2006). При более высоких температурах и давлениях состав углеводородного флюида отвечает смеси более тяжелых алканов и алкенов (Kolesnikov et al., 2009; Lobanov et al., 2013).

#### 1.4 Структурные особенности ПАУ при высоком давлении

Кристаллохимические свойства ПАУ активно исследовались на протяжении последних 70 лет. Пространственная группа нафталина, впервые определенная при н.у. как  $P2_1/a$  (Abrahams et al., 1949), стабильна, как минимум, до 13 ГПа (Likhacheva et al., 2014). Аценафтен при н.у. характеризуется пространственной группой  $P2_1am$  (база данных PDF4+, № 00-034-1656); при высоких давлениях стабильности фазы  $P2_1 am$  аценафтена отсутствуют. пространственная группа фенантрена была определена как  $P2_1$  (Peters et al., 1966). В предыдущих экспериментальных исследованиях при высоких давлениях был определен фазовый переход фенантрена  $P2_1$  -  $P2_1/n$  при 0,7 ГПа и 293 К (Fabbiani et al., 2004). Пространственная группа антрацена была определена как  $P2_1/a$  при н.у. (Mathieson et al., 1950). Фазовых переходов антрацена при комнатной температуре не было обнаружено до давления 22,6 ГПа (Oehzelt et al., 2003). Для пирена при н.у. было определено две структуры: стабильная  $P2_1/a$  (I) и метастабильная  $P2_1/a$  (II) (Jones et al., 1978; Robertson and White, 1947). Фазовый переход пирена I-II был впервые определен при атмосферном давлении и 110 К в работе (Jones et al., 1978). При комнатной температуре фазовый переход пирена І-ІІ был определен при 0,3 ГПа (Fabbiani et al., 2006). Структурные характеристики флуорантена ранее не исследовались. Пространственная группа бензо[а]пирена была определена при н.у. (Contag, 1978); при высоких давлениях кристаллохимических  $P2_{1}/a$ исследований бензо[а]пирена не проводилось. Коронен при н.у. кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа  $P2_1/a$ ) (Fawcett and Trotter, 1966; Robertson and White, 1945). Известно два высокобарических фазовых перехода коронена в области 1,5 и 12,2 ГПа, определенных методами рентгеновской дифрактометрии и ИК- и КР-спектроскопии (Jennings et al., 2010). Для фаз высокого давления предложены следующие пространственные группы:  $P2_1/a$  для фазы I ( $P \le$ 1,5 ГПа), P2/m для фазы II (1,5  $\leq$  P  $\leq$  12,2 ГПа) и Pmmm для фазы III ( $P \geq$  12,2 ГПа) (Zhao et al., 2013).

#### ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

С методической точки зрения эксперименты можно разделить на две группы: (1) выполненные в многопуансонных прессах при высоком давлении до 16 ГПа и комнатной и высокой температуре и (2) в ячейках с алмазными наковальнями при высоком давлении до 6 ГПа и комнатной температуре. Большая часть экспериментов была выполнена с использованием многопуансонных прессов как в лабораторных условиях, так и с использованием СИ на ускорительном комплексе SPring-8. Эксперименты с использованием ячеек с алмазными наковальнями и СИ были выполнены для определения уравнения состояния коронена при комнатной температуре. В работе впервые показана принципиальная возможность изучения *in situ* тяжелых углеводородных соединений при высоких давлениях и температурах в многопуансонных аппаратах с использованием СИ.

#### 2.1 Многопуансонные аппараты

Лабораторные эксперименты были выполнены использованием гидравлических многопуансонных прессов мощностью 5000 тонн в университете Окаяма (Мисаса, Япония), 3000 тонн в университете Тохоку (Сендай, Япония) и 1500 тонн в ИГМ СО РАН. Прессы 1500 и 3000 тонн имеют DIA-конфигурацию с направлением сжатия по (001) (Рис. 2.1, 2.2), а пресс 5000 тонн конфигурацию с одноосным направлением сжатия по (111) (Рис. 2.3). В опытах применялась двухступенчатая конфигурация многопуансонного блока типа 6-8 (Каваи) с Внутренняя внешней стальных пуансонов. ступенью из шести многопуансонного пресса состоит из восьми кубических пуансонов с длинной ребра 26 мм из карбида вольфрама со срезанными вершинами. В образующуюся октаэдрическую полость с рабочими площадками 8 или 12 мм (TEL, truncation edge length) помещалась экспериментальная ячейка. В качестве материала среды, передающей давление, использовался оксид циркония ZrO<sub>2</sub>. В центре ячейки помещался цилиндрический графитовый нагреватель с толщиной стенок 0,25 мм.

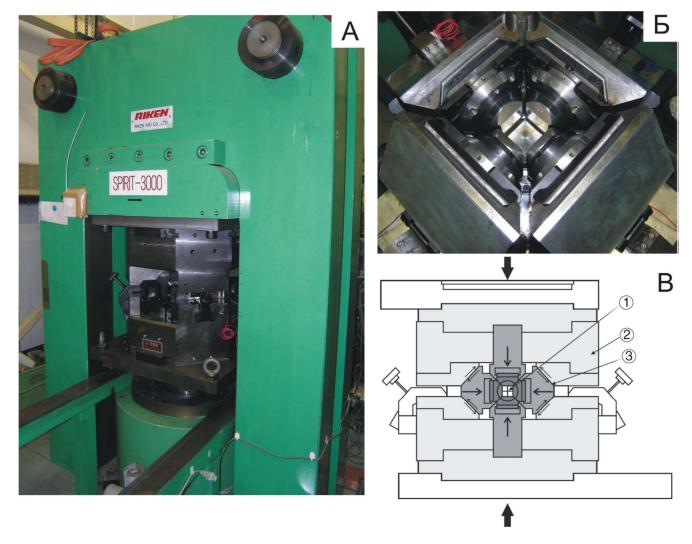


Рис. 2.1. 3000-тонный гидравлический пресс фирмы RIKEN с направлением сжатия по (001). А – внешний вид, Б – конфигурация нижнего блока стальных пуансонов внешней ступени, В - принципиальная схема рабочего блока многопуансонного аппарата DIA-типа (Ito, 2007), 1 – пуансоны второй ступени из карбида вольфрама с ячейкой высокого давления, 2 – рабочий блок DIA-типа с независимым движением пуансонов, 3 – поверхности скольжения стальных пуансонов внутри рабочего блока.

В экспериментах при 7 ГПа образец ПАУ помещался в толстостенную Pt капсулу, изолированную от нагревателя втулкой из MgO; в экспериментах при 3,5 ГПа образец ПАУ помещали в толстостенную капсулу из талька. Для контроля фугитивности кислорода в запаянные платиновые ампулы помещались железные диски толщиной 0,1 мм. Температура измерялась термопарным датчиком  $W_{97\%}Re_{3\%}-W_{75\%}Re_{25\%}$ , изолированным от графитового нагревателя втулками из оксида алюминия (Puc. 2.4). В наших экспериментах использовались термопары компании Nilaco с диаметром проволоки 0,1 мм.

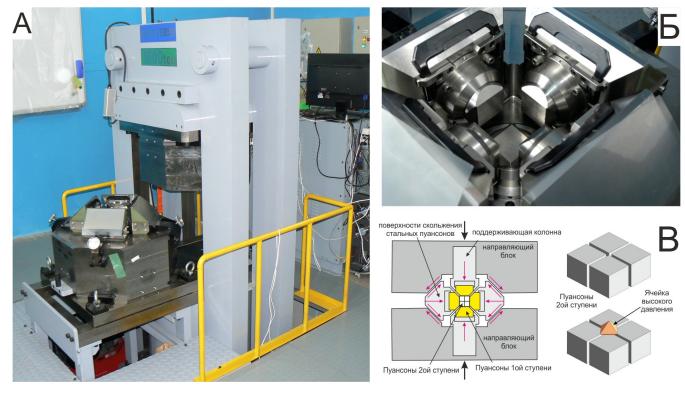


Рис. 2.2. 1500-тонный гидравлический пресс DISCOVERER компании СТ Factory (Япония) с направлением сжатия по (001). А – внешний вид, Б – конфигурация нижнего блока стальных пуансонов внешней ступени, В - принципиальная схема рабочего блока многопуансонного аппарата DIA-типа.

Для запирания сжимаемого объема и уплотнения материала ячейки использовались деформируемые прокладки из пирофиллита. Перед экспериментом пирофиллитовые прокладки просушивались в течение нескольких часов при 500 К; керамические детали ячейки и капсулы из талька в течении 2–3 часов прогревали при температуре 1023–1273 К.

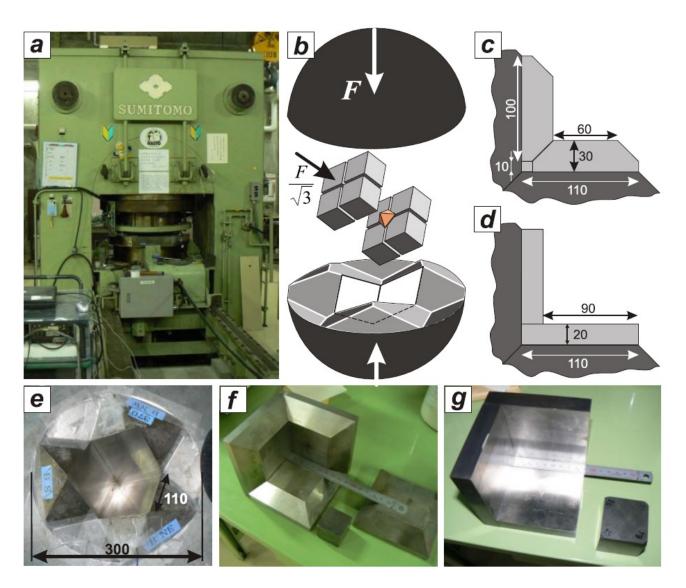


Рис. 2.3. 5000-гидравлический пресс компании Sumimoto с направлением сжатия по (111). а – внешний вид, b,е – вклеенный многопуансонный блок типа разрезной сферы, c, d, f, g – вложенные стальные площадки.

По данным работы (Шацкий, 2014).

Калибровка нагрузки прессов по давлению проводилась для каждого типа ячейки при комнатной и высокой температуре 1473—1873 К. Для калибровки при комнатной температуре использовались известные фазовые переходы в Ві при 2.52  $\pm$  0.05 ГПа и 7.7 ГПа (Decker et al., 1972) и Ва при 5,5 ГПа и 12,3 ГПа (Decker et al., 1972), а при высокой температуре на основании переходов кварц-коэсит (Bose, Ganguly, 1995), пироксен-гранат в системе CaGeO<sub>3</sub> (Ross et al., 1986) и фаялитрингвудит в Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (Yagi et al., 1987). Примеры калибровочных кривых показаны на Рис. 2.5. Более подробно калибровка давления описана в работах (Литасов, 2011; Шацкий, 2014; Shatskiy et al., 2011).

Суммарный эффект этих факторов в каждом конкретном случае может приводить как к небольшому росту, так и к падению давления по отношению к калибровочным кривым при комнатной температуре.

Лабораторные эксперименты проводились в следующей последовательности: компрессия в течение 4 часов, нагрев со скоростью 50 К/мин., выдержка при заданной температуре от одного до шести часов, закалка со скоростью 100 К/сек., декомпрессия в течение 8–14 часов.

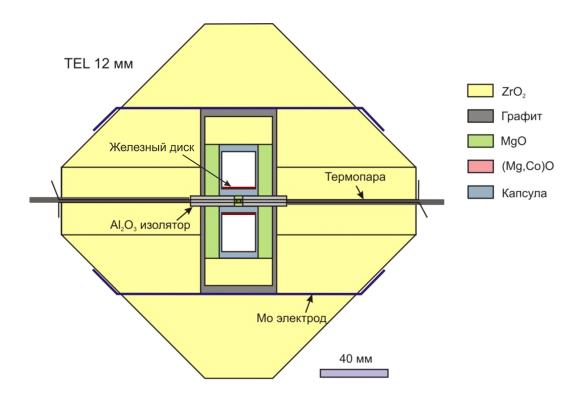


Рис. 2.4. Схема ячейки высокого давления (TEL 12 мм).

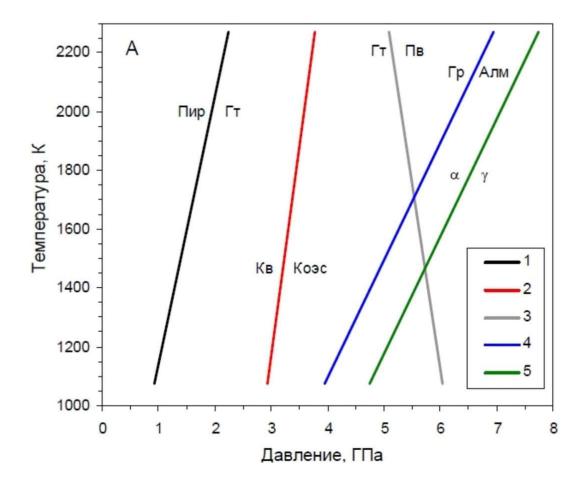


Рис. 2.5. Основные линии переходов, которые использовали для калибровки давления при высокой температуре и при давлениях ниже 8 ГПа: 1 — Пироксенгранат в системе CaGeO<sub>3</sub> (Ross et al., 1986), 2 — кварц — коэсит (Bose and Ganguly, 1995), 3 — гранат—перовскит в системе CaGeO<sub>3</sub> (Susaki et al., 1985). 4 — графит—алмаз (Kennedy and Kennedy, 1976) 5 —  $\alpha$ — $\gamma$  (фаялит—Fe-рингвудит) в системе Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (Yagi et al., 1987).

По данным работы (Литасов, 2011).

#### 2.2. Эксперименты с использованием синхротронного излучения

Для данной работы было выполнено 11 экспериментов с использованием СИ на ускорителе заряженных частиц SPring-8 (префектура Хиого, Япония). Эксперименты проводились на многопуансонных гидравлических прессах SPEED-1500 и SPEED-МкII, установленных на станции BL04B1. Линия BL04B1 использует пучок немонохроматических рентгеновских лучей, получаемый из накопителя электронов с помощью вигглера. Интервал используемых энергий 20–150 кэВ позволяет проводить спектральный анализ методом энергетической дисперсии, используя Ge-тведротельный детектор (SSD) с 4096-канальным анализатором, и наблюдать изображения образца с помощью рентгеновской радиографии и ПЗС (ССD) камеры (Рис. 2.6). На линии установлены два гидравлических пресса, SPEED-1500 и SPEED-МкII компании Сумитомо (Рис. 2.7).

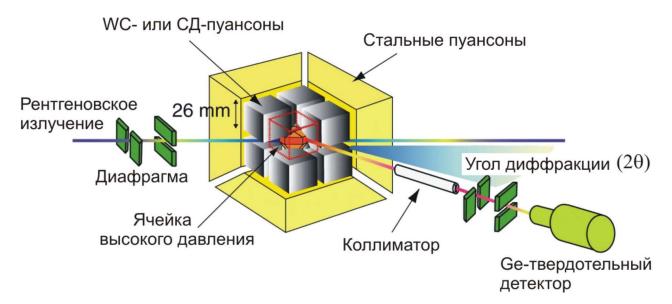


Рис. 2.6 Схематичное изображение эксперимента с использованием СИ *in situ* в многопуансонных прессах на ускорителе SPring-8.

По данным работы (Литасов, 2011).

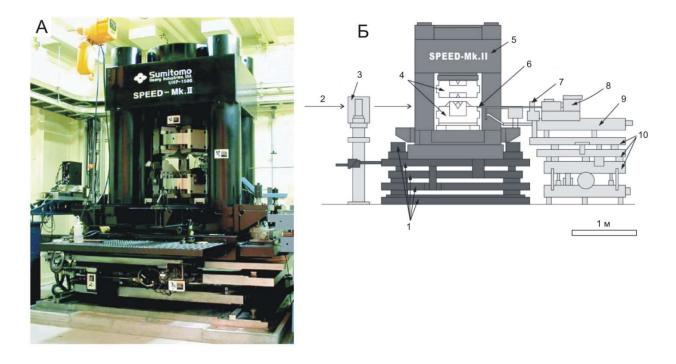


Рис. 2.7. Многопуансонный аппарат SPEED-MkII, установленный на линии синхротронного излучения BL04B1 ускорителя SPring-8. А – внешний вид пресса, Б – конфигурация пресса. 1 – основание многопуансонного пресса с системами перемещения, вращения и осцилляции. 2 –пучок СИ, 3 – диафрагма, 4 –пуансоны внешней ступени, 5 – рама пресса, 6 – дисперсионная диафрагма, 7 – сигнальная диафрагма, 8 – твердотельный детектор, 9 – горизонтальный гониометр, 10 – основание гониометра с электромоторами.

По данным работы (Katsura et al., 2004).

Белый рентгеновский пучок, сфокусированный системой линз, коллимируется с помощью диафрагмы из карбида вольфрама (стандартный горизонтальный размер 0,05 мм, вертикальный размер 0,1–0,2 мм) и позиционируется на образец, проходя в щель между пуансонами сквозь вставку из спрессованного бора в пирофиллитовой прокладке.

Перед началом измерений проводилась калибровка SSD анализатора с использованием рентгеновских линий флуоресценции металлов. Угол дифракции (20) калибровался перед каждым экспериментом с точностью до 0.0001°, используя MgO в качестве стандарта.

Для экспериментов на ускорителе в интервале давлений 1,5-9 ГПа использовались такого же типа ячейки, как и для лабораторных экспериментов (TEL 12). Принципиальное отличие заключалось в необходимости использования материала с высокой пропускной способностью рентгеновских лучей в качестве окон в элементах ячейки и пирофиллитовых прокладках. В наших экспериментах использовали рентгенопрозрачные вставки из MgO и аморфного бора (Рис. 2.8). В качестве материала капсулы использовался рентгенопрозрачный нитрид бора (ВN), а не платина, как в случае лабораторных экспериментов. В экспериментах, выполненных при 7-8 ГПа, для контроля фугитивности кислорода внутрь капсул помещались железные диски толщиной 0,1 мм.

Для эксперимента при 15-16 ГПа нами использовалась ячейка меньшего размера (TEL 3,5 мм) (Рис. 2.9). В качестве среды, передающей давление, использовался оксид циркония ZrO<sub>2</sub>. В ячейку помещался цилиндрический нагреватель из хромита лантана LaCrO<sub>3</sub>. Температура измерялась с помощью термопарного датчика W-Re (3/25 %). В качестве материала капсулы также использовался рентгенопрозрачный нитрид бора (BN).

Для определения давления нами использовались специальные калибранты — вещества с известным уравнением состояния — MgO и Au. Поскольку эти вещества инертны по отношению к изучаемым углеводородам, то калибранты помещались в капсулу непосредственно в контакт с ПАУ. При расчете объема элементарной ячейки калибранта обычно использовали пять линий для Au и MgO: (111), (200), (220), (311), (222). Ошибка в определении давления при расчете объема ячейки методом наименьших квадратов, как правило, не превышает 0,1 ГПа. Также в центр капсулы с образцом при необходимости помещался платиновый шарик для визуального определения плавления ПАУ. При умеренных давлениях до 15 ГПа выбор уравнения состояния для калибранта давления не имеет большого значения, тем не менее мы пользовались наиболее современными шкалами, предложенными в работах (Соколова и др., 2013; Sokolova et al., 2016).

Выбранные вещества сжимались до давлений 4-8 ГПа и затем нагревались до температур 1173-1273 К. Также был выполнен один эксперимент при более

высоком давлении (~16 ГПа). Для изучения ПАУ при более низких давлениях (1-2 ГПа) мы применяли схему последовательной компрессии образца до 3-4 ГПа для получения необходимого устойчивого уплотнения ячейки, декомпрессии до требуемых значений и финального нагрева. Съемку дифрактограмм производили через каждые 100 градусов, начиная с 300 К. Экспозиция образца обычно 5-10 составляла минут, что достаточно ДЛЯ получения качественной дифрактограммы, которая позволяла идентифицировать вещество. Выдержки при каждой температуре составляли 20-30 мин. Пики от веществ на дифрактограммах были проиндексированы, опираясь на данные, полученные при стандартных условиях. Разложение ПАУ фиксировалось по исчезновению пиков от исходного вещества и появлению характерного пика графита (002), что свидетельствует о его карбонизации. На дифрактограммах помимо пиков от изучаемых ПАУ часто можно наблюдать пики от материалов ячейки.

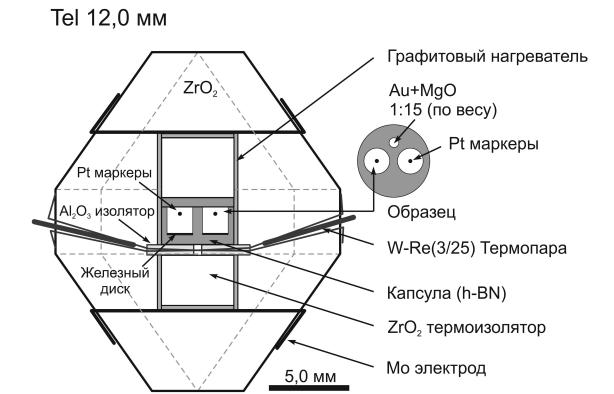


Рис. 2.8. Ячейка высокого давления для работы с СИ (TEL 12 мм). Центральная вставка из MgO одновременно является калибрантом давления. Рt маркеры обеспечивают фиксацию начала плавления в образце.

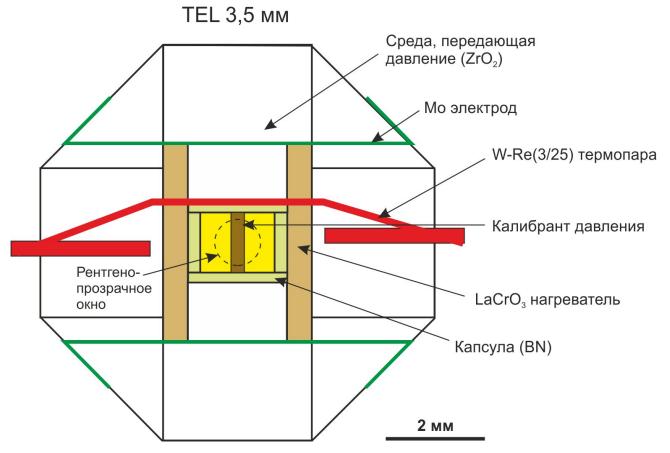


Рис. 2.9. Ячейка высокого давления для работы с СИ (TEL 3,5 мм). Центральная вставка из MgO одновременно является калибрантом давления. В ячейку загружаются одновременно 2 образца, показанные желтым цветом.

#### 2.3 Эксперименты с использованием ячеек с алмазными наковальнями

Для определения параметров сжимаемости коронена при комнатной температуре был выполнен эксперимент с использованием СИ in situ в алмазных ячейках высокого давления (DAC, diamond anvil cell). Измерения проводились в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ) на станции «Дифрактометрия в жестком рентгеновском излучении». Эксперименты в ячейках с алмазными наковальнями имеют ряд преимуществ перед опытами в многопуансонных прессах, такие как относительная простота подготовки, оптическая прозрачность ячейки (алмазов) и значительно меньший размер самого оборудования. Мы использовали ячейку высокого давления с алмазными наковальнями рычажного типа с диаметром рабочей площадки 1 мм (Рис. 2.10). Рабочей камерой служило отверстие в стальной гаскете диаметром 0,35 мм и высотой 0,13 мм. В качестве среды, передающей давление, использовалось силиконовое масло. Давление в камере оценивалось по сдвигу линии  $^5D_0-^7F_0$  в спектре люминесценции SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Sm<sup>2+</sup> (Datchi et al., 2007; Rashchenko et al., 2015) с помощью спектрометра PRL (BETSA). Кристалл SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Sm<sup>2+</sup> помещался рядом с исследуемым образцом. Рентгеновский пучок ( $\lambda = 0.3685$ Å) центрировался на изучаемом образце, излучение записывалось на двухкоординатном высокоточном детекторе MAR345. Съемка дифрактограмм проводилась с шагом ~1 ГПа со средним временем экспозиции около 6 часов. Полученные дебаеграммы интегрировались с помощью программы FIT2D (Hammersley et al., 1996).

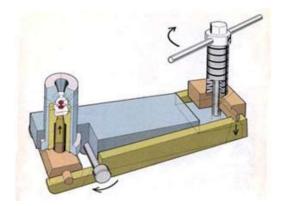


Рис. 2.10. Схематичное изображение ячейки с алмазными наковальнями рычажного типа.

#### 2.4 Рамановская спектроскопия

Метод рамановской, или КР, спектроскопии применялся для анализа продуктов опытов закалочных экспериментов в многопуансонных прессах при высоких давлениях и температурах. Измерения проводились в ИГМ СО РАН на микрорамановском спектрометре Horiba Jobin LabRAM HR800 с использованием короткофокусного объектива MPlan 100x/0.90 ∞/0/FN22. Длина волны Ar-лазера составляла 514 нм, энергия лазера была около 40 mW. Типичное время накопления сигнала составляло от 60 до 600 сек. Рамановские спектры были получены при комнатной температуре с разрешением около 2 см⁻¹. Калибровка спектров проводилась с использованием линии кремния в области 520,6 см⁻¹.

#### 2.5 Рентгеноспектральный микроанализ

Анализы железных дисков, помещенных внутрь платиновых ампул для контроля фугитивности кислорода, были получены на микроанализаторе JEOL Superprobe JXA-8800 в университете Тохоку. При съемке использовалось напряжение 15 кВ и сила тока пучка электронов 10 нА. В качестве стандартов использовали чистые вещества, железо, карбид Fe<sub>3</sub>C и оксиды железа Fe<sub>0,95</sub>O и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

### 2.6 Масс-спектрометрия

Продукты лабораторных опытов после закалки исследовались методом МАЛДИ в университете Тохоку. Метод заключается в «мягкой» ионизации органических молекул в результате воздействия импульсами лазерного излучения на матрицу с анализируемым веществом. Матрица представляет собой материал, свойства которого обусловливают понижение деструктивных свойств лазерного излучения и ионизацию анализируемого вещества. Вещество, используемое в качестве матрицы, должно отвечать следующим основным требованиям: 1) обладать высоким коэффициентом экстинкции при длине волны лазерного излучения; 2) иметь способность К ионизации нейтральных молекул

анализируемого вещества путем переноса заряда или заряженной частицы; 3) обладать хорошей растворимостью в растворителях, применяемых в процессе пробоподготовки; 4) быть химически инертным по отношению к анализируемому веществу; 5) иметь низкую летучесть и тепловую устойчивость (Karas et al., 1987).

Для исследования продуктов разложения ПАУ в качестве растворителя использовался толуол, в качестве матрицы при анализе – дитранол. Растворенные продукты опытов помещались в ячейки металлической пластины (Рис. 2.11). Луч короткоимпульсного лазера ионизировал вещество в ячейках, в результате чего происходил выброс материала в виде микрочастиц. Эти микрочастицы поднимались по вакуумной трубке и попадали на детектор; на детекторе производился перерасчет скорости частицы на ее массу.

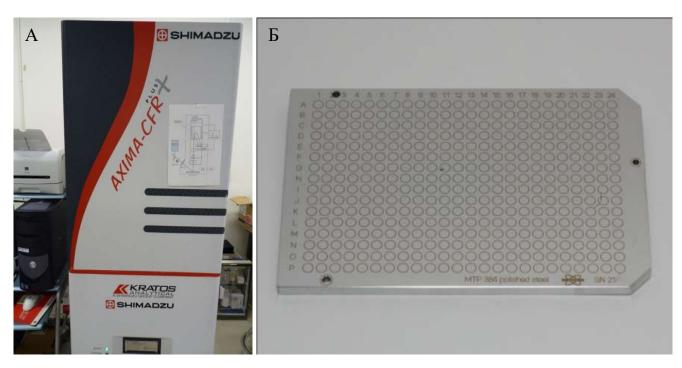


Рис. 2.11. A – спектрометр МАЛДИ в Университете Тохоку (Япония); Б – металлическая пластина с ячейками, в которые помещается анализируемое вещество.

## ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПАУ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

приведены экспериментальных исследований результаты устойчивости, олигомеризации, сжимаемости теплового расширения И полициклических ароматических углеводородов (ПАУ): нафталина  $C_{10}H_8$ , аценафтена  $C_{12}H_{10}$ , фенантрена  $C_{14}H_{10}$ , антрацена  $C_{14}H_{10}$ , пирена  $C_{16}H_{10}$ , флуорантена  $C_{16}H_{10}$ , бензо[а]пирена  $C_{20}H_{12}$  и коронена  $C_{24}H_{12}$  при высоких давлениях 1,5-8 и 15,5 ГПа и температурах до 1273 К. Для определения параметров разложения и теплового расширения ПАУ при высоких давлениях и температурах были выполнены эксперименты с использованием СИ в многопуансонных аппаратах типа Каваи на ускорительном комплексе SPring-8 (Япония). Для определения параметров олигомеризации ПАУ при высоких давлениях и температурах были выполнены закалочные лабораторные эксперименты в многопуансонных прессах в ИГМ СО РАН и университетах Тохоку (Япония) и Окаяма (Япония). Продукты опытов были проанализированы с помощью методов МАЛДИ и КР спектроскопии. Параметры сжимаемости коронена при комнатной температуре были определены в Сибирском центре синхротронного терагерцового излучения (СЦСТИ) с использованием ячеек с алмазными наковальнями методом рентгеновской дифрактометрии *in situ*.

По результатам полученных экспериментальных данных и предыдущих исследований (Davydov et al., 2004; Jennings et al., 2010; Johns et al., 1962; Lide and Haynes, 2009; Mochida et al., 1981; Scaroni et al., 1991; Talyzin et al., 2011) в работе построены диаграммы термической стабильности для нафталина, антрацена, пирена до давлений около 8 ГПа и коронена до 16 ГПа. Для аценафтена, фенантрена, флуорантена и бензо[а]пирена определена ограниченная температурная стабильность при давлениях 7,8-8,3 ГПа. Для нафталина, аценафтена, антрацена и коронена удалось получить данные о тепловом расширении при высоком давлении. Установлены продукты разложения ПАУ при высоких давлениях и температурах.

# 3.1 Исследование стабильности ПАУ с помощью рентгеновской дифрактометрии *in situ*

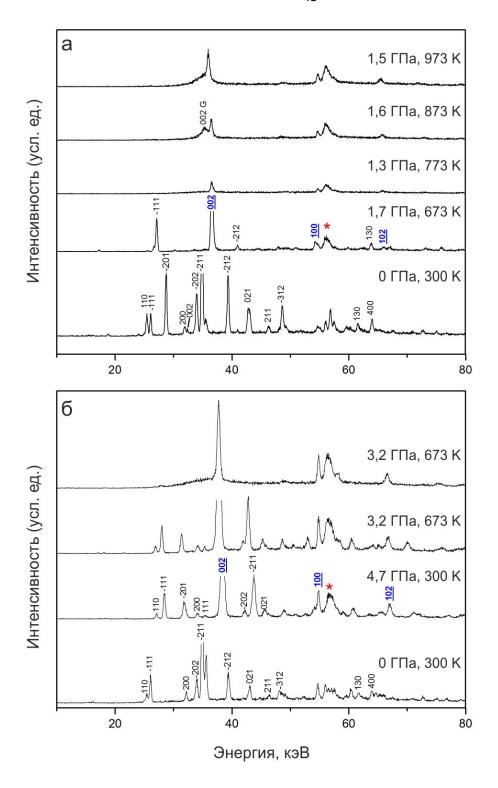
В интервале давлений 1,5-15,5 ГПа разложение (карбонизация) ПАУ было определено при 773-973 К по исчезновению дифракционных пиков стартовых веществ и появлению нового пика углерода (Таблица 3.1). В экспериментах S2688, S2700, S2701 и S2704 на дно капсул помещался железный диск для контроля фугитивности кислорода. При анализе этих дисков после декомпрессии было обнаружено образование незначительного количества карбидов и оксида железа.

Таблица 3.1. Параметры плавления и карбонизации ПАУ при давлениях до 15,5 ГПа

Соединение	Р, ГПа	T, K	Источник или номер опыта	
Нафталин	0,0001	353 (Плавление)	(Lide and Haynes, 2009)	
	0,0001	843	(Johns et al., 1962)	
	1,5	730 (Плавление)	S2970	
	1,5-1,6	773-873	S2970	
	2,8-2,9	773-873	S2966	
	7,0-7,2	873-973	c	
	8,0	873-1073	(Davydov et al., 2004)	
Аценафтен	7,8	873-973	S2704	
Фенантрен	8,3-9,0	873-973	S2700	
Антрацен	0,0001	489 (Плавление)	(Lide and Haynes, 2009)	
	0,0001	823-873	(Scaroni et al., 1991)	
	1,5-1,6	773-873	S2970	
	2,8-2,9	773-873	S2966	
	7,6-7,9	773-873	S2704	
	8,0	873-1073	(Davydov et al., 2004)	
Пирен	0,0001	420 (Плавление)	(Lide and Haynes, 2009)	
	0,0001	873	(Mochida et al., 1981)	
	1,9-2,0	773-873	S2969	
	3,0-3,7	873-973	S2965	
	7,2-8,0	873-973	S2701	
Флуорантен	8,3-8,7	873-973	S2700	
Бензо[а]пирен	8,0-8,5	873-973	S2701	
Коронен	0,0001	711 (Плавление)	(Lide and Haynes, 2009)	
	0,0001	873	(Talyzin et al., 2011)	
	1,7-1,9	873-973	S2969	
	3,0-3,7	873-973	S2965	
	7,0-7,2	873-973	S2688	
	8,0	873-1073	(Davydov et al., 2004)	
	15,5	873-973	M1149	

#### 3.1.1 Нафталин

Нафталин при н.у. представляет из себя бесцветные непрозрачные кристаллы с характерным запахом. Для определения параметров разложения и теплового расширения нафталина было проведено три эксперимента при 1,6 (S2970), 2,8-2,9 (S2966) и 7 ГПа (S2688). При комнатной температуре и атмосферном давлении пики от образца были проиндексированы согласно пространственной группе  $P2_1/a$ (Alt and Kalus, 1982). В экспериментах S2970 и S2966 низкое качество дифрактограмм не позволило рассчитать параметры решетки нафталина при высоких давлениях и температурах. В эксперименте S2688 пики нафталина при температурах были проиндексированы высоких давлениях пространственной группе  $P2_1/a$  (Alt and Kalus, 1982). Объем элементарной ячейки нафталина при н.у. был рассчитан как 361,6(2) Å<sup>3</sup>, что согласуется с ранее полученными результатами: 359,3  $Å^3$  (Hofer and Peebles, 1951) и 361,0(7)  $Å^3$ (Likhacheva et al., 2014). В эксперименте S2970 плавление было обнаружено при 727-730 К и 1,5 ГПа по смещению платинового шарика-маркера при расплавлении материала. Дальнейший нагрев расплава нафталина привел к образованию углеродистого агрегата, который определялся появлением нового пика графита (002) на дифрактограмме при 873 К и 1,6 ГПа (Рис. 3.1a). В эксперименте S2966 разложение нафталина было определено при 2,9 ГПа в интервале температур 773-873 К по исчезновению основных дифракционных пиков и появлению пика графита (002) (Рис. 3.16). В этом эксперименте смещение платинового шарика не наблюдалось, что свидетельствует о прямой карбонизации нафталина без плавления. В эксперименте S2688 объем элементарной ячейки нафталина был рассчитан как 264,3(1) Å<sup>3</sup> при 8,1 ГПа и 300 К и как 263,6(1) Å<sup>3</sup> при 7.2 ГПа и 873 К (Таблица 3.2). Карбонизация нафталина в этом эксперименте была определена при 7,0-7,2 ГПа в интервале температур 873-973 К по исчезновению основных дифракционных пиков и появлению нового пика графита (002) (Рис. 3.1в).



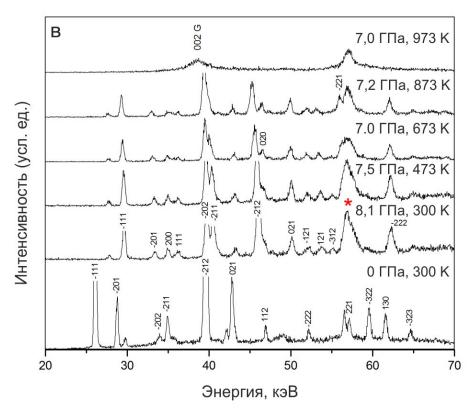


Рис. 3.1. Изменение дифрактограмм нафталина с температурой и давлением в экспериментах S2970 (а), S2966 (б) и S2688 (в). Пики от нафталина проиндексированы согласно пространственной группе  $P2_1/a$  (Alt and Kalus, 1982). Красными маркерами помечены пики от калибранта давления — MgO. Синим подчеркиванием выделены пики от BN — материала капсулы. 002 G — пик графита.

#### 3.1.2. Аценафтен

Аценафтен представляет собой бесцветные удлиненные кристаллы при н.у. Аценафтен был изучен в одном эксперименте при давлении около 8-9 ГПа (эксперимент S2704). Пики аценафтена при н.у. были проиндексированы в соответствии с пространственной группой  $P2_1am$  (база данных PDF4+, № 00-034-1656). Объем элементарной ячейки был рассчитан как 840,9(1) ų. В предыдущих экспериментальных работах объем элементарной ячейки аценафтена при н.у. был определен от 836,8 ų (база данных PDF4+, № 00-034-1656) до 854,7 ų (Hofer and Peebles, 1951). При высоких давлениях и температурах дифракционные рентгенограммы были проиндексированы в соответствии с пространственной группой  $P2_1am$  (база данных PDF4+, № 00-034-1656). Объем элементарной ячейки аценафтена был рассчитан как 588,3(1) ų при 8,9 ГПа и 300 К, и 590,6(1) ų при 7,9 ГПа и 873 К (Таблица 3.2). Разложение аценафтена было зафиксировано при 7,8 ГПа и 873-973 К по исчезновению главных дифракционных линий (Рис. 3.2).

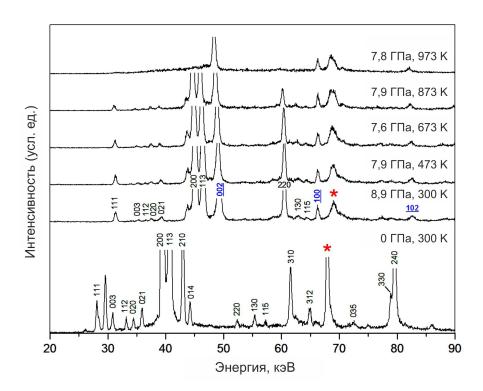


Рис. 3.2. Изменение дифрактограмм аценафтена с температурой в эксперименте S2704. Пики от аценафтена проиндексированы согласно пространственной группе  $P2_1am$  (база данных PDF4+, № 00-034-1656). Красными маркерами помечены пики от калибранта давления — MgO. Синим подчеркиванием выделены пики от BN — материала капсулы. 002 G — пик графита.

#### 3.1.3. Фенантрен

При комнатной температуре и атмосферном фенантрен давлении представляет собой полупрозрачные кристаллы коричневого цвета. Параметры разложения и теплового расширения фенантрена были изучены в эксперименте S2700 при давлениях 9-11 ГПа. При н.у. пики от фенантрена были проиндексированы в соответствии с пространственной группой  $P2_1$  (Peters et al., 1966). Объем элементарной ячейки фенантрена был рассчитан как 481,1(1) Å<sup>3</sup>. В предыдущих экспериментальных исследованиях при высоких давлениях был показан фазовый переход  $P2_1$  -  $P2_1/n$  при 0,7 ГПа и 293 К (Fabbiani et al., 2004). Таким образом, полученные дифрактограммы при высоком давлении были индексированы в соответствии с пространственной группой  $P2_1/n$  (Рис. 3.3) (Fabbiani et al., 2004). Объем элементарной ячейки фенантрена был определен при 11,1 ГПа и 300 К как 788,1(2)  $Å^3$  и при 9,7 ГПа и 673 К как 799,1(2)  $Å^3$  (Таблица 3.2). Исчезновение основных дифракционных линий фенантрена и появление нового пика графита (002) наблюдалось при 8,3 ГПа и 973 К (Рис. 3.3).

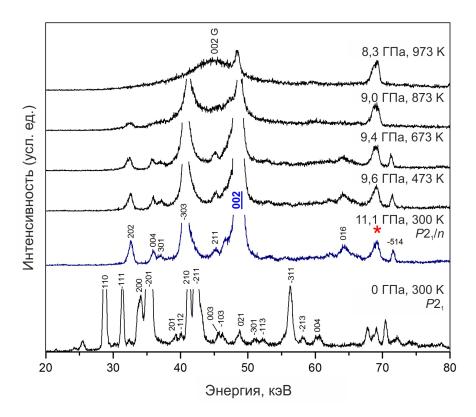
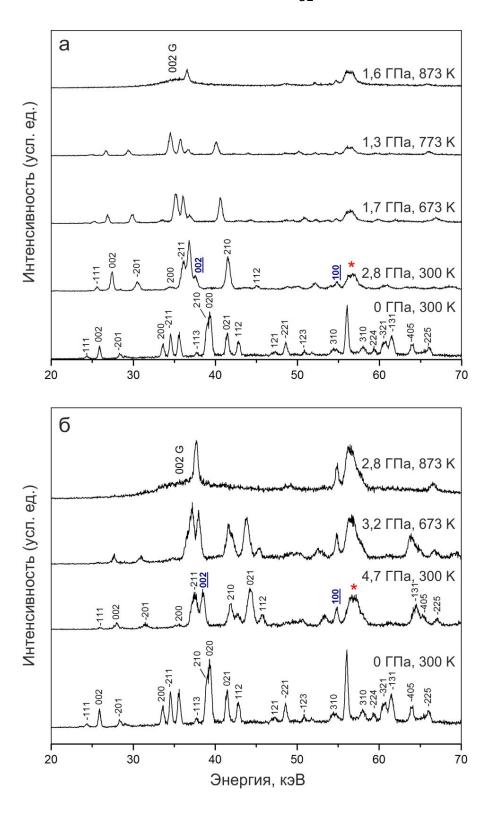


Рис. 3.3. Изменение дифрактограмм фенантрена с температурой и давлением в эксперименте S2700. Пики от фенантрена при атмосферном давлении проиндексированы согласно пространственной группе  $P2_1$  (Peters et al., 1966). При высоком давлении дифрактограммы проиндексированы согласно пространственной группе  $P2_1/n$  (Fabbiani et al., 2004). Красным маркером отмечен пик от калибранта давления — MgO. Синим подчеркиванием выделены пики от BN — материала капсулы. 002 G — пик графита.

#### 3.1.4. Антрацен

Антрацен при н.у. представляет собой бесцветные вытянутые кристаллы со слабым характерным запахом. Для определения параметров разложения и теплового расширения антрацена было проведено три эксперимента при 1,6 (S2970), 2,8-2,9 (S2966) и 8-9 ГПа (S2704). Пики антрацена при н.у. были проиндексированы в соответствии с пространственной группой  $P2_1/c$  (база данных PDF4+, 00-033-1532). Рассчитанное значение объема элементарной ячейки 469,8(1)  $Å^3$  при н.у. оказалось несколько ниже, чем ранее определенное в работе Brock and Dunitz (1990) - 473,2 Å<sup>3</sup>. При высоких давлениях и температурах дифрактограммы антрацены были проиндексированы согласно пространственной группе  $P2_1/c$  (база данных PDF4+, N 00-033-1532). В эксперименте S2966 объем элементарной ячейки антрацена был определен как 386,4(1) Å<sup>3</sup> при 4,7 ГПа и 300 К и 397,8(1) Å<sup>3</sup> при 3,2 ГПа и 673 К (Таблица 3.2). Разложение антрацена было определено при 2,8-2,9 ГПа в интервале температур 773-873 К по исчезновению дифракционных линий антрацена (Рис. 3.4a). В эксперименте S2970 объем элементарной ячейки антрацена был рассчитан как 395,5(1) Å<sup>3</sup> при 2,8 ГПа и 300 К и 428,1(1) Å<sup>3</sup> при 1,3 ГПа и 773К (Таблица 3.2) Разложение антрацена было определено в интервале 1,5-1,6 ГПа и 773 - 873 К исчезновением главных дифракционных пиков (Рис. 3.46). В ходе этих экспериментов не наблюдалось смещение платиновых маркеров; соответственно, мы не наблюдали плавления в образцах.



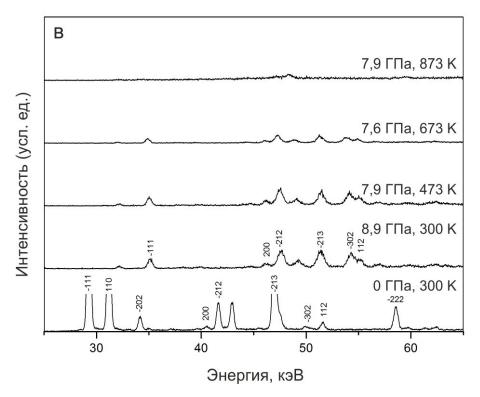
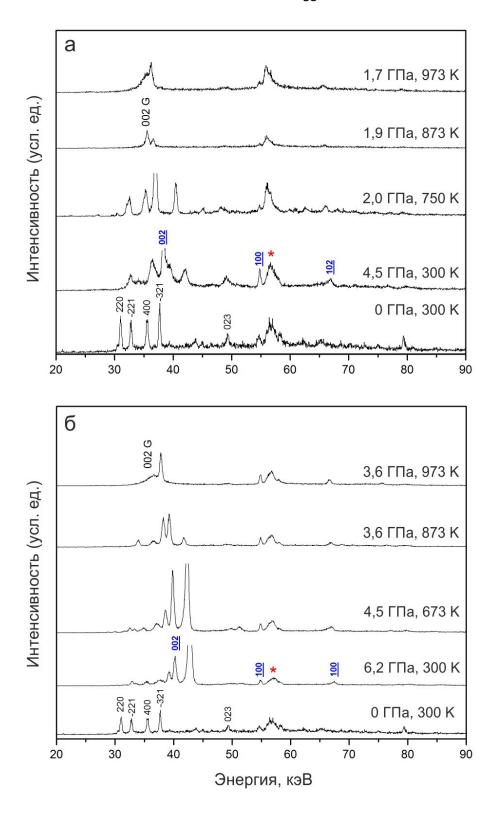


Рис. 3.4. Изменение дифрактограмм антрацена с температурой и давлением в экспериментах S2970 (а), S2966 (б) и S2704 (в). Пики от антрацена проиндексированы согласно пространственной группе  $P2_1/c$  (база данных PDF4+, № 00-033-1532). Красными маркерами помечены пики от калибранта давления — МgO. Синим подчеркиванием выделены пики от BN — материала капсулы. 002 G — пик графита.

#### 3.1.5. Пирен

При н.у. пирен представляет собой вытянутые кристаллы желтого цвета. Параметры разложения и теплового расширения пирена были изучены в экспериментах S2969, S2965 и S2701 при давлениях 1,9-2,0, 3,0-3,7 и 7,2-8,1 ГПа соответственно. Дифрактограммы пирена при н.у. были проиндексированы согласно пространственной группе  $P2_1/a$  (база данных PDF4+, 00-024-1855). Объем элементарной ячейки пирена был рассчитан как 1052,8 (3) Å<sup>3</sup>. При высоких давлениях и температурах низкое качество дифрактограмм не позволило рассчитать параметры решетки пирена, что может быть частично связано с фазовым переходом при 0,3 ГПа и 300 К. В эксперименте S2969 разложение пирена было обнаружено при 1.9- 2.0 ГПа и 773 - 873 К по исчезновению главных дифракционных пиков (Рис. 3.5а). В эксперименте S2965 карбонизация пирена была зафиксирована при 3,0-3,7 ГПа и 873 - 973 К (Рис. 3.5б). В эксперименте S2701 разложение пирена было определено в интервале 8,0-8,5 ГПа и 873-973 К (Рис. 3.5в).



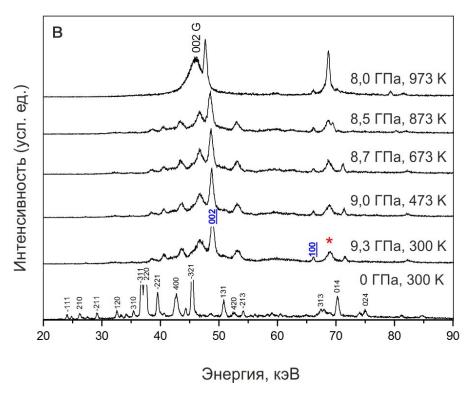


Рис. 3.4. Изменение дифрактограмм пирена с температурой и давлением в экспериментах S2969 (а), S2965 (б) и S2701 (в). Дифрактограммы пирена при н.у. проиндексированы согласно пространственной группе  $P2_1/a$  (база данных PDF4+, № 00-024-1855). Красными маркерами помечены пики от калибранта давления — МgO. Синим подчеркиванием выделены пики от BN — материала капсулы. 002 G — пик графита.

#### 3.1.6. Флуорантен

Флуорантен при н.у. представлен белыми вытянутыми кристаллами. Образец был сжат до 10 ГПа и после нагрет до 973 К в эксперименте S2700. Давление в ячейке в ходе нагрева равномерно снижалось до 8,3 ГПа при 973 К. Изучение дифрактограмм флуорантена позволило установить, что он разлагается при давлении 8,3-8,7 ГПа в температурном диапазоне 873-973 К (Рис. 3.6). Фазовых переходов зафиксировано не было.

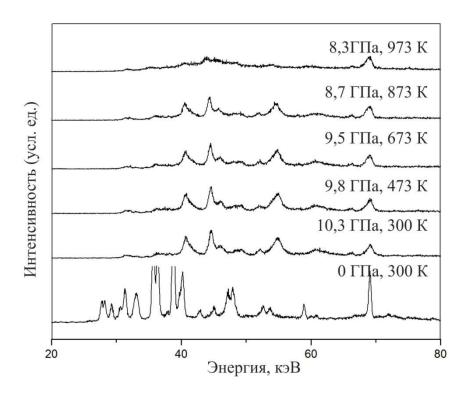


Рис. 3.6. Изменение дифрактограмм флуорантена с температурой и давлением в эксперименте S2700.

#### 3.1.7. Бензо[а]пирен

Бензо[а]пирен при н.у. представляет собой жёлтые кристаллы пластинчатого и игольчатого габитуса. Образец был сжат до 9,3 ГПа и после нагрет до 973 К в эксперименте S2701. Съемка дифрактограмм бензо[а]пирена была произведена через каждые 100 градусов, начиная с комнатной температуры (Рис. 16). Давление постепенно снижалось до 8 ГПа при 973 К. Пики от бензо[а]пирена при н.у. были проиндексированы согласно пространственной группе  $P2_1/a$  (Contag, 1978). При высоких давлениях и температурах низкое качество дифрактограмм не позволило рассчитать параметры решетки. Фазовых переходов зафиксировано не было. Разложение бензо[а]пирена было зафиксировано между 873 и 973 К в интервале давлений 8-8,5 ГПа (Рис. 3.7).

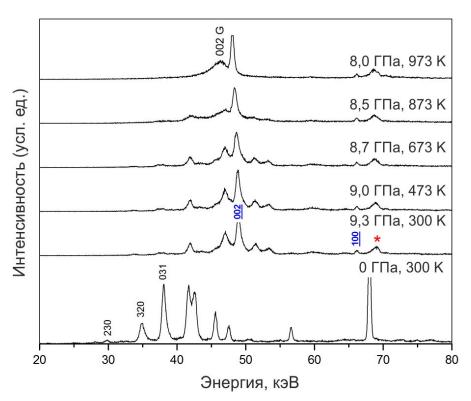
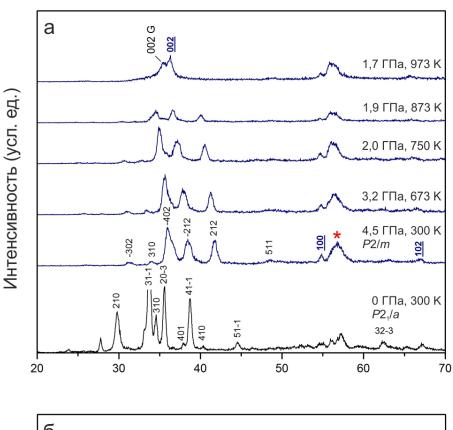
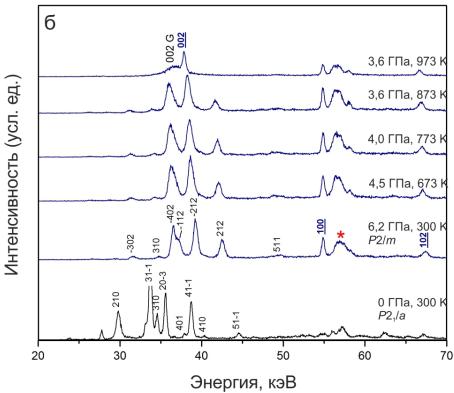


Рис. 3.7. Изменение дифрактограмм бензо[а]пирена с температурой и давлением в эксперименте S2701. При н.у. пики от бензо[а]пирена проиндексированы и совпадают с пространственной группой  $P2_1/a$  (Contag. 1978).

#### **3.1.8.** Коронен

Коронен, или супербензол, самый тяжелый и наиболее тугоплавкий (при атмосферном давлении) из изучаемых ПАУ. При н.у. коронен представляет собой желтые полупрозрачные кристаллы игольчатого габитуса. Для определения параметров разложения и теплового расширения коронена мы провели четыре эксперимента при высоких давлениях и температурах: S2969 при 1,7-1,9 ГПа, S2965 при 3,0-3,7 ГПа, S2688 при 7-8 ГПа и М1149 при 15,5-18 ГПа. При комнатной температуре пики коронена были проиндексированы В пространственной группой  $P2_1/a$  (Echigo et al., 2007). Объем элементарной ячейки был рассчитан как 715,0(1) Å<sup>3</sup>, что оказалось несколько выше ранее определенного значения 709,9(8) Å<sup>3</sup> (Echigo et al., 2007). При высоких давлениях и температурах в S2969, S2965 и S2688 экспериментах дифрактограммы коронена проиндексированы согласно пространственной группе P2/m (Zhao et al., 2013). В эксперименте М1149 низкое качество дифрактограмм не позволило рассчитать параметры решетки коронена. В эксперименте S2969 объем элементарной ячейки был определен как 669,1(2) Å<sup>3</sup> при 4,5 ГПа и 300 К и 729,5(2) Å<sup>3</sup> при 2,0 ГПа и 748К (Таблица 3.2); разложение коронена было определено в интеврале 1,7-1,9 ГПа и 873-973 К по исчезновению дифракционных пиков (Рис. 3.8а). В эксперименте S2965 объем элементарной ячейки коронена был рассчитан как 628,0(1) Å<sup>3</sup> при 6,0ГПа и 300 K и 663,1(1) Å<sup>3</sup> при 3,7 ГПа и 873 K (Таблица 3.2). Карбонизация коронена в эксперименте S2965 была определена при 3,0-3,7 ГПа и 873 – 973 К (Рис. 3.8б). В эксперименте S2688 объем элементарной ячейки был определен как 629,3(2) Å<sup>3</sup> при 8,1 ГПа и 300 К, и 653,0(2) Å<sup>3</sup> при 7,2 ГПа и 873 К (Таблица 3.2). Исчезновение главных дифракционных пиков коронена в эксперименте S2965 было зафиксировано в интервале 7,0-7,2 ГПа и 873-973 К (Рис. 3.8в). В эксперименте М1149 карбонизация коронена была определена при 15,5 ГПа и 873-973 К (Рис. 3.8г).





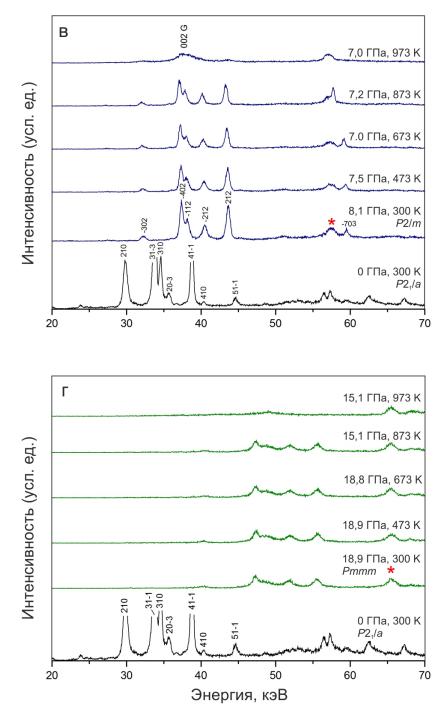


Рис. 3.8. Изменение дифрактограмм коронена с температурой и давлением в экспериментах S2969 (а), S2965 (б), S2688 (в), M1149 (г). Пики от коронена при н.у. проиндексированы согласно пространственной группе  $P2_1/a$  (Echigo et al., 2007). Дифрактограммы коронена при высоких давлениях и температурах в экспериментах S2969 (а), S2965 (б) и S2688 (в) были проиндексированы согласно пространственной группе P2/m (Zhao et al., 2013). Красными маркерами помечены пики от калибранта давления — MgO. Синим подчеркиванием выделены пики от ВN — материала капсулы. 002 G — пик графита.

Таблица 3.2. Параметры решетки нафталина, аценафтена, антрацена и коронена при высоких давлениях и температурах.

300 300 473 573 673 773 873 300 300 473 673 873	367,8 (1) 264,3 (1) 262,1 (1) 263,6 (1) 264,9 (1) 264,2 (1) 263,6 (1) 840,9 (1) 588,3 (1) 590,9 (1) 592,8 (1)	8,287 (1) 7,256 (1) 7,325 (1) 7,357 (1) 7,358 (1) 7,284 (1) 7,283 (1) 7,240 (1) 6,471 (1)	5,981 (1) 4,986 (1) 5,032 (1) 5,039 (1) 5,044 (1) 5,086 (1) 5,082 (1)	8,210 (2) 7,695 (3) 7,516 (2) 7,537 (2) 7,545 (2) 7,536 (2) 7,519 (2)	115,35 (1) 108,29 (1) 108,93 (1) 108,85 (1) 108,94 (1) 108,89 (1) 108,71 (1)
300 473 573 673 773 873 300 300 473 673	264,3 (1) 262,1 (1) 263,6 (1) 264,9 (1) 264,2 (1) 263,6 (1) 840,9 (1) 588,3 (1) 590,9 (1)	7,256 (1) 7,325 (1) 7,357 (1) 7,358 (1) 7,284 (1) 7,283 (1) 7,240 (1) 6,471 (1)	4,986 (1) 5,032 (1) 5,039 (1) 5,044 (1) 5,086 (1) 5,082 (1) 8,279 (1)	7,695 (3) 7,516 (2) 7,537 (2) 7,545 (2) 7,536 (2) 7,519 (2)	108,29 (1) 108,93 (1) 108,85 (1) 108,94 (1) 108,89 (1)
300 473 573 673 773 873 300 300 473 673	264,3 (1) 262,1 (1) 263,6 (1) 264,9 (1) 264,2 (1) 263,6 (1) 840,9 (1) 588,3 (1) 590,9 (1)	7,256 (1) 7,325 (1) 7,357 (1) 7,358 (1) 7,284 (1) 7,283 (1) 7,240 (1) 6,471 (1)	4,986 (1) 5,032 (1) 5,039 (1) 5,044 (1) 5,086 (1) 5,082 (1) 8,279 (1)	7,695 (3) 7,516 (2) 7,537 (2) 7,545 (2) 7,536 (2) 7,519 (2)	108,29 (1) 108,93 (1) 108,85 (1) 108,94 (1) 108,89 (1)
473 573 673 773 873 300 300 473 673	262,1 (1) 263,6 (1) 264,9 (1) 264,2 (1) 263,6 (1) 840,9 (1) 588,3 (1) 590,9 (1)	7,325 (1) 7,357 (1) 7,358 (1) 7,284 (1) 7,283 (1) 7,240 (1) 6,471 (1)	5,032 (1) 5,039 (1) 5,044 (1) 5,086 (1) 5,082 (1) 8,279 (1)	7,516 (2) 7,537 (2) 7,545 (2) 7,536 (2) 7,519 (2)	108,93 (1) 108,85 (1) 108,94 (1) 108,89 (1)
573 673 773 873 300 300 473 673	263,6 (1) 264,9 (1) 264,2 (1) 263,6 (1) 840,9 (1) 588,3 (1) 590,9 (1)	7,357 (1) 7,358 (1) 7,284 (1) 7,283 (1) 7,240 (1) 6,471 (1)	5,039 (1) 5,044 (1) 5,086 (1) 5,082 (1) 8,279 (1)	7,537 (2) 7,545 (2) 7,536 (2) 7,519 (2)	108,85 (1) 108,94 (1) 108,89 (1)
673 773 873 300 300 473 673	264,9 (1) 264,2 (1) 263,6 (1) 840,9 (1) 588,3 (1) 590,9 (1)	7,358 (1) 7,284 (1) 7,283 (1) 7,240 (1) 6,471 (1)	5,044 (1) 5,086 (1) 5,082 (1) 8,279 (1)	7,545 (2) 7,536 (2) 7,519 (2)	108,94 (1) 108,89 (1)
773 873 300 300 473 673	264,2 (1) 263,6 (1) 840,9 (1) 588,3 (1) 590,9 (1)	7,284 (1) 7,283 (1) 7,240 (1) 6,471 (1)	5,086 (1) 5,082 (1) 8,279 (1)	7,536 (2) 7,519 (2)	108,89 (1)
300 300 473 673	263,6 (1) 840,9 (1) 588,3 (1) 590,9 (1)	7,283 (1) 7,240 (1) 6,471 (1)	5,082 (1) 8,279 (1)	7,519 (2)	
300 300 473 673	840,9 (1) 588,3 (1) 590,9 (1)	7,240 (1) 6,471 (1)	8,279 (1)		108,71 (1)
300 473 673	588,3 (1) 590,9 (1)	6,471 (1)		14 020 (1)	
300 473 673	588,3 (1) 590,9 (1)	6,471 (1)		14 020 (1)	
300 473 673	588,3 (1) 590,9 (1)	6,471 (1)		14 020 (1)	
473 673	590,9 (1)		7 41 4 (1)	14,029 (1)	
673			7,414 (1)	12,260 (1)	
	502 8 (1)	6,481 (1)	7,431 (1)	12,267 (1)	
873	392,0 (1)	6,491 (1)	7,432 (1)	12,289 (1)	
	590,6 (1)	6,465 (1)	7,351 (3)	12,428 (1)	
300	469,8 (2)	8,547 (2)	6,008 (1)	11,087 (5)	124,40 (3)
300	386,4 (1)	7,939(1)	5,659 (1)	10,480 (1)	124,87 (2)
673	397,8 (1)	8,036(1)	5,712 (1)	10,515 (1)	124,49 (1)
300	395,5 (1)	8,026(1)	5,707 (1)	10,313 (4)	123,14 (2)
673	415,2 (1)	8,093 (1)	5,805 (1)	10,609 (4)	123,59 (2)
773	428,1 (1)	8,243 (2)	5,839 (1)	10,708 (4)	123,82 (2)
300	710,0 (1)	16,109 (3)	4,705 (1)	10,029 (1)	110,90 (1)
300	628,0 (1)	16,238 (3)	4,399 (1)	8,930(2)	100,08 (2)
673	647,9 (1)	16,312 (3)	4,520 (1)	8,926 (2)	100,14 (2)
773	656,9 (1)	16,453 (3)	4,525 (1)	8,955 (2)	99,84 (2)
873	663,1 (1)	16,278 (3)	4,580 (1)	9,050 (3)	100,68 (2)
	, ( )	/	/	,	, ()
300	669,1 (2)	16,296 (4)	4,511 (2)	9,173 (1)	99,54 (2)
673	679,4 (1)	16,383 (3)	4,622 (1)	9,132 (2)	100,73 (2)
748	729,5 (2)	16,967 (6)	4,759 (1)	9,184 (2)	100,39 (2)
7 10	723,3 (2)	10,507 (0)	1,700 (1)	J,101 (2)	100,55 (2)
300	715,0 (1)	16,142 (3)	4,693 (1)	10,023 (1)	109,70 (1)
300	675,9 (2)	16,746 (4)	4,507 (1)	9,053 (1)	98,40 (2)
					99,83 (2)
					100,09 (2)
4/3					100,08 (2)
					99,97 (2)
573					99,93 (2)
573 673					101,00 (2)
	300 300 473 573	300 675,9 (2) 300 629,3 (2) 473 630,0 (2) 573 632,4 (2) 673 638,7 (2) 773 641,7 (2)	300 675,9 (2) 16,746 (4) 300 629,3 (2) 16,573 (4) 473 630,0 (2) 16,565 (3) 573 632,4 (2) 16,592 (3) 673 638,7 (2) 16,647 (3) 773 641,7 (2) 16,676 (4)	300 675,9 (2) 16,746 (4) 4,507 (1) 300 629,3 (2) 16,573 (4) 4,491 (2) 473 630,0 (2) 16,565 (3) 4,428 (2) 573 632,4 (2) 16,592 (3) 4,432 (2) 673 638,7 (2) 16,647 (3) 4,418 (2) 773 641,7 (2) 16,676 (4) 4,425 (2)	300 675,9 (2) 16,746 (4) 4,507 (1) 9,053 (1) 300 629,3 (2) 16,573 (4) 4,491 (2) 8,776 (1) 473 630,0 (2) 16,565 (3) 4,428 (2) 8,793 (1) 573 632,4 (2) 16,592 (3) 4,432 (2) 8,804 (1) 673 638,7 (2) 16,647 (3) 4,418 (2) 8,817 (1) 773 641,7 (2) 16,676 (4) 4,425 (2) 8,830 (1)

#### 3.2. Сжимаемость и тепловое расширение ПАУ при высоких давлениях

#### 3.2.1. Сжимаемость коронена при давлении до 6 ГПа

В предыдущих экспериментальных и теоретических исследованиях были рассчитаны параметры сжимаемости ПАУ: бензола (Ciabini et al., 2005), нафталина (Likhacheva et al., 2014), антрацена (Oehzelt et al., 2006), тетрацена (Oehzelt et al., 2006), пентацена (Oehzelt et al., 2006) и коронена (Zhao et al., 2013) (Таблица 3.3). Для ПАУ была выявлена положительная корреляция размера молекулы и величины модуля всестороннего сжатия  $K_0$ . Однако, модуль всестороннего сжатия коронена, определенный в работе Zhao et al. (2013),  $K_0 = 6,8(5)$  ГПа, сопоставим со значениями  $K_0$ , определенными для бензола ( $K_0 = 5.5$ ) (Ciabini et al., 2005) и нафталина ( $K_0 = 8,4(3)$ ) (Likhacheva et al., 2014), наиболее легких ПАУ. Поэтому мы провели дополнительные экспериментальные исследования в ячейке с алмазными наковальнями для определения параметров сжимаемости и аморфизации коронена при высоком давлении и комнатной температуре.

Таблица 3.3. Параметры сжимаемости ПАУ по данным предыдущих работ, полученные с использованием уравнения состояния Винэ (Vinet et al., 1987).

-	М, а.е.м.	$V_0$ (см $^3$ /моль)	$K_{\theta}\left( \Gamma\Pi \mathbf{a}\right)$	$K_0'$	Источник
Бензол II	78,1	73,77	5,5	8,5	Ciabini et al., 2005, 540 K
Нафталин	128,2	108,70	8,4(3)	7,2 (3)	Likhacheva et al., 2014, эксп.
		105,25	9,5	8,2	Zhuravlev et al., 2012, Teop.
Антрацен	178,2	143,72	8,4(6)	6,3 (4)	Oehzelt et al., 2006, эксп.
		139,32	8,5 (1)	8,7 (1)	Oehzelt et al., 2006, reop.
		139,91	11,4	6,6	Zhuravlev et al., Teop.
Тетрацен	228,3	176,06	9,0(2)	7,9 (2)	Oehzelt et al., 2006, эксп.
		169,97	10,3(2)	8,5 (1)	Oehzelt et al., 2006, reop.
Пентацен	278,4	209,57	9,6	6,4	Oehzelt et al., 2006, эксп.
		201,92	11,2	8,6	Oehzelt et al., 2006, reop.
Коронен	300,4	?	6,8(5)	4,0	Zhao et al., 2013, эксп.

Эксп. – данные получены в результате экспериментальных работ; теор. – данные получены в результате теоретического моделирования.

Коронен был равномерно сжат до давления около 6 ГПа при 298 К. Анализ полученных дифракционных профилей (Рис. 3.9) показал фазовый переход между 0 и 0,95 ГПа. Дифрактограмма исходной фазы при 0 ГПа была проиндексирована согласно пространственной группе  $P2_1/a$  (Рис. 3.10) (Echigo et al., 2007). Рассчитанный объем элементарной ячейки коронена (717,2(6) ų) оказался слегка выше предыдущего значения (709.9(8) ų) (Echigo et al., 2007). Пики высокобарической фазы II были проиндексированы согласно пространственной группе P2/m (Рис. 3.10) (Zhao et al., 2013).

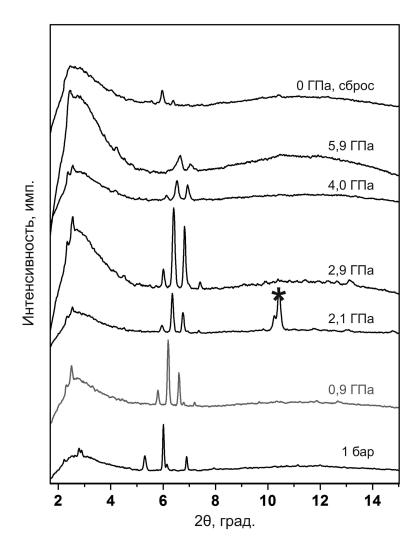


Рис. 3.9. Дифракционные профили коронена при изменении давления (300 K). Звездочкой показан пик металлической гаскеты. Фаза высокого давления II появляется при 0,9 ГПа.

Рассчитанные параметры решетки коронена при 2,9 ГПа a = 16,627 (5) Å, b =4,595 (2) Å, c=8,999 (3) Å,  $\beta=99,76^\circ$  хорошо согласуются с предыдущими расчетами (Zhao et al., 2013) (Рис. 3.10). Однако, корреляция пика (010) выявила  $-0.15^{\circ}$ ) большую ошибку (до ДЛЯ изученных профилей, что может свидетельствовать о неверном выборе пространственной группы P2/m для высокобарической фазы II. Тем не менее, в данной работе мы проиндексировали профили фазы II коронена согласно пространственной группе P2/m, поскольку для всех прочих пиков мы выявили малые ошибки корреляции.

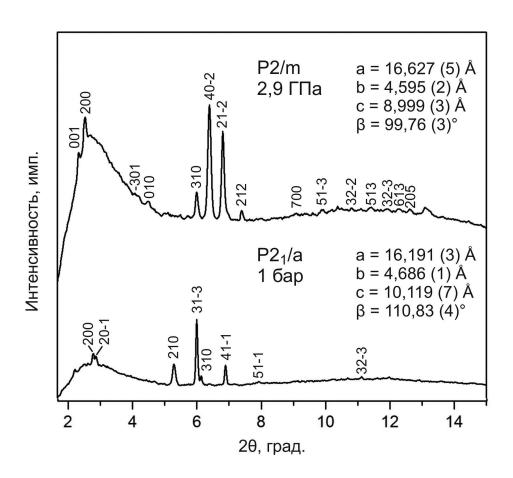


Рис. 3.10. Дифракционные профили коронена при 1 бар и 2,9 ГПа (300 К).

В предыдущей экспериментальной работе было показано, что при 0,7 ГПа существует переходная фаза коронена между фазами I ( $P2_1/a$ ) и II (P2/m), по наличию на дифракционном профиле характеристических пиков обеих фаз (Zhao et al., 2013). В нашей работе, однако, не удалось обнаружить переходную фазу: при 0,95 ГПа и 298 К были обнаружены только пики, индексируемые как высокобарическая фаза коронена II (P2/m). Отсутствие переходной фазы может быть объяснено либо более высоким давлением, либо большей выдержкой образца при этом давлении по сравнению с работой (Zhao et al., 2013) и, соответственно, метастабильностью этой фазы.

Ухудшение качества дифракционного профиля и исчезновение большинства пиков при 5,9 ГПа (Рис. 3.9) может быть объяснено частичной аморфизацией коронена. Однако, в предыдущей экспериментальной работе аморфизация коронена была определена при значительно более высоком давлении 17,1 ГПа (Zhao et al., 2013). Частичная аморфизация коронена при 5,9 ГПа может быть связана, главным образом, с большей длительностью нашего эксперимента в ячейке с алмазными наковальнями по сравнению с нашими экспериментами в многопуансонных прессах и экспериментах (Zhao et al., 2013), где аморфизация коронена при более высоком давлении может быть связана с кинетическими факторами.

По достижении 5,9 ГПа ячейка была разгружена до атмосферного давления с последующей съемкой образца. Анализ дифракционных спектров выявил определенную схожесть спектров коронена при 5,9 ГПа и 1 бар (Рис. 3.9), что свидетельствует о сохранении высокобарической фазы коронена при декомпрессии. Ее сохранение может быть связано, в частности, с частичной аморфизацией коронена при 5,9 ГПа.

Для ряда ПАУ от бензола до коронена значение  $K_0$ ' варьирует от 5,5 до 11,4 (Таблица 3.3). Параметры сжимаемости фазы II были определены в интервале давлений 0,9-4,0 ГПа при 300 К по уравнению состояния Винэ (Vinet et al., 1987):  $V_0 = 795,5 \text{ Å}^3$ ,  $K_0 = 10,8(3)$  ГПа при фиксированном значении  $K_0$ ' = 7 (Рис. 3.11а). Для достижения большей точности определения параметров сжимаемости

коронена при комнатной температуре мы расширили набор исходных данных величинами объемов элементарных ячеек коронена при 4,3-8,1 ГПа и 300 К, полученных в экспериментах S2965, S2969, S2688 (Таблица 3.2). Таким образом, в интервале давлений 0,9-8,1 ГПа при 300 К параметры сжимаемости фазы коронена ІІ были определены  $K_0 = 13,0(3)$  ГПа,  $K_0' = 7$  при  $V_0 = 795,5$  ų по уравнению состояния Винэ (Vinet et al., 1987). Рассчитанная нами кривая сжимаемости фазы ІІ коронена хорошо согласуется с кривыми сжимаемости нафталина ( $K_0 = 8,4(3)$  ГПа,  $K_0' = 7,2(3)$ ) (Likhacheva et al., 2014) и антрацена ( $K_0 = 8,4(6)$  ГПа,  $K_0' = 6,3(4)$ ) (Оеһzelt et al., 2006), в отличие от данных (Zhao et al., 2013) (Рис. 3.116). Также модуль всестороннего сжатия коронена  $K_0 = 13,0(3)$  ГПа хорошо согласуется с определенным положительным трендом корреляции размера молекулы и величины  $K_0$ , в отличие от данных Zhao et al. (2013) (Рис. 3.12).

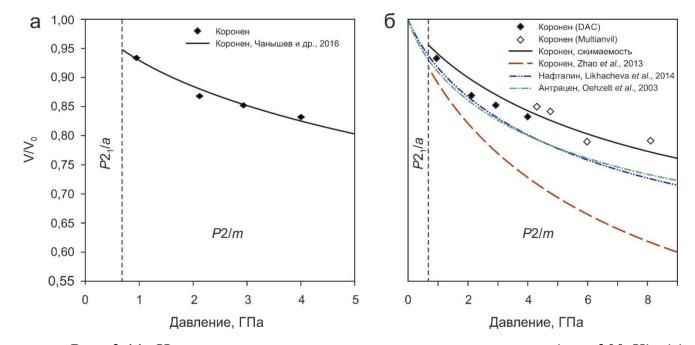


Рис. 3.11. Изотермические уравнения состояние коронена (при 300 К). (а) Кривая сжимаемости коронена. Ромбы - наши экспериментальные данные, определенные в интервале давлений 0,9-4,0 ГПа в ячейки с алмазными наковальнями; сплошная линия – кривая сжимаемости коронена, рассчитанная по уравнению состояния Винэ ( $K_0 = 10.8(3)$  ГПа,  $K_0' = 7$ ). Вертикальной пунктирной линией показан переход между фазами коронена  $P2_1/a$  и P2/m при  $0.7~\Gamma\Pi a$  (Zhao et а1., 2013). (б) Кривые сжимаемости коронена, нафталина и антрацена. Закрашенные ромбы - наши экспериментальные данные, определенные в интервале давлений 0,9-4,0 ГПа в ячейки с алмазными наковальнями (DAC); незакрашенные ромбы - наши данные, определенные в 4,3-8,1 экспериментальные интервале многопуансонных прессах (Multianvil); сплошная линия – кривая сжимаемости коронена, рассчитанная по уравнению состояния Винэ ( $K_0 = 13,0(3)$  ГПа,  $K_0' = 7$ ). Вертикальной пунктирной линией показан переход между фазами коронена  $P2_1/a$ и *P*2/*m* при 0,7 ГПа (Zhao et al., 2013).

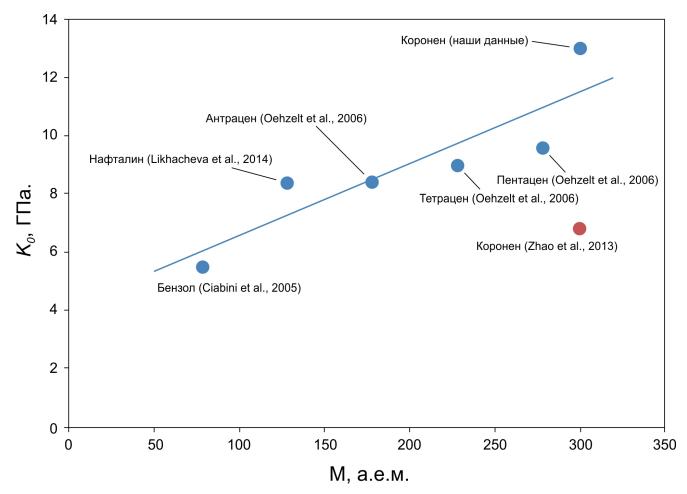


Рис. 3.12. Зависимость величины модуля всестороннего сжатия ПАУ  $K_0$  от размера молекулы.

#### 3.2.2. Тепловое расширение ПАУ при высоких давлениях 1,5-8 ГПа

При высоких давлениях и температурах нами были определены объемы элементарных ячеек нафталина, аценафтена, антрацена и коронена (Таблица 3.2). Сопоставление полученных данных при высоких давлениях и температурах с кривыми сжимаемости нафталина (Likhacheva et al., 2014), антрацена (Oehzelt et al., 2003) и коронена (наши данные; Zhao et al., 2013) приведено на рисунке 3.13.

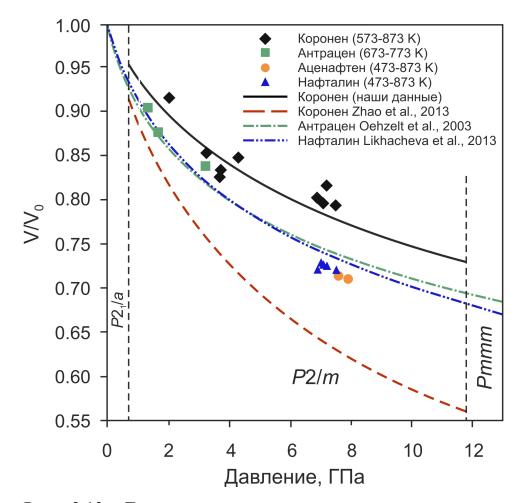


Рис. 3.13. Данные сжимаемости и теплового расширения нафталина, антрацена, аценафтена и коронена. Вертикальные пунктирные линии указывают границы фазовых переходов коронена (Zhao et al., 2013). Кривые сжимаемости приведены для нафталина (Likhacheva et al., 2014), антрацена (Oehzelt et al., 2003) и коронена (наши данные; Zhao et al., 2013). Черными ромбами показаны наши данные теплового расширения коронена при 573-873 К, зелеными квадратами - антрацена при 673-873 К, желтыми кругами — аценафтена при 473-873 К, синими треугольниками — нафталина при 473-873 К.

Наши данные теплового расширения нафталина и антрацена при высоких давлениях и температурах хорошо согласуются с кривыми сжимаемости этих веществ (Likhacheva et al., 2014; Oehzelt et al., 2003) (Рис. 3.13). Полученные данные теплового расширения аценафтена также согласуются с кривыми сжимаемости нафталина и антрацена (Рис. 3.13), что, возможно, указывает на почти аналогичные значения параметров упругости (модуль всестороннего сжатия  $K_0$  и его производной по давлению  $K_0$ ') нафталина, антрацена и аценафтена. Данные теплового расширения коронена хорошо согласуются с нашими данными сжимаемости коронена ( $K_0 = 13,0(3), K_0$ ' = 7), в отличие от данных (Zhao et al., 2013) ( $K_0 = 6,8(5), K_0$ ' = 4) (Рис. 3.13).

Как видно на рисунке 3.13, изученные ПАУ обладают достаточно низкими значениями коэффициентов теплового расширения. Ранее слабое влияние температуры на увеличение объема элементарной ячейки нафталина в интервале давлений 2,9-12,5 ГПа в диапазоне температур 300-773 К было показано в работе (Likhacheva et al., 2014) ( $\alpha \sim 10^{-5} \, {\rm K}^{-1}$ ); при н.у. коэффициент теплового расширения нафталина был определен как  $\alpha \sim 10^{-4} \, {\rm K}^{-1}$  (Brock and Dunitz, 1982). Коэффициенты теплового расширения нафталина, антрацена и коронена, определенные в настоящей работе в интервале давлений 1,3-7,5 ГПа при температурах 473-873 K, а также коэффициенты теплового расширения нафталина, определенные в работе (Likhacheva et al., 2014) в интервале давлений 2,9-12,5 ГПа при температурах 373-773 K, варьируют в пределах 0,4-8,9 х  $10^{-5} \, {\rm K}^{-1}$  и в среднем составляют  $\alpha \sim 4$ ,1 х  $10^{-5} \, {\rm K}^{-1}$  (Таблица 3.4).

Подобное снижение величин коэффициентов теплового расширения ПАУ с увеличением давления связано, по-видимому, со специфическими особенностями молекулярных кристаллов, такими как низкоэнергетические межмолекулярные взаимодействия и соответствующие взаимодействия фононов кристаллической решетки (Likhacheva et al., 2014).

Таблица 3.4. Коэффициенты теплового расширения нафталина, антрацена и коронена в интервале давлений 1,3-12,5 ГПа при температурах 373-873 К.

1	1 ,	,	, 1
T, K	P <sub>Au</sub> , GPa	$V, A^3$	α, 10 <sup>-5</sup> K <sup>-1</sup>
Нафталин			
373	2,9	302,4 (3)	5,3*
373	5,8	276,1 (2)	3,2*
373	8,5	260,1 (3)	1,3*
473	3,4	293,5 (7)	3,3*
473	5,6	278,2 (2)	2,9*
473	7,5	262,1 (1)	6,8
473	8,2	257,6 (2)	8,9*
473	9,4	259,1 (1)	6,5*
473	12,5	241,4 (3)	6,2*
573	3,3	292,5 (5)	4,9*
573	6,4	271,0 (6)	0,5*
573	7,1	263,6(1)	5,3
573	8,1	259,8 (1)	3,6*
573	9,3	258,7 (4)	3,0*
573	11,8	242,7 (2)	5,9*
673	3,4	293,2 (3)	2,5*
673	6,5	270,9 (3)	0,4*
673	7,0	264,9 (1)	3,1
673	8,3	254,9 (2)	6,5*
673	10,5	250,9 (5)	0,5*
773	3,7	294,1 (5)	0,9*
773	6,8	271,4 (3)	1,8*
773	6,9	264,2 (1)	3,5
873	7,2	263,6 (1)	2,2
Антрацен			_
673	1,7	415,2(1)	3,1
673	3,2	397,8(1)	1,6
773	1,3	428,1(1)	6,4
Коронен			
473	7,5	630,0(2)	9,2
573	7,1	632,4(2)	4,3
673	3,3	679,4(1)	1,6
673	4,2	647,9(1)	7,6
673	7,0	638,7(2)	5,4
748	2,0	729,5(2)	4,5
773	3,7	656,9(1)	6,0
773	6,9	641,7(2)	4,8
873	3,7	663,1(1)	3,2
873	7,2	653,0(2)	7,9
-1-	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	1	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·

<sup>\* -</sup> данные теплового расширения нафталина, определенные в работе (Likhacheva et al., 2014).

# 3.3. Олигомеризация ПАУ при высоких давлениях и температурах

Лабораторные эксперименты проводились при 3,5,  $\Gamma\Pi a$ , фиксированной температуре (300, 500, 773, 873, 973 К) и выдержке от 1 до 4 часов. В экспериментах при 3,5 ГПа и 500, 773, 873 К была изучена олигомеризация антрацена, пирена и коронена; в экспериментах при 7 ГПа и 773, 873, 973 К была изучена олигомеризация и карбонизация нафталина, аценафтена, фенантрена, пирена, флуорантена, бензо[а]пирена и коронена; в экспериментах при 16 ГПа и 300 К была изучена олигомеризация нафталина, антрацена, пирена и коронена. После закалки и последующей декомпрессии образец идентифицировался визуально. Важной особенностью олигомеризации ПАУ является изменение цвета вещества с белого (бесцветного) на желтый, коричневый, красный (Рис. 3.14а,б). При полном разложении ПАУ образуется монолитный сажистый агрегат углерода (Рис. 3.14в). Цветные продукты опытов были проанализированы методом МАЛДИ. Всего было проведено 3 эксперимента при 3,5 ГПа, 9 экспериментов при 7 ГПа и 2 эксперимента при 16 ГПа. Результаты анализов МАЛДИ приведены в таблице 3.5.

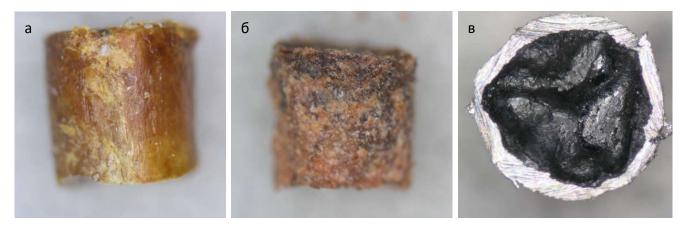


Рис. 3.14. Фотографии продуктов опытов после закалки и декомпрессии. (а) – аценафтен при 7 ГПа и 773 К, (б) – фенантрен при 7 ГПа и 773 К, (в) – нафталин при 7 ГПа и 1073 К.

Таблица 3.5. Результаты анализов МАЛДИ

Соединение	Р, ГПа	T, K	Дл-ть, ч	Капсула	Олигомер*
Нафталин	7,0	773	4	Pt	506/4
	7,0	873	2	Pt	640/5
	7,0	973	1	Pt	Карб.
	16,0	298.	6	MgO	128/1
Аценафтен	7,0	773	4	Pt	613/4
	7,0	873	2	Pt	Карб.
Фенантрен	7,0	773	4	Pt	880/5
	7,0	873	2	Pt	Карб.
Антрацен	3,5	500	2	Тальк	178/1
_	3,5	773	6	Тальк	710/4
	3,5	873	2	Тальк	355/ <b>2</b>
	16,0	298	6	MgO	356/ <b>2</b>
Пирен	3,5	500	2	Тальк	202/1
	3,5	773	6	Тальк	999/5
	3,5	873	2	Тальк	1003/5
	7,0	773	4	Pt	1400/7
	7,0	873	2	Pt	1000/5
	7,0	973	1	Pt	Карб.
	16,0	298	6	MgO	202/1
Флуорантен	7,0	773	4	Pt	1000/5
	7,0	873	2	Pt	Карб.
Бензо[а]пирен	7,0	873	2	Pt	Карб.
Коронен	3,5	500	2	Тальк	600/2
-	3,5	773	6	Тальк	897/ <b>3</b>
	3,5	873	2	Тальк	599/ <b>2</b>
	7,0	773	4	Pt	1800/ <b>6</b>
	7,0	873	2	Pt	Карб.
	16,0	298	6	MgO	600/2
deT.T.					

<sup>\*</sup>Числитель дроби означает массу наиболее тяжелого олигомера с интенсивностью >1% от максимального пика вещества, а знаменатель — мерность этого полимера. Карб. — карбонизация ПАУ.

Эксперименты при 3,5 ГПа были выполнены в ИГМ СО РАН. В качестве материала капсулы использовали предварительно отожженный тальк. При 3,5 ГПа и 500 К удалось обнаружить образование димеров коронена, для прочих ПАУ наблюдались пики стартовых веществ. При температуре 773 К и давлении 3,5 ГПа были обнаружены олигомеры ПАУ с атомными массами до 710 а.е.м. (тетрамеры антрацена), 999 а.е.м. (пентамеры пирена) и 897 а.е.м. (тримеры коронена) (Рис. 3.15). При более высокой температуре 873 К были обнаружены олигомеры с атомными массами до 355 а.е.м. (димеры антрацена), 1003 а.е.м. (пентамеры пирена) и 599 а.е.м. (димеры коронена). Таким образом, наиболее активная олигомеризация ПАУ при давлении 3,5 ГПа была определена при 773 К.

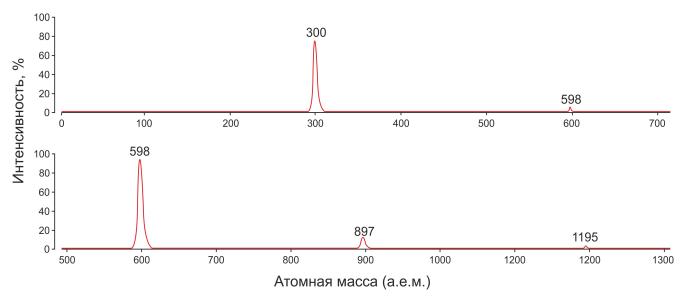


Рис. 3.15. Результаты анализа коронена методом МАЛДИ после эксперимента при 3,5 ГПа и 500 К. Наблюдается формирование олигомеров с атомными массами до 1200, но интенсивность полимеров с атомной массой более 900 составляет менее 1% от наиболее сильного сигнала, соответствующего исходному материалу.

Эксперименты при 7 ГПа были выполнены в университете Тохоку. Рентгеноспектральный анализ железных дисков, помещенных внутрь платиновых капсул для контроля фугитивности кислорода, не выявил образование оксидов или карбидов железа. При 7 ГПа и 773 К для изученных ПАУ удалось обнаружить образование олигомеров стартовых веществ с атомными массами до 1800 а.е.м. Были обнаружены и более тяжелые олигомеры, с атомными массами до 5000 а.е.м. (что соответствует 20-40-мерным олигомерам), но интенсивность их сигнала не превышала 1% от наиболее сильного. Наименьшее число олигомеров было обнаружено в продуктах олигомеризации нафталина (Рис. 3.16) и аценафтена, а наибольшее – пирена (Рис. 3.17). При 7 ГПа и 873 К почти все выбранные вещества разлагаются с образованием монолитного сажистого агрегата углерода (Рис. 3.14в), за исключением нафталина и пирена, которые образуют олигомеры с атомными массами до 630 а.е.м. (пентамеры нафталина) и 1000 а.е.м (пентамеры пирена). Разложение нафталина и пирена было определено при 7 ГПа и 973 К по образованию черного графитоподобного материала. При 7 ГПа процесс олигомеризации наиболее интенсивно был определен при 773 К.

Эксперименты при 16 ГПа и 300 К были выполнены в университете Окаяма (Япония). В качестве материала капсулы мы использовали MgO. В результате были обнаружены димеры антрацена и коронена (Рис. 3.18).

В предыдущих теоретических исследованиях были определены структуры димеров пирена, коронена, овалена, гексабензокоронена и циркумкоронена, стабильные при низких температурах и атмосферном давлении (Рис. 3.19а,b) (Miller et al., 1984; Rapacioli et al., 2005; Totton et al., 2012). Для димеров ПАУ, связанных межмолекулярными силами, был введен термин «кластеры» (Miller et al., 1984; Rapacioli et al., 2005). Однако, кластеры ПАУ должны отличаться строгой кратностью по отношению к исходной молекуле. С другой стороны, димеры ПАУ (олигомеры) могут быть связаны химическими связями за счет дегидрирования и образования ковалентной связи углерод-углерод. Образование стабильных олигомеров ПАУ, содержащих до 6 исходных молекул при атмосферном давлении и высокой температуре до 1200 К, было теоретически определено в работе (Marzec,

2000). Димеры, соединенные С-С связями (олигомеры), обладают более низкой молекулярной массой, чем димеры, связанные межмолекулярными силами (кластеры) за счет дегидрирования. В наших экспериментах наблюдалось образование молекул олигомеров ПАУ, поскольку для них не характерна строгая кратность по отношению к исходной молекуле (Рис. 3.15-3.18). Предложенная структура димера коронена показана на Рис. 3.19с.

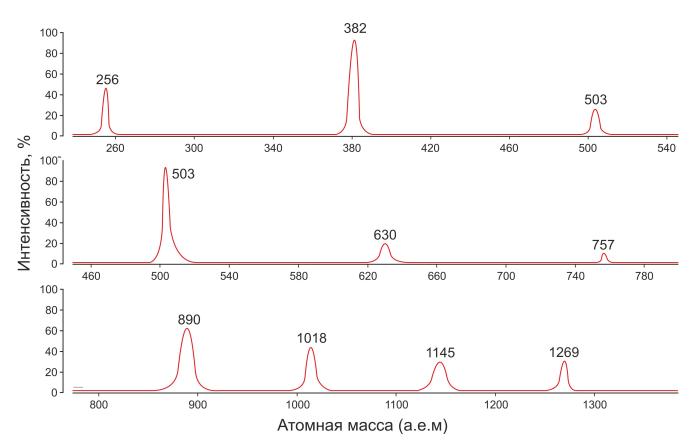


Рис. 3.16. Результаты анализа нафталина методом МАЛДИ после эксперимента при 7 ГПа и 773 К. Наблюдается формирование олигомеров с атомными массами до 1400, но интенсивность полимеров с атомной массой более 506 составляет менее 1% от наиболее сильного сигнала, соответствующего исходному материалу.

На Рис. 3.20 отчетливо видно, что для каждого олигомера характерно несколько пиков на графиках в пределах 5-10 массовых единиц и количество этих пиков увеличивается для более тяжелых олигомеров. Формирование этих пиков может быть объяснено двумя способами: (а) органические соединения включают в себя различные изотопы углерода и водорода. Разные соотношения этих изотопов для олигомеров одного порядка могут привести к образованию нескольких пиков для каждого олигомера; и (б) образование разного количества углерод-углеродных связей для олигомеров одного порядка, также, частичного дегидрирования или гидрирования олигомеров.

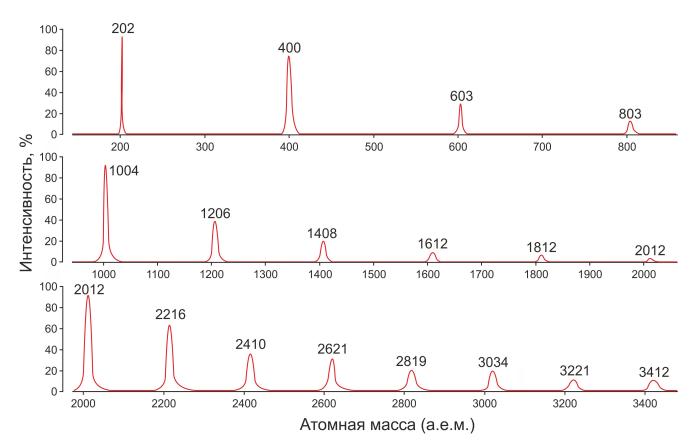


Рис. 3.17. Результаты анализа пирена методом МАЛДИ после эксперимента при 7 ГПа и 773 К. Наблюдается формирование олигомеров с атомными массами до 3400, но интенсивность полимеров с атомной массой более 1400 составляет менее 1% от наиболее сильного сигнала, соответствующего исходному материалу.

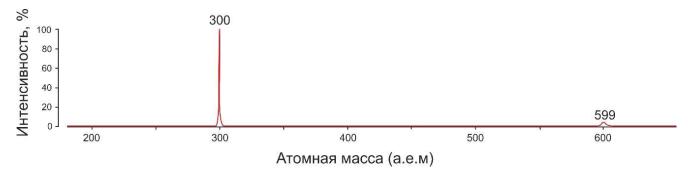


Рис. 3.18. Результаты анализа коронена методом МАЛДИ после эксперимента при 16 ГПа и 300 К. Наблюдается формирование димеров коронена.

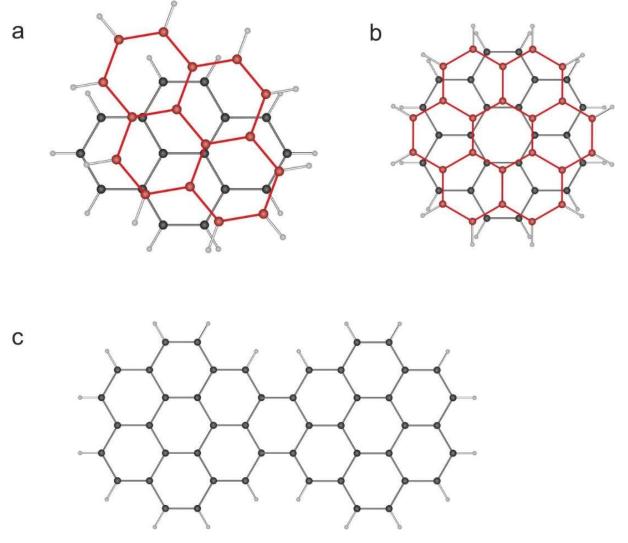


Рис. 3.19. Структуры молекул димеров ПАУ. (а) Димер пирена, связанный межмолекулярными силами (Rapacioli et al., 2005); (b) димер коронена, связанный межмолекулярными силами (Rapacioli et al., 2005); (c) дикоронен, соединенный связями углерод-углерод (Marzec, 2000).

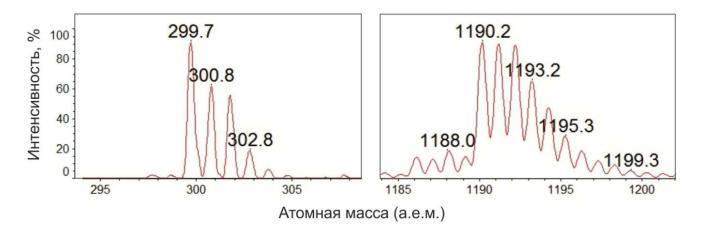


Рис. 3.20. Сигналы от коронена (M = 300) и олигомеров коронена при 7 ГПа и 773 К. Для каждого олигомера видно несколько пиков на графиках в пределах 5-10 массовых единиц; количество этих пиков увеличивается для более тяжелых полимеров.

## 3.4. Рамановская спектроскопия продуктов разложения ПАУ

Графитообразные продукты лабораторных опытов и опытов, выполненных с использованием СИ в многопуансонных гидравлических прессах, были исследованы с помощью метода КР-спектроскопии.

Мы проанализировали продукты разложения лабораторных опытов: коронен, нафталин, антрацен, аценафтен, пирен и фенантрен при 7 ГПа и 873-973 К. Для продуктов разложения аценафтена при 7 ГПа и 973 К, мы наблюдали четыре линии на 1348, 1588, 2688, и 2938 см<sup>-1</sup>, соответствующих пикам G, D, G' (2D) и D" аморфизованного графита (Рис. 3.21) (Ferrari and Robertson, 2000; Tuinstra and Koenig, 2003; Vidano et al., 1981). Для прочих продуктов разложения ПАУ при 7 ГПа и 873-1073 К наблюдались два отчетливых пика в диапазонах 1339-1348 и 1588-1596 см<sup>-1</sup> аморфизованного графита соответственно (Рис. 3.21).

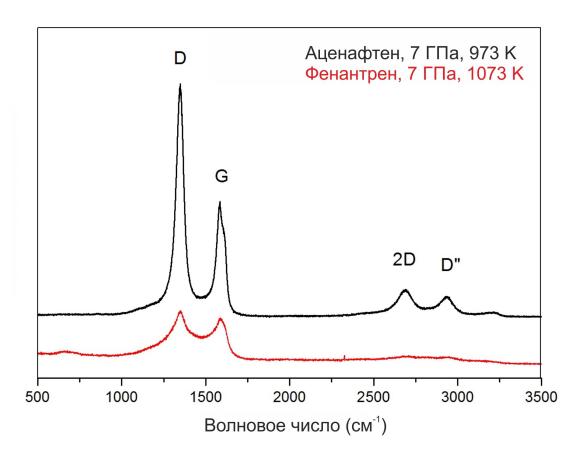


Рис. 3.21. КР-спектры продуктов разложения аценфтена и фенантрена при 7 ГПа и 973-1073 К. Четыре линии на 1339-1348, 1588-1596, 2688, и 2938 см $^{-1}$  были определены как моды G, D, G' (2D) и D" нанокристаллического графита.

Среди продуктов разложения ПАУ в экспериментах, выполненных с использованием СИ в многопуансонных гидравлических прессах, были найдены аморфизованный графит (1,5-8 ГПа) - линии 1334-1345 (G), 1575-1584 (D), 2664-2683 (G') и 2917-2930 (D") см<sup>-1</sup> (Рис. 3.22a) (Ferrari and Robertson, 2000; Tuinstra and Koenig, 2003; Vidano et al., 1981) и нанокристаллический алмаз (15,5 ГПа) – полосы на 1330 (алмаз), 1145 и 1457 см<sup>-1</sup> (дефекты в алмазе) (Рис. 3.22b) (Ferrari and Robertson, 2001; Kuzmany et al., 2004; Nemanich et al., 1988; Shroder et al., 1990; Solin and Ramdas, 1970; Yarbrough and Messier, 1990).

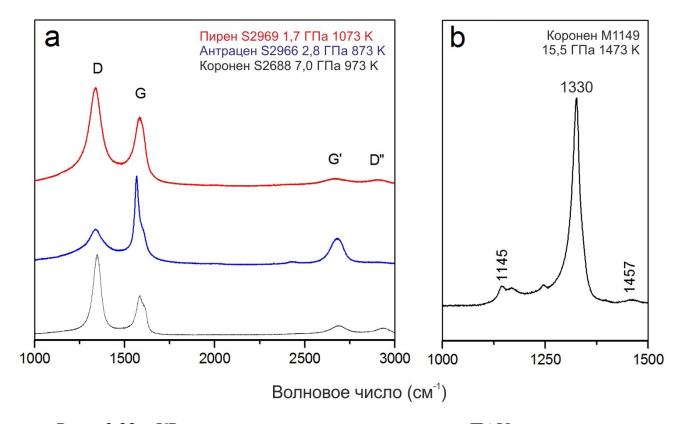


Рис. 3.22. КР-спектры продуктов разложения ПАУ в экспериментах, выполненных с использованием СИ. (а) — КР спектры продуктов разложения пирена при 1,7 ГПа и 1073 К (эксп. S2969), антрацена при 2,8 ГПа и 873 К (эксп. S2966) и коронена при 7,0 ГПа и 973 К (эксп. S2688). Линии 1334-1345, 1575-1584, 2664-2683 и 2917-2930 см<sup>-1</sup> были определены как моды G, D, G' (2D) и D" кристаллического и аморфизованного графита. (b) — КР спектр продуктов разложения коронена при 15,5 ГПа и 1473 К (эксп. М1149).

Зависимость степени аморфизации графита от дисперсии пика G и отношения интенсивностей пиков G и D (I(D)/I(G)) была показана в работе (Ferrari and Robertson, 2000). Для продуктов разложения ПАУ в лабораторных экспериментах отношение I(D)/I(G) было определено как 1,2-2,0; позиция линии G меняется от 1588 до 1596 см<sup>-1</sup>. В соответствии с «траекторией аморфизации углерода» (Рис. 3.23) (Ferrari and Robertson, 2000) продукты разложения ПАУ в лабораторных опытах при 7 ГПа состоят из нанокристаллического графита. Пики G' и D" являются модами второго порядка, возникающими в результате искажений и нелинейности структуры (Reich and Thomsen, 2004). Искажение структуры нанокристаллического графита, образованного В результате аценафтена, связано в первую очередь с особенностью структуры молекулы углеводорода, в которой к двум сконденсированным бензольным кольцам присоединена этиловая группа (Рис. 3.24). Другим продуктом разложения ПАУ предполагается молекулярный водород, который может проникать сквозь герметичную платиновую капсулу в процессе опыта. Также возможными продуктами разложения являются легкие углеводороды, однако их присутствие должно фиксироваться после опыта по наличию пузырей внутри платиновых капсул (так как соединения тяжелее водорода не должны проникать сквозь платину процессе предыдущих опыта). В экспериментальных исследованиях, выполненных на многопуансонных установках высокого давления «БАРС», среди газообразных продуктов разложения антрацена при 5,7 ГПа и 1693 К методом газовой хроматографии были определены водород H<sub>2</sub> (89,8 мол. %), вода H<sub>2</sub>O (5,2 мол %), монооксид углерода СО (3,51 мол %) и метан СН<sub>4</sub> (1,5 %); среди твердых продуктов разложения антрацена был определен графит (Сокол и Пальянов, 2004; Сокол и др., 2004; Sokol et al., 2001). В теоретических исследованиях при давлениях больше 10 ГПа и температурах > 1000 К было предсказано, что ароматические углеводороды диссоциируют с образованием твердой углеродной фазы и водорода (Ree, 1979).

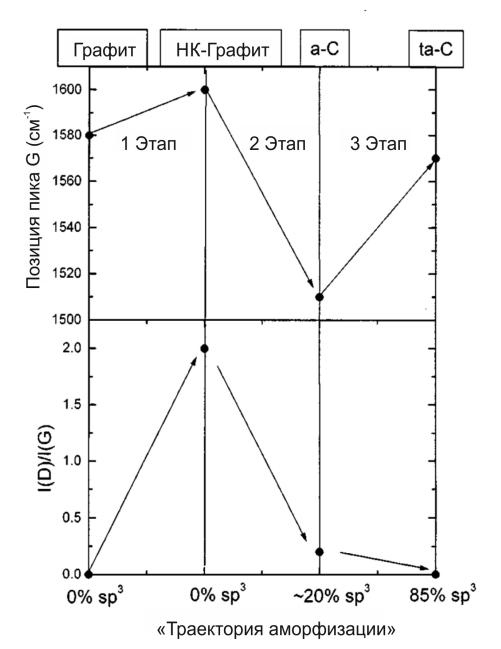


Рис. 3.23. «Траектория аморфизации графита», показывающая зависимость степени  $sp^3$  гибридизации углерода от дисперсии моды G и отношения интенсивностей пиков D и G (I(D)/I(G)). НК-графит – нанокристаллический графит, a-C – аморфизованный графит, ta-C – тетраэдрический аморфный углерод (Hunn et al., 1995; Prawer et al., 1998).

По данным работы (Ferrari and Robertson, 2000)

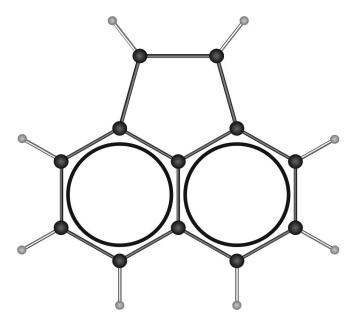


Рис. 3.24. Структура молекулы аценафтена: к двум сконденсированным бензольным кольцам присоединена этиловая группа.

Для продуктов разложения нафталина и антрацена в экспериментах, выполненных с использованием СИ при давлениях 1,5-4 ГПа (S2966, S2970), отношение I(D)/I(G) было определено как 0,3-0,6 и положение линии G 1580-1589 см<sup>-1</sup>; для продуктов разложения пирена и коронена при давлениях 1,5-4 ГПа (S2965, S2969) I(D)/I(G) = 1,4 и положение пика G было определено между 1571-1584 см<sup>1</sup>. Продукты разложения ПАУ в экспериментах, выполненных с использованием СИ при давлениях 7-9 ГПа (S2688, S2700, S2701, S2704), характеризуются отношением I(D)/I(G) = 0,61-0,63 и положением линии G около 1575 см<sup>-1</sup>. В соответствие с «траекторией аморфизации графита» (Рис. 3.23) (Ferrari and Robertson, 2000) продукты разложения нафталина и антрацена при 1,5-4 ГПа состоят из микрокристаллического графита, продукты разложения пирена и коронена при 1,5-4 ГПа - из нанокристаллического графита, продукты разложения ПАУ при 7-8 ГПа - из аморфизованного графита. Другим продуктом разложения ПАУ также предполагается молекулярный водород, легко проникающий сквозь капсулу ВN в холе опыта.

На рамановских спектрах продуктов разложения коронена при 15,5 ГПа и 1473 К (М1149) линия 1330 см<sup>-1</sup> была идентифицирована как пик монокристалла

алмаза (Solin and Ramdas, 1970); в то же время, две широких полосы на 1145 и 1457 см<sup>-1</sup> однозначно указывают на структурные дефекты алмаза (Рис. 3.22b). Ранее выдвигалось предположение, что линии на 1150 и 1480 см<sup>-1</sup> связаны с вибрациями С–С sp<sup>3</sup> нанокристаллического или аморфного алмаза (Nemanich et al., 1988; Shroder et al., 1990; Yarbrough and Messier, 1990). Однако в более поздних исследованиях было выявлено, что рамановские моды на 1150 и 1450 см<sup>-1</sup> вызваны вибрациями С–Н и С=С sp<sup>2</sup> транс-полиацетиленовых молекул (транс-(СН)<sub>х</sub>), в дефектном нанокристаллическом алмазе (Ferrari and Robertson, 2001; Kuzmany et al., 2004). Таким образом, коронен при 15,5 ГПа и 1473 К разлагается с образованием нанокристаллического алмаза с находящимися в межзерновом пространстве молекулами транс-полиацетилена. Другим продуктом разложения также предполагается молекулярный водород.

По результатам КР-измерений продуктов термального разложения ПАУ в экспериментах, выполненных с использованием СИ, удалось определить, что степень аморфизации образующегося графита пропорциональна росту давления от 1,5 до 8 ГПа: при низких давлениях (1,5-4 ГПа) образуются микрокристаллический и нанокристаллический графит, при более высоких давлениях (7-8 ГПа) образуется аморфизованный графит. В лабораторных экспериментах при давлении 7 ГПа среди продуктов термального разложения ПАУ был обнаружен нанокристаллический графит – структурно упорядоченная форма углерода, что может быть связано с большей длительностью лабораторных экспериментов (1-2 ч.) по сравнению с экспериментами, выполненными с использованием СИ (~0,5 ч при 873-973 К). В предыдущих экспериментальных исследованиях была показана зависимость степени аморфизации образующегося графита при разложении ПАУ от температуры при 8 ГПа и постоянной выдержке (1 мин): при низких температурах 873-1073 К среди продуктов разложения был определен нанокристаллический углерод, при больших температурах 1073-1273 К – микрокристаллический графит (Davydov et al., 2004).

На основании полученных в работе и предыдущих экспериментальных данных (Сокол и др., 2004; Davydov et al., 2004; Sokol et al., 2001) можно сделать

вывод, что кристаллизация алмаза из ПАУ контролируется в первую очередь факторами давления и температуры, но не длительности эксперимента. В экспериментах при 5,7 ГПа с использованием антрацена и графита в качестве стартовых веществ, при температурах до 1700 К и выдержки до 42 часов, рост алмаза происходил только на затравочных кристаллах (без спонтанной нуклеации) (Сокол и Пальянов, 2004; Сокол и др., 2004). При более высоком давлении 8 ГПа спонтанный рост нанокристаллического алмаза был зафиксирован при более низкой температуре 1550 К при длительности эксперимента 1 минута (Davydov et al., 2004). Также следует отметить, что при давлениях 8-9 ГПа синтез нанокристаллического алмаза из димера 9-бор бицикло[3.3.1]нонана (C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>B<sub>2</sub>) – циклоалкана – при длительности эксперимента 1 минута был обнаружен при температурах 1200–2000 К (Екітоv et al., 2015). В наших экспериментах образование дефектного нанокристаллического алмаза было определено при 15,5 ГПа и 1473 К при длительности опыта около 30 минут (время экспозиции).

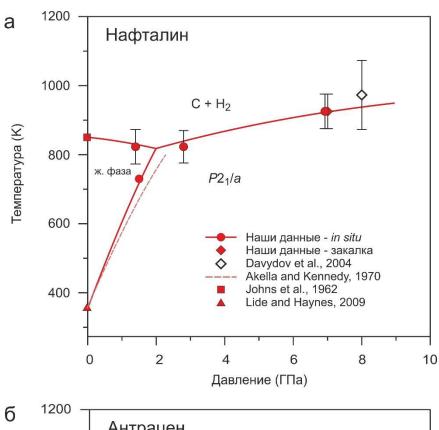
# 3.5 РТ-диаграммы фазовых взаимоотношений и параметров разложения (полимеризации) ПАУ

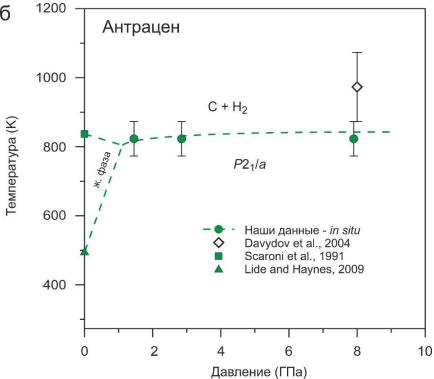
Плавление и дальнейшее разложение нафталина было определено в экспериментах с использованием СИ *in situ* при 1,5 ГПа и 727-730 К и 773-873 К, соответственно. Принимая во внимание данные о температуре карбонизации нафталина 843-873 К при атмосферном давлении (Johns et al., 1962), мы определили положение тройной точки нафталина (твердая фаза – жидкая фаза – продукты разложения) при ~ 2 ГПа и 810 К (рис. 3.25а). Кривая плавления нафталина хорошо согласуется с кривой плавления, определенной ранее в работе (Akella and Kennedy, 1970) (Рис. 3.25а), однако положение тройной точки определено при значительно более низком давлении, чем предполагалось ранее (Block et al., 1970). Для прочих ПАУ в наших экспериментах плавление зафиксировано не было, даже при минимальных давлениях (1,5-2 ГПа). Тем не менее, мы оценили положения тройных точек (твердая фаза – жидкая фаза – продукты разложения) антрацена, пирена и коронена на основании полученных в работе данных (Таблица 3.1), а также на основании экспериментальных данных при 1 атм (Lide and Haynes, 2009; Mochida et al., 1981; Scaroni et al., 1991; Talyzin et al., 2011) с достаточно высокой точностью.

Таким образом, на основании данных о плавлении и разложении ПАУ при атмосферном и высоком давлении, полученных в настоящей работе (Таблица 3.1, 3.5) и предыдущих экспериментальных исследованиях (Akella and Kennedy, 1970; Davydov et al., 2004; Jennings et al., 2010; Johns et al., 1962; Lide and Haynes, 2009; Mochida et al., 1981; Scaroni et al., 1991; Shinozaki et al., 2014; Talyzin et al., 2011; Zhao et al., 2013), были определены РТ-диаграммы фазовых взаимоотношений и параметров разложения нафталина, антрацена, пирена до 8 ГПа и коронена до 16 ГПа Кривые (Рис. 3.25). разложения антрацена, пирена коронена характеризуются изобарическим наклоном в РТ-координатах при давлениях больше 2 ГПа (Рис. 3.25б,в,г); для нафталина был определен положительный наклон кривой разложения при давлениях больше 2 ГПа (Рис. 3.25а).

Сравнение кривых разложения ПАУ и кривой полимеризации бензола (Ciabini et al., 2005) приведено на рисунке 3.26. Для нафталина, антрацена, пирена и коронена положения тройных точек (твердая фаза – расплав – продукты разложения) были определены в пределах 1-2 ГПа и 800-900 К; также изученные ПАУ характеризуются изобарическим или положительным наклоном кривых разложения при P > 2 ГПа (Рис. 3.25, 3.26). Тройная точка (твердая фаза – расплав – продукты разложения) бензола была определена при больших давлениях, по сравнению с изученными ПАУ, но с меньшей точностью (Рис. 3.26) (Akella and Kennedy, 1971; Block et al., 1970; Ciabini et al., 2005). Кривая полимеризации бензола характеризуется отрицательным наклоном в РТ-координатах (Ciabini et al., 2005; 2006). Важно отметить, что продуктами разложения ПАУ в интервале давлений 1,5-8 ГПа являются аморфизованный и кристаллический графит и молекулярный водород, тогда как продуктом разложения бензола в интервале давлений 4-25 ГПа является аморфный полимер (C:H = 1:1) (Ciabini et al., 2005; 2006). Различия в наклоне кривых разложения ПАУ и полимеризации бензола в интервале давлений 4-8 ГПа (Рис. 3.26) могут быть объяснены различным характером трансформации ПАУ и бензола при высоких давлениях температурах.

В предыдущих экспериментальных исследованиях было показано влияние давления на константы скоростей реакций разложения углеводородов для многих соединений при давлениях до 0,3 ГПа (Hüttinger and Rosenblatt, 1977; Inagaki et al., 1983; Marsh et al., 1971; 1973a; b; Whang et al., 1974). Константы скоростей реакций разложения антрацена при 782 К были определены как  $k_1 = 4,53 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$  при 0,34 кбар и  $k_2 = 2,53 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  при 2,07 кбар (Marsh et al., 1971; Whang et al., 1974). Для ряда прочих углеводородов также было ясно показано, что с увеличением давления резко возрастает скорость разложения ПАУ (Marsh et al., 1971; 1973a; b; Whang et al., 1974). Поэтому мы полагаем, что относительно короткой продолжительности наших экспериментов при высоких температурах ( $\sim$  0,5 ч.) было достаточно для завершения реакций разложения ПАУ в интервале давлений 1,5-15,5 ГПа.





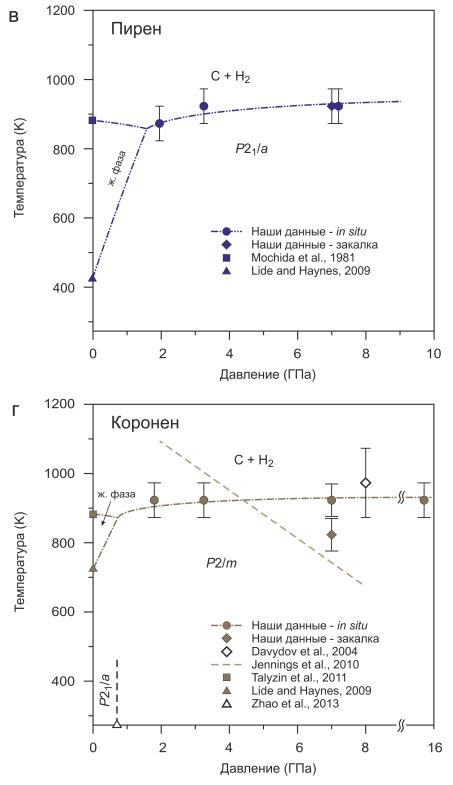


Рис. 3.25. РТ-диаграммы фазовых взаимоотношений и параметров разложения нафталина (а), антрацена (б), пирена (в) до 8 ГПа и коронена (г) до 16 ГПа. «Наши данные — *in situ*» — параметры плавления и разложения ПАУ при высоких давлениях, полученные в экспериментах с использованием СИ. «Наши данные — закалка» — параметры разложения ПАУ при высоких давлениях, полученные в лабораторных экспериментах. Ж. фаза — жидкая фаза.

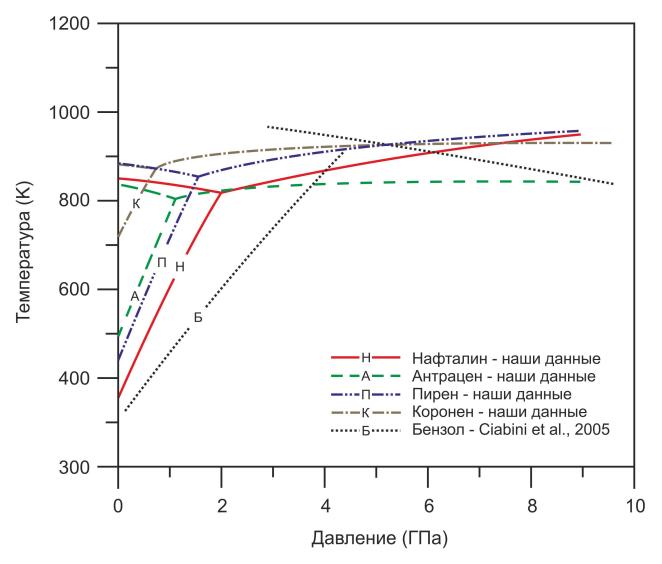


Рис. 3.26. РТ-диаграмма фазовых взаимоотношений и параметров разложения ПАУ и бензола. Кривые плавления и разложения бензола по данным Ciabini et al. (2005). Следует отметить, что параметры карбонизации для бензола установлены с плохой точностью.

## 3.6 РТ-диаграммы параметров олигомеризации ПАУ

На основании результатов анализов МАЛДИ закалочных продуктов лабораторных экспериментов (Таблица 3.5), а также на основании данных предыдущих экспериментальных исследований при атмосферном (Kinney and DelBel, 1954; Talyzin et al., 2011) и высоком давлениях (Fitzgibbons et al., 2015; Mimura and Toyama, 2005; Mimura et al., 2005; Shinozaki et al., 2014) были РТ-параметры области олигомеризации коронена и кривая димеризации бензола (Рис. 3.27). Как видно на рисунке, кривые димеризации бензола и коронена хорошо согласуются друг с другом. Интенсивность олигомеризации коронена, также как и прочих ПАУ, возрастает с увеличением температуры до 773 К (Таблица 3.5, Рис. 3.27). Дальнейшее увеличение температуры до 873-973 К приводит к карбонизации ПАУ – образованию кристаллического и аморфизованного графита (Таблица 3.5). Поскольку графит является полимером бензола (и, соответственно, ПАУ), то можно сделать вывод: термическое разложение ПАУ происходит в результате последовательной олигомеризации и полимеризации стартового вещества, вызванного перекрытием π-орбиталей, уменьшением межмолекулярных расстояний, дегидрированием и поликонденсацией молекул ПАУ (Ciabini et al., 2006; Shinozaki et al., 2014). Таким образом, кривые разложения ПАУ, определенные в настоящей работе, можно считать кривыми полимеризации ароматических углеводородов.

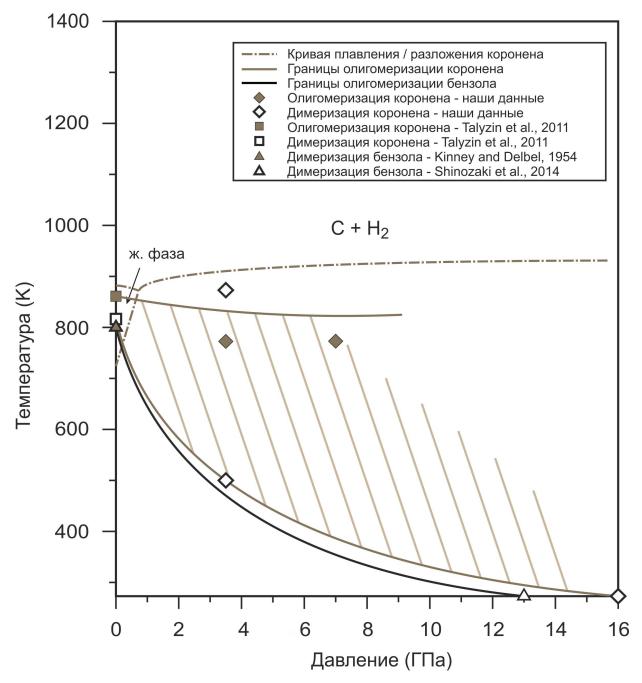


Рис. 3.27. РТ-диаграмма параметров олигомеризации коронена. Кривая димеризации бензола проведена по данным (Kinney and DelBel, 1954; Shinozaki et al., 2014). Заштрихованное поле – область олигомеризации коронена.

# ГЛАВА 4. РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПАУ В НЕДРАХ ЗЕМЛИ И КОСМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

# 4.1. Распространенность ПАУ в коре и верхней мантии Земли

Кривые разложения ПАУ и геотермы Земли пересекаются при 1-1,5 ГПа и 820-920 К (Рис. 4.1); таким образом, определенные параметры разложения и олигомеризации ПАУ допускают их стабильность при РТ-параметрах зон субдукции. Богатые углеводородами осадочные породы могут быть захвачены погружающимся слэбом в составе осадочного или базальтового слоя (Dickinson, 1974; Manning, 2014). Окисленные обстановки в зонах субдукции, оцененные по железосодержащим минералам базальтов MORB (FMQ + 0) (Kelley and Cottrell, 2009; Parkinson and Arculus, 1999), не соответствуют восстановленным условиям стабильности углеводородов. Однако, учитывая гетерогенность субдуцируемых локальных окислительно-восстановительных толщ, наличие обстановок, отвечающих стабильности ПАУ, нельзя исключать. Кроме того, кинетика окислительно-восстановительных реакций в мантии Земли при столь низких температурах (<1000 К) ранее не исследовалась.

Определенные параметры термального разложения ПАУ при высоких PT давлениях также допускают ИХ стабильность при условиях низкотемпературного регионального метаморфизма в надсубдукционных областях (Miyashiro, 1961). В результате разогрева поднимающимися гранитоидными расплавами и инфильтрации летучими компонентами магмы (Н2, СО), кероген в пелитовых толщах может деградировать до легких углеводородов и молекул ПАУ, как это было определено для пород метаморфического пояса Риоке (Япония) (Sawada et al., 2008) и комплекса Марианске-Лазне (Чехия) (Jehlička and Beny, 1999). Механизмы олигомеризации ПАУ, определенные в настоящей работе, позволяют объяснить широкую вариативность углеводородных соединений в этих объектах. Также, на основании данных об ограниченной стабильности ПАУ и их олигомеров, пиковые температуры метаморфизма для таких пород не должны превышать 800-900 К, поскольку при больших температурах произойдет разложение и полимеризация углеводородов.

Проведенные эксперименты показали, что изученные ПАУ разлагаются в интервале давлений 1,5-8 ГПа при температурах 873-973 К (Рис.3.25, 4.1), т.е. существенно ниже РТ-области формирования природных алмазов и минералов кимберлитов (Shirey et al., 2013). Однако, введение в углеводородные системы дополнительных компонентов может сместить кривые разложения ПАУ с расширением области их стабильности. Поскольку реакции разложения ПАУ можно представить в виде:  $C_x H_y \xrightarrow{T} xC + \frac{y}{2}H_2$ , то пересыщение водородом системы должно привести к расширению поля устойчивости ПАУ в область более высоких температур. Тем не менее, в закалочных экспериментах, выполненных в запаянных металлических ампулах при контролируемой фугитивности водорода при 5,7 ГПа и 1473 К было зафиксировано разложение антрацена с образованием графита и водорода (Сокол и Пальянов, 2004; Сокол и др., 2004; Sokol et al., 2001). Таким образом, можно сделать вывод, что ПАУ разлагаются ниже РТ-области формирования природных алмазов и минералов кимберлитов даже при избытке водорода в системе. Стоит также отметить, что в природных системах в недрах Земли постоянная фугитивность водорода маловероятна высокой из-за проникающей способности молекул водорода или протонов при давлениях и температурах сквозь мантийные минералы.

Другим широко распространенным компонентом мантийных систем является кислород, и его присутствие в углеводородных системах также может существенно влиять на положение кривых разложения ПАУ, а также изменить окислительно-восстановительный потенциал в экспериментальной системе. Компонентный состав кислородсодержащих систем при высоких давлениях и температурах определяется, в первую очередь, фугитивностью кислорода ( $fO_2$ ). Анализ железных дисков, помещенных внутрь капсул в лабораторных экспериментах и экспериментах, выполненных с использованием СИ при 7-8 ГПа для контроля фугитивности кислорода, выявил формирование незначительного

количества карбидов и оксида железа (FeO) в опытах, выполненных с использованием СИ; в лабораторных экспериментах формирование новых соединений железа не было обнаружено. Таким образом, значение  $fO_2$  при проведении экспериментов, выполненных с использованием СИ при 7-8 ГПа можно оценить на уровне буфера железо-вюстит (IW); значение fO<sub>2</sub> при проведении лабораторных экспериментов при 7 ГПа можно оценить ниже уровня буфера железо-вюстит (IW). Фугитивность кислорода в верхней мантии постепенно снижается от буфера фаялит-магнетит-кварц (FMQ) до буфера железовюстит (IW) к 250-300 км (Frost and McCammon, 2008). При таких условиях углерод в мантийном флюиде находится в восстановленной форме (углеводородной), а свободный кислород в мантийном флюиде представлен фазой воды (H<sub>2</sub>O), согласно термохимическим расчетам (Belonoshko and Saxena, 1992; Frost and McCammon, 2008; Zhang and Duan, 2009). Следовательно, добавление в систему воды, как наиболее вероятного источника кислорода в мантии Земли, может привести только к образованию метана среди продуктов разложения, а не расширить поля стабильностей ПАУ, что и было показано в системе антрацен-вода-графит при 5,7 ГПа и 1473 К (Сокол и Пальянов, 2004; Сокол и др., 2004).

Таким образом, добавление в систему новых компонентов, а также понижение фугитивности кислорода не расширяет область стабильности ПАУ значительным образом. Поэтому ПАУ в алмазах и гранатах (Боткунов и др., 1985; Гаранин и др., 2011; Кулакова и др., 1982), по всей видимости, являются дочерними фазами, кристаллизовавшимися из материала включений после извержения кимберлита в постмагматическом процессе или на заключительных стадиях выноса минералов к поверхности. Теоретические оценки, показывающие увеличение доли ПАУ в мантийном флюиде с глубиной (Зубков, 2000; Чекалюк, 1967), также не согласуются с полученными в работе результатами. Включения ПАУ в алмазах и минералах кимберлитов могли образоваться в процессе поликонденсации при снижении давления и температуры за счет диссоциации первичных метановых включений или включений, содержащих другие легкие углеводороды в жидком или газообразном состоянии, в присутствии природных катализаторов.

Возможность реализации в природных процессах каталитических реакций углеводородов механизму Фишера-Тропша синтеза ПО результате взаимодействия водорода с СО2 и СО в присутствии металлсодержащих катализаторов активно исследовалась в последних экспериментальных работах (Барелко и др., 2013). Реакции Фишера-Тропша рассматривают как главный механизм образования метана и углеводородов в процессах серпентинизации, а также для объяснения абиогенного происхождения углеводородов на поздних стадиях эволюции СО2 и СО содержащей флюидной фазы нефелин-сиенитовых и щелочно-гранитоидных комплексов (Potter et al., 2004; Salvi and Williams-Jones, 1997). Каталитические свойства систем, моделирующих химический состав пород и руд, в диссоциации и полимеризации смеси СО и Н<sub>2</sub> (реакции Фишер-Тропша) при давлениях до 100 атм были изучены в работе Шарапов и др. (2007). Железосодержащие минералы вместе с алюмосиликатами проявили наибольшую активность в конверсии СО и Н2 в тяжелые углеводороды при 30-80 атм (Шарапов и др., 2007). В других экспериментальных работах по взаимодействию морской воды, насыщенной CO<sub>2</sub>, с ультраосновными породами при температурах 200-300°C и давлениях до 500 бар было показано образование СН<sub>4</sub>, Н<sub>2</sub>, С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>, С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub>, а также более сложных углеводородов и HCOO (Berndt et al., 1996; Horita, Berndt, 1999; Seewald 2001). В качестве катализаторов этих реакций при серпентинизации рассматриваются аваруит (FeNi<sub>3</sub>), магнетит и хромит, обычно присутствующие в серпентинитах (Berndt et al., 1996).

При более высоких давлениях в широком интервале 3-80 ГПа каталитические свойства переходных металлов и оксидов переходных металлов (Ir, Ti, Fe, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) были исследованы в экспериментальных работах с использованием ячеек с алмазными наковальнями и лазерным нагревом (LH-DAC) и многопуансонных аппаратов (Сонин и др., 2014; Benedetti et al., 1999; Kolesnikov et al., 2009; Lobanov et al., 2013; Zerr et al., 2006). В этих работах были исследованы параметры формирования тяжелых углеводородов с одинарными и двойными С-С связями из простых углеводородных соединений (СН<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) и неорганических соединений (МgCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) под воздействием активных катализаторов (Сонин и др., 2014;

Kolesnikov et al., 2009; Lobanov et al., 2013). В природных процессах синтеза ПАУ в качестве катализаторов могут выступать переходные металлы, графит/алмаз,  $H_2O$ ,  $CO_2$ .

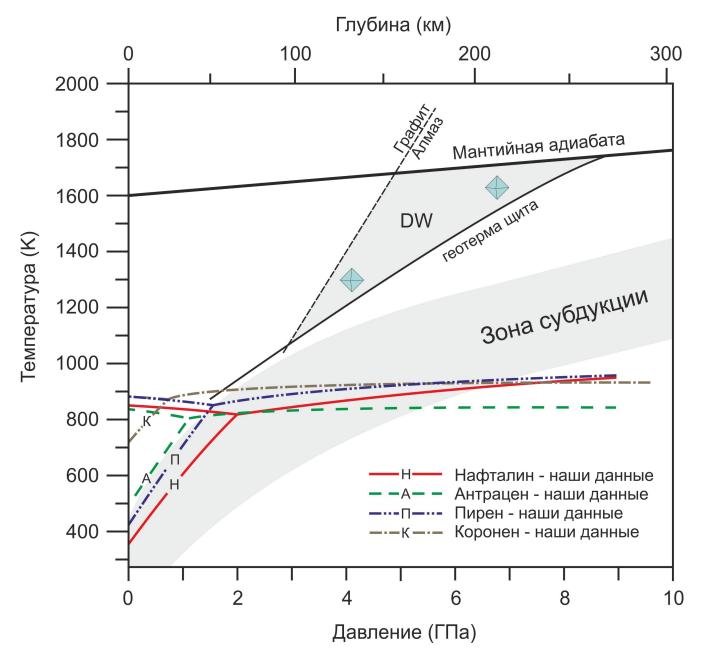


Рис. 4.1. Сравнение кривых разложения/плавления ПАУ и земных геотерм. РТ-профили геотерм Земли показаны по данным работы (Литасов, 2011). DW — Diamond window — область формирования природных алмазов по данным работы (Shirey et al., 2013).

## 4.2. Распространенность ПАУ в космических объектах

Определенные в работе параметры олигомеризации и разложения ПАУ чрезвычайно важны для выяснения причин высокой концентрации ПАУ в углистых хондритах, межзвездном пространстве и, в особенности, в галактических и планетарных туманностях на стадиях зарождения галактик и планетных систем. Астрономические наблюдения указывают на то, что ПАУ, аморфные и кристаллические силикаты и нанокристаллические алмазы присутствуют в протопланетных дисках некоторых типов звезд, преимущественно в составе космической пыли (Acke and Van den Ancker, 2004, 2006; Doucet et al., 2007; Goto et al., 2009; Habart et al., 2004; 2006; Meeus et al., 2001; Tielens, 2008). Происхождение ПАУ, силикатов и алмазов в космической пыли до сих пор малопонятно. В стандартной модели формирования планет утверждается, что образование крупных небесных тел в околозвездных дисках происходит в результате последовательной конденсации межзвездной пыли и гравитационного уплотнения (Ehrenfreund and Charnley, 2000; Marzari et al., 2008; Tielens, 2008). В ходе дальнейшего развития планетарной системы тысячи космических тел хондриты и астероиды, могут быть отделены от образующихся планетезималей (Asphaug et al., 2011). Экспериментальное исследование распределения температуры внутри планетезималей и астероидных тел показало, что тела с радиусом более чем 30 км могут быть нагреты выше 1200 К при распаде короткоживущих радионуклидов —  $Al^{26}$ ,  $Mn^{53}$ ,  $Hf^{182}$  (Литасов и Шацкий, 2016; Yoshino et al., 2003). Наши данные свидетельствуют о том, что в широком диапазоне давлений ПАУ разлагаются при температурах 873-973 К; при более низких температурах (500-773 К) происходит олигомеризация ПАУ. Таким образом, только малые небесные тела, образованные в результате горячей аккреции с радиусом менее 30 км могут сохранить в своих недрах ПАУ и их олигомеры.

В ходе своей дальнейшей эволюции углистые хондриты и астероиды малого радиуса, сохранившие в своей матрице ПАУ, могут участвовать в аккреционных процессах формирования планет и спутников планет. Параметры разложения ПАУ при импактных событиях были оценены в ударных экспериментах как 17,9 - 36,5

ГПа и 940 - 1660 К (Мітига and Тоуата, 2005; Мітига et al., 2005). Однако в природных импактных процессах ПАУ могут разлагаться при более низких температурах и давлениях из-за существенных различий в длительности процессов — секунды в импактных процессах и микросекунды (10-6 сек.) в ударных экспериментах. При столь малых длительностях эксперимента кинетика процессов разложения ПАУ не изучалась. В наших экспериментах с использованием многопуансонной техники и СИ длительность экспериментов при максимальной температуре (температуре разложения) обычно не превышала 30 минут (10<sup>3</sup> сек.). Несмотря на большую длительность процесса воздействия на изучаемые вещества, мы полагаем, что полученные в работе данные разложения/олигомеризации ПАУ при высоких давлениях и температурах позволяют оценить параметры дегидрирования ароматических углеводородов углистых хондритов при ударном метаморфизме.

На рисунке 4.2 приведено соотношение между радиусом растущей планетезимали и силой соударения с ней углистого хондрита (Mimura and Toyama, 2005; Mimura et al., 2005). Согласно модели гомогенной холодной аккреции планет, углистые хондриты, участвовавшие в последовательном росте планетезималей (Tyburczy et al., 1986), должны были быть дегидрированы в момент достижения планеты радиуса 1525 - 3060 км (Mimura and Toyama, 2005; Mimura et al., 2005). Сравнение кривых разложения ПАУ и ударной адиабаты пирена (Meyers, 1994; Mimura and Toyama, 2005; Mimura et al., 2005; Warnes, 1970) приведено на рис. 4.3. В диапазоне давлений 0-10 ГПа кривые разложения ПАУ значительно выше ударной адиабаты пирена (Рис. 4.3). При аппроксимации кривых разложения ПАУ в область высоких давлений их пересечение с ударной адиабатой пирена должно быть при 16-19 ГПа (Рис. 4.3). Давление в момент удара 16-19 ГПа соответствует радиусу планетезимали 1375-1575 км (Рис. 4.2). Таким образом, ПАУ в углистых хондритах могли быть сохранены в недрах небольших планет или спутников планет с радиусом менее 1375-1575 км, образованных в результате холодной гомогенной аккреции; кроме того, ПАУ в недрах этих малых небесных тел могут олигомеризоваться за счет последовательного ударного разогрева.

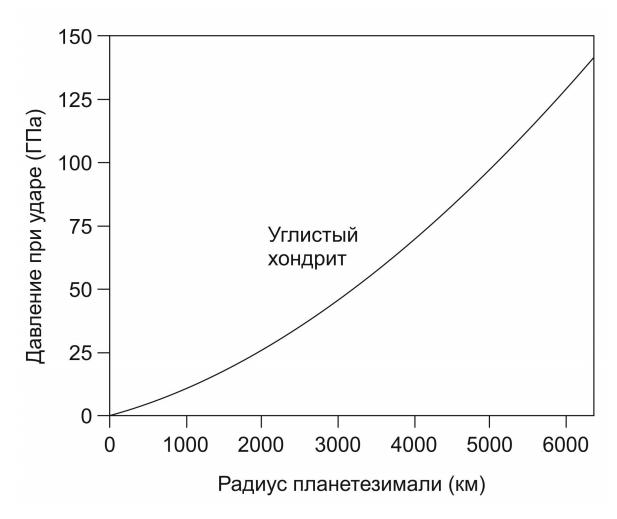


Рис. 4.2. Соотношение между радиусом растущей планетезимали и силой соударения с ней углистого хондрита. По оси абсцисс — радиус растущей планетезимали, в км. По оси ординат - давление в момент соударения углистого хондрита и планетезимали.

По данным работы (Mimura and Toyama, 2005)

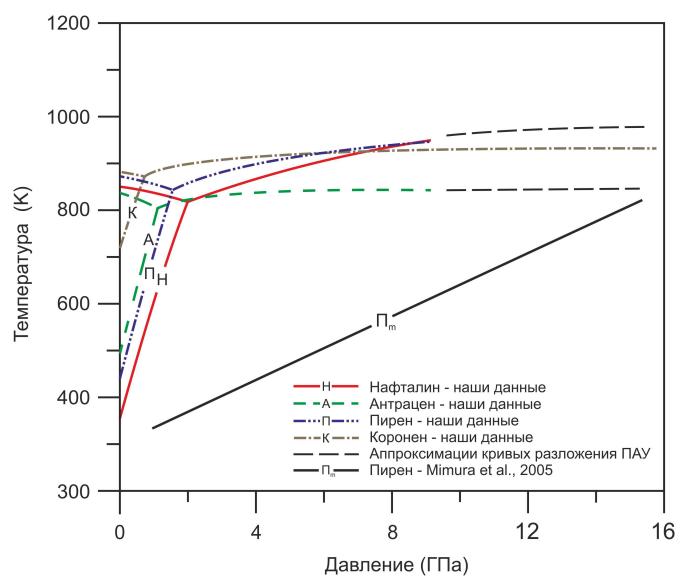


Рис. 4.3. Сравнение кривых разложения/плавления ПАУ и ударной адиабаты пирена по данным Mimura et al. (2005). РТ-параметры ударной адиабаты пирена рассчитаны согласно уравнению состояния Гюгонио (Meyers, 1994; Mimura and Toyama, 2005; Mimura et al., 2005; Warnes, 1970)

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приводится анализ экспериментальных данных по фазовым взаимоотношениям и параметрам разложения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), полученных в интервале давлений 1,5-15,5 ГПа и температур 300-973 К. На основании полученных результатов построены диаграммы фазовых взаимоотношений и параметров разложения нафталина, антрацена и пирена до 8 ГПа и коронена до 16 ГПа. Максимальные температуры устойчивости ПАУ не превышают 973 К при давлениях 1,5-15,5 ГПа, т.е. существенно ниже области формирования природных алмазов и минералов кимберлитов. Анализ продуктов разложения ПАУ при давлениях 1,5-8 ГПа выявил разупорядоченный графит и молекулярный водород; при 15,5 ГПа продуктами разложения ПАУ являются нанокристаллический алмаз с молекулами трансполиацетилена и молекулярный водород.

Анализ продуктов лабораторных экспериментов при высоких давлениях 3,5-16 ГПа и температурах от 300 до 873 К методом МАЛДИ показал образование олигомеров исходных веществ с атомными массами до 5000 (что соответствует 20-40-мерным олигомерам). Олигомеры ПАУ были образованы в результате последовательного дегидрирования исходной молекулы и образования новых ковалентных связей углерод-углерод. На основании сравнения кривых разложения и области олигомеризации ПАУ был сделан вывод, что термическое разложение ПАУ происходит в результате последовательной олигомеризации и полимеризации стартового вещества, вызванного перекрытием  $\pi$ -орбиталей, уменьшением межмолекулярных расстояний, дегидрированием и поликонденсацией исходных молекул ПАУ.

Рассчитанные параметры сжимаемости коронена (минерал - карпатит) при комнатной температуре хорошо коррелируют с ранее определенными параметрами сжимаемости нафталина и антрацена. Исследование сжимаемости ПАУ показало, что модуль всестороннего сжатия закономерно увеличивается с количеством бензольных колец. Для нафталина, антрацена и коронена определены значения

коэффициентов теплового расширения  $\alpha \sim 0,4$ -8,9 х $10^{-5}$  К $^{-1}$  при давлениях 1,3-7,5 ГПа и температурах 473-873 К.

Определенные параметры разложения и олигомеризации ПАУ допускают возможную РТ стабильность ПАУ и их олигомеров при условиях регионального метаморфизма в зонах субдукции. ПАУ и их олигомеры могут образовываться в породах на контакте горячего магматического тела и богатых керогеном осадочных толщ в условиях надсубдукционного низкотемпературного метаморфизма.

Кроме того, установленные параметры разложения и олигомеризации ПАУ при высоких давлениях и температурах допускают возможность формирования их олигомеров в недрах крупных космических тел, образованных в результате холодной аккреции с радиусом, достигающим 1375 — 1575 км. Метеориты и астероиды с радиусом более 30 км не могут сохранять в своей матрице ПАУ и олигомеры ПАУ из-за значительного нагрева, вызванного распадом короткоживущих радионуклидов.

В предыдущих экспериментальных исследованиях диаграмма фазовых взаимоотношений и параметров разложения бензола была определена по данным плавления бензола в интервале давлений 0-4 ГПа и по данным разложения бензола при 20-25 ГПа. В дальнейшем мы планируем провести серию экспериментов с использование СИ для исследования параметров разложения и термоупругих свойств бензола при давлениях до 20 ГПа и температурах 300-1000 К.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

*Барелко, В.В., Сафонов, О.Г., Быкова, Н.В. и др.* Паровая конверсия метана на серпентините как пример гетерогенно-каталитического механизма превращений флюидов в земной коре // Доклады Академии Наук -2013 - 453 - C.424-428.

Боткунов, А.И., Гаранин, В.К., Крот, А.И., Кудрявцева, Г.П., Мацюк, С.С. Первичные углеводородные включения в гранатах из кимберлитовых трубок «Мир» и «Спутник» // Доклады Академии Наук СССР. — 1985. — **280**. — С. 468-473.

Гаранин, В.К., Биллер, А.Я., Скворцова, В.Л., и др.. Полифазные углеводородные включения в гранате из алмазоносной трубки «Мир» // Вестник Московского университета. Геология. – 2011. –4 – С. 42-50.

3убков, B.C К вопросу о составе и формах нахождения флюида системы CHNOS в РТ-условиях верхней мантии // Геохимия. -2001. - 39 - C. 131-154.

Зубков, В.С. К вопросу о влиянии углеводородно-неорганического флюида на глубинную геодинамику и процессы в литосфере // Вестник ГеоИГУ. Геохимические процессы и полезные ископаемые. –2000. – С. 10-8.

Kaдик, A.A., Луканин, O.A. Дегазация верхней мантии при плавлении. Наука, Москва. — 1986. — С. 97.

Кадик А.А., Соболев Н.В., Жаркова Е.В., Похиленко Н.П. Окислительновосстановительные условия формирования алмазоносных перидотитовых ксенолитов из кимберлитовой трубки Удачная (Якутия) // Геохимия. — 1989. — 8. — С. 1120-1135.

Кулакова, И.И., Оглоблина, А.И., Руденко, А.П. и др. Полициклические ароматические углеводороды в минералах-спутниках алмаза и возможный механизм их образования // Доклады Академии Наук СССР. –1982. – **267** – С. 1458-1461.

*Литасов, К.Д.* Физико–химические условия плавления мантии Земли в присутствии летучих компонентов (по экспериментальным данным): диссертация на соискание степени доктора геолого–минералогических наук: Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН – Новосибирск, 2011. – С. 467.

*Литасов К.Д., Шацкий А.Ф.* Состав и строение ядра Земли // Издательство СО РАН, Новосибирск. -2016.- С. 304.

Пиотровский  $\Gamma$ .Л. Карпатит — новый органический минерал из Закарпатья // Минералогический сборник Львовского геологического общества. — 1955. — **9**. — С. 120-127.

Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н., Пальянова Г.А., Томиленко А.А. Кристаллизация алмаза во флюидных и карбонатно—флюидных системах при мантийных P,T параметрах. Часть 1. Состав флюида // Геохимия. — 2004. — 9. — C. 1157-1172.

Сокол А.Г., Пальянов Ю.Н. Кристаллизация алмаза во флюидных и карбонатно—флюидных системах при мантийных Р,Т параметрах. Часть 2. Особенности процессов алмазообразования (аналитический обзор экспериментальных данных) // Геохимия. -2004.-11.-C.1157-1172.

Соколова Т.С., Дорогокупец П.И., Литасов К.Д. Взаимосогласованные шкалы давлений на основании уравнений состояния рубина, алмаза, MgO, B2-NaCl, а также Au, Pt и других металлов до 4 Мбар и 3000 К // Геология и Геофизика. — 2013. — 54. — C. 237-261.

Сонин, В.М., Бульбак, Т.А., Жимулев, Е.И. и др. Синтез тяжелых углеводородов при температуре и давлении верхней мантии Земли // Доклады Академии Наук. – 2014. – 454. – С. 84.

Томиленко А.А., Бульбак Т.А., Похиленко Л.Н., Кузьмин Д.В., Соболев Н.В. Особенности состава летучих компонентов в пикроильменитах из разновозрастных кимберлитов Якутской провинции (по данным газовой хромато-масс-спектроскопии) // Доклады Академии Наук. -2016.-469.- С. 82-85.

Томиленко А.А., Кузьмин Д.В., Бульбак Т.А., Тимина Т.Ю.., Соболев Н.В. Состав первичных флюидных и расплавных включений в регенерированных оливинах из гипабиссальных кимберлитов трубки Малокуонапская, Якутия // Доклады Академии Наук. – 2015. – 465. – С. 213-217.

*Томиленко, А.А., Ковязин, С.В., Похиленко, Л.Н., Соболев, Н.В.* Первичные углеводородные включения в гранате алмазоносного эклогита из кимберлитовой трубки Удачная, Якутия // Доклады Академии Наук. – 2009. – **426**. – С. 533-536.

*Чекалюк*, Э.Б. Нефть верхней мантии Земли // Наукова думка, Киев. 1967. – С. 256.

*Шарапов, В.Н., Ионе, К.Г., Мазуров, М.П, Мысов, В.М., Перепечко, Ю.В.* Геокатализ и эволюция мантийно-коровых магматогенных флюидных систем // Академическое издательство" Гео", Новосибирск. 2007. – С. 192.

*Шацкий А.Ф.* Условия образования карбонатов и механизм миграции карбонатных расплавов в мантии Земли: диссертация на соискание степени доктора геолого—минералогических наук: 25.00.05. Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН – Новосибирск, 2014. – С. 359.

Abrahams, S., Robertson, J.M., White, J. The crystal and molecular structure of naphthalene. I. X-ray measurements // Acta Crystallographica. -1949. -2 - P. 233-238.

*Acke, B., Van den Ancker, M.E.* A survey for nanodiamond features in the 3 micron spectra of Herbig Ae/Be stars // Astronomy & Astrophysics. – 2006. – **457** – P. 171-181.

Acke, B., van den Ancker, M.E. ISO spectroscopy of disks around Herbig Ae/Be stars // Astronomy & Astrophysics. – 2004. – **426** – P. 151-170.

Akella, J., Kennedy, G.C. Melting of three organic compounds at high pressures // The Journal of Chemical Physics. -1970. -52 - P.970.

*Akella, J., Kennedy, G.C.* Phase diagram of benzene to 35 kbar // The Journal of Chemical Physics. – 1971. – 55 – P. 793-796.

Allain, T., Leach, S., Sedlmayr, E. Photodestruction of PAHs in the interstellar medium. I. Photodissociation rates for the loss of an acetylenic group // Astronomy and Astrophysics. -1996. -305 - P.602.

*Alt, H., Kalus, J.* X–ray powder diffraction investigation of naphthalene up to 0.5 GPa // Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. – 1982. – **38** – P. 2595-2600.

Anders, E. Pre-biotic organic matter from comets and asteroids // Nature. -1989. -342 - P. 255-257.

Asphaug, E., Jutzi, M., Movshovitz, N. Chondrule formation during planetesimal accretion // Earth and Planetary Science Letters. – 2011. – **308** – P. 369-379.

*Becker, L., Glavin, D.P., Bada, J.L.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Antarctic Martian meteorites, carbonaceous chondrites, and polar ice // In Optical Science / Engineering and Instrumentation'97. International Society for Optics and Photonics. – 1997. – P. 36-50.

Belonoshko, A.B., Saxena, S.K. A unified equation of state for fluids of C-H-O-N-S-Ar composition and their mixtures up to very high-temperatures and pressures // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1992. – 56 – P. 3611-3626.

Benedetti, L.R., Nguyen, J.H., Caldwell, W.A. et al. Dissociation of CH<sub>4</sub> at high pressures and temperatures: diamond formation in giant planet interiors? // Science. – 1999. – **286** – P. 100-102.

Bettens, R., Herbst, E. The abundance of very large hydrocarbons and carbon clusters in the diffuse interstellar medium // The Astrophysical Journal. – 1996. – 468 – P. 686.

*Block, S., Weir, C., Piermarini, G.* Polymorphism in benzene, naphthalene, and anthracene at high pressure // Science. – 1970. – **169** – P. 586-587.

Bose, K., Ganguly, J. Quartz-coesite transition revisited: Reversed experimental determination at  $500-1200^{\circ}$ C and retrieved thermochemical properties // American Mineralogist. -1995. -80 - P. 231-231.

Bouška, V., Císařová, I., Skala, R., Dvořák, Z., Zelinka, J., Žák, K. Hartite from Bílina //American Mineralogist. – 1998. – **83**. – P. 1340-1346.

*Brock, C.P., Dunitz, J.D.* Temperature dependence of thermal motion in crystalline naphthalene // Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. – 1982. – **38** – P. 2218-2228.

Cernicharo, J., Heras, A.M., Tielens, A. et al. Infrared space observatory's discovery of  $C_4H_2$ ,  $C_6H_2$ , and benzene in CRL 618 // The Astrophysical Journal Letters.  $-2001.-546-P.\ L123.$ 

Chanyshev, A.D., Litasov, K.D., Shatskiy, A.F. et al. Oligomerization and carbonization of polycyclic aromatic hydrocarbons at high pressure and temperature // Carbon. – 2015a. – 84 – P. 225-235.

*Chanyshev, A.D., Litasov, K.D., Shatskiy, A.F., Ohtani, E. In situ* X–ray diffraction study of polycyclic aromatic hydrocarbons at pressures of 7-15 GPa: Implication to deep-seated fluids in the Earth and planetary environments // Chemical Geology. – 2015b. – **405** – P. 39-47.

Chyba, C., Sagan, C. Endogenous production, exogenous delivery and impact-shock synthesis of organic molecules: an inventory for the origins of life // Nature -1992. -355 - P. 125-132.

*Chyba, C.F., Thomas, P.J., Brookshaw, L., Sagan, C.* Cometary delivery of organic molecules to the early Earth // Science. – 1990. – **249** – P. 366-373.

Ciabini, L., Gorelli, F.A., Santoro, M. et al. High-pressure and high-temperature equation of state and phase diagram of solid benzene // Physical Review B. – 2005. – 72 – P. 094108.

Ciabini, L., Santoro, M., Gorelli, F.A. et al. Triggering dynamics of the high-pressure benzene amorphization // Nature materials. -2006. -6 - P. 39-43.

Contag, B. Die polymorphic von benzo[a]pyren // Naturwissenschaften. – 1978. – **65** – P. 108-109.

*d'Hendecourt, L., Ehrenfreund, P.* Spectroscopic properties of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and astrophysical implications // Advances in Space Research. – 1997. – **19** – P. 1023-1032.

Dasgupta, R., Mallik, A., Tsuno, K. et al. Carbon-dioxide-rich silicate melt in the Earth's upper mantle // Nature. – 2013. – 493 – P. 211-215.

*Datchi, F., Dewaele, A., Loubeyre, P. et al.* Optical pressure sensors for high-pressure-high-temperature studies in a diamond anvil cell // High Pressure Research. – 2007. – 27 – P. 447-463.

Davydov, V.A., Rakhmanina, A.V., Agafonov, V. et al. Conversion of polycyclic aromatic hydrocarbons to graphite and diamond at high pressures // Carbon. – 2004. – 42 – P. 261-269.

Decker, D., Bassett, W., Merrill, L., Hall, H., Barnett, J. Decker D.L. High-pressure calibration: a critical review //Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1972. – 1 — P. 773-836.

*Dickinson, W.R.* Subduction and oil migration // Geology. -1974. - 2 - P.421-424.

Doucet, C., Habart, E., Pantin, E. et al. HD 97048: a closer look at the disk // Astronomy & Astrophysics. – 2007. – 470 – P. 625-631.

*Echigo, T., Kimata, M.*. Crystal chemistry and genesis of organic minerals: A review of oxalate and polycyclic aromatic hydrocarbon minerals // The Canadian Mineralogist. -2010 - 48 - P. 1329-1358.

*Echigo, T., Kimata, M., Maruoka, T.* Crystal-chemical and carbon-isotopic characteristics of karpatite ( $C_{24}H_{12}$ ) from the Picacho Peak Area, San Benito County, California: Evidences for the hydrothermal formation // American Mineralogist. – 2007. – 92 – P. 1262-1269.

*Echigo, T., Kimata, M., Maruoka, T., Shimizu, M., Nishida, N.* The crystal structure, origin, and formation of idrialite ( $C_{22}H_{14}$ ): Inferences from the microbeam and bulk analyses // American Mineralogist. -2009. -94 - P. 1325-1332.

Ehrenfreund, P., Charnley, S.B. Organic molecules in the interstellar medium, comets, and meteorites: A voyage from dark clouds to the early Earth // Annual Review of Astronomy and Astrophysics. -2000. -38 - P.427-483.

Ekimov, E.A., Kudryavtsev, O.S., Khomich, A.A., Lebedev, O.I., Dolenko, T.A., Vlasov, I.I. High-pressure synthesis of boron-doped ultrasmall diamonds from an organic compound //Advanced Materials. – 2015. – 27. – P. 5518-5522.

Fabbiani, F.P., Allan, D.R., David, W.I. et al. High—pressure recrystallisation - a route to new polymorphs and solvates // CrystEngComm. – 2004. – 6 – P. 505-511.

Fabbiani, F.P., Allan, D.R., Parsons, S., Pulham, C.R. Exploration of the high-pressure behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons: naphthalene, phenanthrene and pyrene // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. – 2006. – **62** – P. 826-842.

Fawcett, J., Trotter, J. The crystal and molecular structure of coronene // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1966. – 289 – P. 366-376.

Ferrari, A., Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Physical review B. -2000. -61 - P. 14095.

Ferrari, A., Robertson, J. Origin of the 1150 cm<sup>-1</sup> Raman mode in nanocrystalline diamond // Physical Review B. -2001. -63 - P. 121405.

Fischer, F., Tropsch, H., Dilthey, P. The reduction of carbon monoxide to methane in the presence of various metals // Brennstoff-chemie. -1925. -6 - P. 265-71.

Fitzgibbons, T.C., Guthrie, M., Xu, E.-s. et al. Benzene-derived carbon nanothreads // Nature materials. -2015. -14 - P.43-47.

Fonfría, J.P., Cernicharo, J., Richter, M.J., Lacy, J.H. A detailed analysis of the dust formation zone of IRC+ 10216 derived from mid-infrared bands of  $C_2H_2$  and HCN // The Astrophysical Journal. -2008.-673-P.445.

Foresti, E., Riva Di Sanseverino, L. X-ray crystal and molecular structure of an organic mineral: simonellite, C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>: 1,1-dimethyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthrene // Atti Della Accademia Nazionale Dei Lincei Rendiconti-Classe Di Scienze Fisiche-Matematiche and Naturali. – 1969. – 47. – P. 41.

Franzini, L., Pasero, M., Perchiazzi, N. Re-discovery and re-definition of dinite,  $C_{20}H_{36}$ , a forgotten organic mineral from Garfagnana, northern Tuscany, Italy //European journal of mineralogy. – 1991. – 3. – P. 855-862.

Frenklach, M., Carmer, C., Feigelson, E. Silicon carbide and the origin of interstellar carbon grains // Nature. – 1989 – 339 – P. 196-198.

Frost, D.J., McCammon, C.A. The redox state of Earth's mantle // Annual Review of Earth and Planetary Sciences. – 2008. – 36 – P. 389-420.

*Fujimoto, C., Shinozaki, A., Mimura, K. et al.* Pressure-induced oligomerization of alanine at 25° C // Chemical Communications. – 2015. – **51** – P. 13358-13361.

Goto, M., Henning, T., Kouchi, A. et al. Spatially resolved 3  $\mu$ m spectroscopy of Elias 1: Origin of diamonds in protoplanetary disks // The Astrophysical Journal. – 2009. – **693** – P. 610.

Green, D., Ringwood, A. The stability fields of aluminous pyroxene peridotite and garnet peridotite and their relevance in upper mantle structure // Earth and Planetary Science Letters. -1968. -3 - P. 151-160.

*Gudmundsson, G., Wood, B.* Experimental tests of garnet peridotite oxygen barometry // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1995. – 119 – P. 56-67.

*Habart, E., Natta, A., Krügel, E.* PAHs in circumstellar disks around Herbig Ae/Be stars // Astronomy & Astrophysics. – 2004. – **427** – P. 179-192.

Habart, E., Natta, A., Testi, L., Carbillet, M. Spatially resolved PAH emission in the inner disks of Herbig Ae/Be stars // Astronomy & Astrophysics. – 2006. – 449 – P. 1067-1075.

Hammersley, A., Svensson, S., Hanfland, M., Fitch, A., Hausermann, D. Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan // International Journal of High Pressure Research. – 1996. – 14 – P. 235-248.

Hudgins, D.M., Bauschlicher Jr, C.W., Allamandola, L. Variations in the peak position of the 6.2 μm interstellar emission feature: A tracer of N in the interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon population // The Astrophysical Journal. – 2005. – **632** – P. 316.

*Hunn, J., Withrow, S., White, C., Hembree Jr, D.* Raman scattering from MeV-ion implanted diamond // Physical Review B. – 1995. – **52** – P. 8106.

Hüttinger, K., Rosenblatt, U. Pressure effects on the yield and on the microstructure formation in the pyrolysis of coal tar and petroleum pitches // Carbon. -1977. -15 - P. 69-74.

*Inagaki, M., Kuroda, K., Sakai, M.* Pressure carbonization of polyethylene-polyvinylchloride mixtures // Carbon. – 1983. – **21** – P. 231-235.

Ito, E. Theory and practice-multianvil cells and high-pressure experimental methods // Treatise on geophysics. -2007. -2 - P. 197-230.

*Jacobsen, S.D., Smyth, J.R.* Effect of water on the sound velocities of ringwoodite in the transition zone // In: Jacobsen, S.D., van der Lee, S. (Eds.), Earth Deep Water Cycle / American Geophysical Union Geophysical Monograph, Washington DC. – 2006. – P. 131-145.

Jakobsson, S., Oskarsson, N. The system CO in equilibrium with graphite at high pressure and temperature: An experimental study // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1994. – 58 – P. 9-17.

*Jehlička, J., Beny, C.* First and second order Raman spectra of natural highly carbonified organic compounds from metamorphic rocks // Journal of Molecular Structure. – 1999. – **480** – P. 541-545.

*Jennings, E., Montgomery, W., Lerch, P.* Stability of coronene at high temperature and pressure // The Journal of Physical Chemistry B. – 2010. – **114** – P. 15753-15758.

*Joblin, C., Tielens, A.G.G.M.* PAHs and the Universe: A Symposium to Celebrate the 25th Anniversary of the PAH Hypothesis // EAS publications series. – 2011. – **46**.

Johns, I., McElhill, E., Smith, J. Thermal stability of some organic compounds // Journal of Chemical and Engineering Data. -1962. -7 - P. 277-281.

*Jones, A.P., Genge, M., Carmody, L.* Carbonate melts and carbonatites // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. – 2013. – **75** – P. 289–322.

Jones, W., Ramdas, S., Thomas, J.M. Novel approach to the determination of the crystal structures of organic molecular crystals: Low temperature form of pyrene // Chemical Physics Letters. -1978. -54 - P.490-493.

*Jung, H., Karato, S.-i.* Water-induced fabric transitions in olivine // Science. – 2001. – **293** – P. 1460-1463.

*Jura, M., Kroto, H.* Dust around AFGL 2688, molecular shielding, and the production of carbon chain molecules // The Astrophysical Journal. – 1990. – **351** – P. 222-229.

*Karas, M., Bachmann, D., Bahr, U.e., Hillenkamp, F.* Matrix–assisted ultraviolet laser desorption of non–volatile compounds // International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes. – 1987. – **78** – P. 53-68.

*Katsura, T., Funakoshi, K., Kubo, A. et al.* A large-volume high-pressure and high-temperature apparatus for *in situ* X-ray observation, *'SPEED-Mk. II'* // Physics of the Earth and Planetary Interiors. – 2004. – **143** – P. 497-506.

*Kelley, K.A., Cottrell, E.* Water and the oxidation state of subduction zone magmas // Science. –2009. – **325** – P. 605–607.

*Kennedy, C.S., Kennedy, G.C.* The equilibrium boundary between graphite and diamond // Journal of Geophysical Research. – 1976. – **81** – P. 2467-2470.

*Kenney, J., Kutcherov, V.A., Bendeliani, N.A., Alekseev, V.A.* The evolution of multicomponent systems at high pressures: VI. The thermodynamic stability of the hydrogen-carbon system: The genesis of hydrocarbons and the origin of petroleum // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2002. – **99** – P. 10976-10981.

*Khodakov, A.Y., Chu, W., Fongarland, P.* Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels // Chemical Reviews. –2007. – **107** – P. 1692-1744.

*Kinney, C., DelBel, E.* Pyrolytic behavior of unsubstituted aromatic hydrocarbons // Industrial & Engineering Chemistry. – 1954. – **46** – P. 548-556.

*Kiseeva, E.S., Litasov, K.D., Yaxley, G.M., Ohtani, E., Kamenetsky, V.S.* Melting and phase relations of carbonated eclogite at 9–21 GPa and the petrogenesis of alkali-rich melts in the deep mantle // Journal of Petrology. – 2013. – **54** – P. 1555-1583.

*Kolesnikov, A., Kutcherov, V.G., Goncharov, A.F.* Methane-derived hydrocarbons produced under upper–mantle conditions // Nature Geoscience. – 2009. – **2** – P. 566-570.

Krishnamurthy, R., Epstein, S., Cronin, J.R., Pizzarello, S., Yuen, G.U. Isotopic and molecular analyses of hydrocarbons and monocarboxylic acids of the Murchison meteorite // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1992. – 56 – P. 4045-4058.

Kuzmany, H., Pfeiffer, R., Salk, N., Günther, B. The mystery of the 1140 cm<sup>-1</sup> Raman line in nanocrystalline diamond films // Carbon. – 2004. – **42** – P. 911-917.

*Lide, D. and Haynes, W.* CRC handbook of chemistry and physics: a readyreference book of chemical and physical data // CRC Press, Boca Raton, Florida – 2009.

*Likhacheva, A.Y., Rashchenko, S.V., Chanyshev, A.D. et al.* Thermal equation of state of solid naphthalene to 13 GPa and 773 K: *In situ* X-ray diffraction study and first principles calculations // The Journal of chemical physics. – 2014. – **140** – P. 164508.

Litasov, K.D., Ohtani, E. The solidus of carbonated eclogite in the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> to 32 GPa and carbonatite liquid in the deep mantle // Earth and Planetary Science Letters. -2010. -295 - P. 115-126.

Lobanov, S.S., Chen, P.N., Chen, X.J. et al. Carbon precipitation from heavy hydrocarbon fluid in deep planetary interiors // Nature communications. – 2013. – 4 – P 1-7.

Manning, C.E. Geochemistry: A piece of the deep carbon puzzle // Nature Geoscience. -2014. - 7 - P. 333-334.

*Mace, H.A., Peterson, R.C.* The crystal structure of fichtelite, a naturally occurring hydrocarbon // The Canadian Mineralogist. -1995. -33. -P. 7-11.

Marsh, H., Dachille, F., Melvin, J., Walker, P. The carbonisation of anthracene and biphenyl under pressures of 300 MNm (3 kbar) // Carbon. -1971. -9 - P. 159-177.

*Marsh*, *H.*, *Foster*, *J.M.*, *Hermon*, *G.*, *Iley*, *M.* Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. Part 2. Co-carbonization of aromatic and organic dye compounds, and influence of inerts // Fuel. – 1973a. – **52** – P. 234-242.

*Marsh, H., Foster, J.M., Hermon, G., Iley, M., Melvin, J.N.* Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. Part 3. Co-carbonization of aromatic and heterocyclic compounds containing oxygen, nitrogen and sulphur // Fuel. – 1973b. – **52** – P. 243-252.

*Marzari, F., Thébault, P., Scholl, H.* Planetesimal evolution in circumbinary gaseous disks: a hybrid model // The Astrophysical Journal. – 2008. – **681** – P. 1599.

*Marzec, A.* Intermolecular interactions of aromatic hydrocarbons in carbonaceous materials: A molecular and quantum mechanics // Carbon. -2000. -38 - P. 1863-1871.

*Mathieson, A., Robertson, J.M., Sinclair, V.* The crystal and molecular structure of anthracene. I. X-ray measurements // Acta Crystallographica. -1950. -3 - P. 245-250.

*Meeus, G., Waters, L., Bouwman, J. et al.* ISO spectroscopy of circumstellar dust in 14 Herbig Ae/Be systems: Towards an understanding of dust processing // Astronomy & Astrophysics. – 2001. – **365** – P. 476-490.

*Mei, S., Kohlstedt, D.L.* Influence of water on plastic deformation of olivine aggregates 1. Diffusion creep regime // Journal of Geophysical Research–Solid Earth. – 2000. – **105** – P. 21457-21469.

*Melton, C.E., Giardini, A.* Composition and significance of gas released from natural diamonds from Africa and Brazil // American Mineralogist. – 1974. – **59** – P. 775-782.

*Merino, P., Švec, M., Martinez, J. et al.* Graphene etching on SiC grains as a path to interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons formation // Nature Communications. -2014. -5 - P. 1-9.

*Meyers, M.A.* Dynamic behavior of materials // John Wiley & Sons. – 1994. – P. 668.

*Miller, J.H., Mallard, W.G., Smyth, K.C.* Intermolecular potential calculations for polycyclic aromatic hydrocarbons // The Journal of Physical Chemistry. – 1984. – **88** – P. 4963-4970.

*Mimura, K., Toyama, S.* Behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons at impact shock: Its implication for survival of organic materials delivered to the early Earth // Geochimica et Cosmochimica Acta. -2005. -69 – P. 201-209.

*Mimura, K., Toyama, S., Sugitani, K.* Shock–induced dehydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons with or without serpentine: Implications for planetary accretion // Earth and Planetary Science Letters. – 2005. – **232** – P. 143-156.

*Miyashiro*, *A*. Evolution of metamorphic belts // Journal of Petrology. – 1961. – **2** – P. 277-311.

*Mochida, I., Matsuoka, H., Fujitsu, H., Korai, Y., Takeshita, K.* Carbonization properties of partially hydrogenated aromatic compounds-I: Carbonization of partially hydrogenated pyrene prepared by Birch reduction // Carbon. –1981. – **19** – P. 213-216.

Mugnai, M., Cardini, G., Schettino, V. Charge separation and polymerization of hydrocarbons at an ultrahigh pressure // Physical Review B. -2004a. -70 - P. 020101.

*Mugnai, M., Cardini, G., Schettino, V.* High pressure reactivity of propene by first principles molecular dynamics calculations // The Journal of Chemical Physics. – 2004b. – **120** – P. 5327-5333.

Nasdala L., Pekov I.V. Ravatite,  $C_{14}H_{10}$ , a new organic mineral species from Ravat, Tadzhikistan // European Journal of Mineralogy. – 1993. – 5. – P. 699-705.

Nemanich, R., Glass, J., Lucovsky, G., Shroder, R. Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamondlike thin films // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 1988. – 6 – P. 1783-1787.

Ni, H., Keppler, H. Carbon in silicate melts // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. -2013. -75 - P.251-87.

O'Neill, H.S.C. Mo-MoO<sub>2</sub> (MOM) oxygen buffer and the free energy of formation of MoO<sub>2</sub> // American Mineralogist. -1986. -71 - P. 1007-1010.

O'Neill, H.S.C., Pownceby, M.I. Thermodynamic data from redox reactions at high temperatures. I. An experimental and theoretical assessment of the electrochemical method using stabilized zirconia electrolytes, with revised values for the Fe-FeO, Co-CoO, Ni-NiO and Cu-Cu<sub>2</sub>O oxygen buffers, and new data for the W-WO<sub>2</sub> buffer // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1993. – 114 – P. 296-314.

O'Neill, H.S.C., Wall, V. The olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer, the nickel precipitation curve, and the oxygen fugacity of the Earth's upper mantle // Journal of Petrology. -1987. -28 - P. 1169-1191.

*Oehzelt, M., Aichholzer, A., Resel, R. et al.* Crystal structure of oligoacenes under high pressure // Physical Review B. – 2006. – **74** – P. 104103.

*Oehzelt, M., Heimel, G., Resel, R. et al.* High pressure X-ray study on anthracene // The Journal of Chemical Physics. – 2003. – **119** – P. 1078-1084.

*Ohara, S., Kakegawa, T., Nakazawa, H.* Pressure effects on the abiotic polymerization of glycine // Origins of Life and Evolution of Biospheres. – 2007. – **37** – P. 215-223.

*Oro, J., Gibert, J., Lichtenstein, H., Wikstrom, S., Flory, D.* Amino–acids, aliphatic and aromatic hydrocarbons in the Murchison meteorite //.Nature – 1971. –**230** – P. 105-106.

*Parkinson, I.J., Arculus, R.J.* The redox state of subduction zones: insights from arc-peridotites // Chemical Geology. – 1999. – **160** – P. 409-423.

Peters, E., Armington, A.F., Rubin, B. Lattice constants of ultrapure phenanthrene // Journal of Applied Physics. -1966. -37 - P. 226.

*Pilleri, P., Montillaud, J., Berné, O., Joblin, C.* Evaporating very small grains as tracers of the UV radiation field in photo–dissociation regions // Astronomy & Astrophysics. – 2012. – **542** – P. A69.

*Potter, J., Rankin, A.H., Treloar, P.J.* Abiogenic Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons in alkaline igneous rocks; fluid inclusion, textural and isotopic evidence from the Lovozero complex, NW Russia // Lithos. – 2004. – **75** – P. 311-330.

*Pownceby, M.I., O'Neill, H.S.C.* Thermodynamic data from redox reactions at high temperatures. III. Activity–composition relations in Ni-Pd alloys from EMF measurements at 850–1250 K, and calibration of the NiO + Ni-Pd assemblage as a redox sensor // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1994. – 116 – P. 327-339.

*Prawer, S., Nugent, K., Jamieson, D.* The Raman spectrum of amorphous diamond // Diamond and Related Materials. – 1998. – 7 – P. 106-110.

*Puget, J., Leger, A.* A new component of the interstellar matter: small grains and large aromatic molecules // Annual Review of Astronomy and Astrophysics. – 1989. – 27 – P. 161-198.

Rapacioli, M., Calvo, F., Spiegelman, F., Joblin, C., Wales, D. Stacked clusters of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules // The Journal of Physical Chemistry A. – 2005. – **109** – P. 2487-2497.

*Rashchenko*, *S.V.*, *Kurnosov*, *A.*, *Dubrovinsky*, *L.*, *Litasov*, *K.D.* Revised calibration of the Sm:SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> pressure sensor using the Sm-doped yttrium-aluminum garnet primary pressure scale // Journal of Applied Physics. – 2015. – **117**. – P. 145902.

*Ree, F.H.* Systematics of high-pressure and high-temperature behavior of hydrocarbons // The Journal of Chemical Physics. -1979. -70 - P.974-983.

*Reich, S., Thomsen, C.* Raman spectroscopy of graphite // Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2004. – **362** – P. 2271-2288.

*Robertson, J.M., White, J.* The crystal structure of pyrene – a quantitative X-ray investigation // Journal of the Chemical Society. -1947. -43 - P.358.

*Robertson, J.M., White, J.* The crystal structure of coronene – a quantitative X-ray investigation // Journal of the Chemical Society. -1945. - 164 - P.607.

*Robie, R.A., Hemingway, B.S.* Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10<sup>5</sup> Pascals) pressure and at higher temperatures // US Geological Survey Bulletin – 1995. – **2131** – P. 461-461.

Ross, N.L., Akaogi, M., Navrotsky, A., Susaki, J.i., McMillan, P. Phase transitions among the CaGeO<sub>3</sub> polymorphs (wollastonite, garnet, and perovskite structures): Studies by high-pressure synthesis, high-temperature calorimetry, and vibrational spectroscopy and calculation // Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978-2012). – 1986. – 91 – P. 4685-4696.

*Rost, R.* The minerals in the burning shafts at Kladno // Rozpravy Ceská Ákademie). – 1937. – 47 – P. 1-19.

*Salvi, S., Williams–Jones, A.E.* Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons during sub-solidus alteration of the Strange Lake peralkaline granite, Quebec/Labrador, Canada // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1997. – **61** – P. 83-99.

Sawada, Y., Sampei, Y., Hada, O., Taguchi, S. Thermal degradation and polymerization of carbonaceous materials in a metapelite-granitoid magma system in the Ryoke metamorphic belt, SW Japan // Journal of Asian Earth Sciences. – 2008. – 33 – P. 91–105.

Scaroni, A., Jenkins, R., Walker, P. Carbonization of anthracene in a batch reactor // Carbon. – 1991. – 29 – P. 969-980.

Scott, H.P., Hemley, R.J., Mao, H.–k. et al. Generation of methane in the Earth's mantle: *in situ* high pressure–temperature measurements of carbonate reduction // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2004. – **101** – P. 14023-14026.

Sharma, A., Cody, G.D., Hemley, R.J. In situ diamond-anvil cell observations of methanogenesis at high pressures and temperatures // Energy & Fuels. -2009. -23 - P. 5571-5579.

*Shatskiy, A., Katsura, T., Litasov, K. et al.* High pressure generation using scaled-up Kawai-cell // Physics of the Earth and Planetary Interiors. – 2011. – **189** – P. 92-08.

*Shinozaki, A., Mimura, K., Kagi, H. et al.* Pressure-induced oligomerization of benzene at room temperature as a precursory reaction of amorphization // The Journal of Chemical Physics. – 2014. – **141** – P. 084306.

*Shirey, S.B., Cartigny, P., Frost, D.J. et al.* Diamonds and the geology of mantle carbon // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. – 2013. – **75** – P. 355-421.

Shroder, R., Nemanich, R., Glass, J. Analysis of the composite structures in diamond thin films by Raman spectroscopy // Physical Review B. -1990. -41 - P.3738.

Simoneit, B.R.T. Alteration and migration process of organic matter in hydrothermal systems and implications for metallogenesis // Organic Matter and Mineralisation: Thermal Alteration, Hydrocarbon Generation and Role in Metallogenesis / Springer Netherlands. — 2000. — P. 13-37.

Sokol, A.G., Pal'Yanov, Y.N., Pal'Yanova, G.A., Khokhryakov, A.F., Borzdov, Y.M. Diamond and graphite crystallization from C–O–H fluids under high pressure and high temperature conditions // Diamond and Related Materials. – 2001. – **10** – P. 2131-2136.

Sokolova T.S., Dorogokupets P.I., Dymshits A.M., Danilov, B.S., Litasov K.D. Microsoft excel spreadsheets for calculation of PVT relations and thermodynamic properties from equations of state of MgO, diamond and nine metals as pressure markers in high-pressure and high-temperature experiments // Computers and Geosciences. – 2016. – 94– P. 162-169.

Solin, S., Ramdas, A. Raman spectrum of diamond // Physical Review B. –1970. – **1** – P. 1687.

Spanu, L., Donadio, D., Hohl, D., Schwegler, E., Galli, G. Stability of hydrocarbons at deep Earth pressures and temperatures // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2011. – **108** – P. 6843-6846.

Strunz, H. Fichtelit, dimethyl-isopropyl-perhydro-phenanthren // Naturwiss. – 1962. – 49 – P. 9-10.

*Strunz, H., Contag, B.* Evenkite, flagstaffite, idrialite, and refikite // Neues Jahrbuch für Mineralogie – Monatshefte. – 1965. – P. 19-25.

Sugahara, H., Mimura, K. Glycine oligomerization up to triglycine by shock experiments simulating comet impacts // Geochemical Journal. – 2014. – 48 – P. 51-62.

Susaki, J., Akaogi, M., Akimoto, S., Shimomura, O. Garnet-perovskite transformation in CaGeO<sub>3</sub>: In situ X-ray measurements using synchrotron radiation // Geophysical Research Letters. – 1985. – 12 – P. 729-732.

Sverjensky, D.A., Stagno, V., Huang, F. Important role for organic carbon in subduction-zone fluids in the deep carbon cycle // Nature Geoscience. -2014. - 7 - P. 909-913.

*Talyzin, A., Luzan, S., Leifer, K. et al.* Coronene fusion by heat treatment: road to nanographenes // The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – **115** – P. 13207-13214.

*Tielens, A.G.* Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon molecules\* // Annual Review of Astronomy and Astrophysics – 2008. – **46** – P. 289-337.

*Totton, T.S., Misquitta, A.J., Kraft, M.* A quantitative study of the clustering of polycyclic aromatic hydrocarbons at high temperatures // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2012. – **14** – P. 4081-4094.

*Tuinstra, F., Koenig, J.L.* Raman spectrum of graphite // The Journal of Chemical Physics. – 2003. – **53** – P. 1126-1130.

Tyburczy, J.A., Frisch, B., Ahrens, T.J. Shock-induced volatile loss from a carbonaceous chondrite: implications for planetary accretion // Earth and Planetary Science Letters. -1986. -80 - P. 201-207.

*Vannice, M.* The catalytic synthesis of hydrocarbons from carbon monoxide and hydrogen // Catalysis Reviews: Science and Engineering. – 1976. – **14** – P. 153-191.

*Vidano, R., Fischbach, D., Willis, L., Loehr, T.* Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites // Solid State Communications. – 1981. – **39** – P. 341-344.

*Vinet, P., Ferrante, J., Rose, J., Smith, J.* Compressibility of solids // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 1987. – **92** – P. 9319-9325.

*Virojanadara, C., Yakimova, R., Zakharov, A., Johansson, L.* Large homogeneous mono-/bi- layer graphene on 6H-SiC (0001) and buffer layer elimination // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2010. – **43** – P. 374010.

*Wang, D., Mookherjee, M., Xu, Y., Karato, S.*. The effect of water on the electrical conductivity of olivine // Nature. -2006. -443 – P. 977-980.

*Warnes, R.* Shock wave compression of three polynuclear aromatic compounds // The Journal of Chemical Physics. -1970. -53 - P. 1088-1094.

Wender, I. Reactions of synthesis gas // Fuel Processing Technology. – 1996. – 48 – P. 189-297.

Wentorf Jr R.H. The behavior of some carbonaceous materials at very high pressures and high temperatures //The Journal of Physical Chemistry. -1965. -69. -P. 3063-3069.

Whang, P., Dachille, F., Walker Jr, P. Pressure effects on the initial carbonization reactions of anthracene // High Temperatures-High Pressures. -1974. -6 - P. 127-36.

Woodland, A., O'Neill, H.S.C. Synthesis and stability of  $Fe^{2+}_{3}Fe^{3+}_{2}Si_{3}O_{12}$  garnet and phase relations with  $Fe_{3}Al_{2}Si_{3}O_{12}$ - $Fe^{2+}_{3}Fe^{3+}_{2}Si_{3}O_{12}$  solutions // The American Mineralogist. – 1993. – **78** – P. 1002-1015.

*Yagi, T., Akaogi, M., Shimomura, O., Suzuki, T., Akimoto, S.I. In situ* observation of the olivine–spinel phase transformation in Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> using synchrotron radiation // Journal of Geophysical Research. – 1987. – **92** – P. 6207-6213.

*Yarbrough, W.A., Messier, R.* Current issues and problems in the chemical vapor deposition of diamond // Science. – 1990. – **247** – P. 688-696.

*Yoshino, T., Walter, M.J., Katsura, T.* Core formation in planetesimals triggered by permeable flow // Nature. –2003. – **422** – P. 154-157.

*Žáček V.* Zonal association of secondary minerals from burning dumps of coal mines near Kladno, Central Bohemia, Czechoslovakia //Acta Universitatis Carolinae, Geologica. – 1989. – 3. – P. 315-341.

Zerr, A., Serghiou, G., Boehler, R., Ross, M. Decomposition of alkanes at high pressures and temperatures // High Pressure Research. -2006. -26 – P. 23-32.

*Zhang, C., Duan, Z.* A model for C-O-H fluid in the Earth's mantle // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2009. – **73** – P. 2089-2102.

Zhao, X.M., Zhang, J., Berlie, A. et al. Phase transformations and vibrational properties of coronene under pressure // The Journal of Chemical Physics. – 2013. – 139 – P. 144308.