

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 552.1:549.08

СЖИМАЕМОСТЬ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И АМОРФИЗАЦИЯ КОРОНЕНА ПРИ ДАВЛЕНИИ ДО 6 ГПА

А. Д. Чанышев^{1,2}, А. Ю. Лихачёва^{1,3}, П. Н. Гаврюшкин^{1,2},
К. Д. Литасов^{1,2}¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: chanyshev_90@mail.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия³Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия

Статья поступила 21 марта 2015 г.

Работа посвящена экспериментальному изучению коронена $C_{24}H_{12}$ при высоких давлениях и комнатной температуре в ячейке с алмазными наковальнями с использованием синхротронного излучения *in situ*. При 0,9 ГПа обнаружена высокобарическая фаза коронена с пространственной группой $P2/m$, определены параметры ее сжимаемости до 4 ГПа: $K_0 = 10,8(3)$ ГПа, $K'_0 = 7$. При 5,9 ГПа наблюдается частичная аморфизация коронена. При декомпрессии ячейки до атмосферного давления высокобарическая фаза сохранилась, что также может быть связано с ее частичной аморфизацией.

DOI: 10.15372/JSC20160726

Ключевые слова: дифрактометрия при высоких давлениях, ячейка с алмазными наковальнями, коронен, сжимаемость.

Коронен $C_{24}H_{12}$ — полициклический ароматический углеводород (ПАУ), состоящий из шести поликонденсированных бензольных колец и представляющий при комнатной температуре желтые полупрозрачные кристаллы игольчатого габитуса [1]. Исследование стабильности углеводородных соединений, в частности ПАУ, при высоких давлениях связано с их присутствием в природных объектах глубинного происхождения (включения в алмазах [2]) и необходимостью моделирования состава восстановленного C—O—H флюида, принципиального для процессов плавления мантийного вещества. При 298 К и атмосферном давлении коронен имеет пространственную группу $P2_1/a$ и параметры решетки $a = 16,094(9)$, $b = 4,690(3)$, $c = 10,049(8)$ Å, $\beta = 110,792(2)^\circ$, $Z = 2$ [3]. В экспериментах при атмосферном давлении установлены фазовые переходы при 140—180 и 50 К [4, 5].

Известно два высокобарических фазовых перехода в коронене в области 1,5 и 12,2 ГПа, определенных методами рентгеновской дифрактометрии и ИК и КР спектроскопии [6]. Для фаз высокого давления предложены следующие пространственные группы: $P2_1/a$ для фазы I ($P \geq 1,5$ ГПа), $P2/m$ для фазы II ($1,5 \leq P \leq 12,2$ ГПа) и $Pm\bar{m}m$ для фазы III ($P \geq 12,2$ ГПа) [7]. Скачкообразное изменение параметров решетки фазы II при ~6 ГПа свидетельствует об искажении или реорганизации структуры [7]. Для фазы II определен модуль объемного сжатия $K_0 = 6,8(5)$ ГПа и его производная по давлению $K'_0 = 4$ [7]. Аморфизация коронена определена при 17,1 ГПа по исчезновению дифракционных пиков, за исключением одного [7].

В данной работе была поставлена задача уточнить результаты предыдущих работ, определить параметры аморфизации коронена при высоком давлении и комнатной температуре, а также рассчитать параметры сжимаемости высокобарической фазы коронена II.

Экспериментальная часть. В качестве исходного материала использовали кристаллический коронен с чистотой 99,9 % (Alfa-Aesar, Wako). Образец помещали в ячейку высокого давления с алмазными наковальнями рычажного типа с диаметром рабочей площадки 1 мм [8]. В качестве среды, передающей давление, использовали силиконовое масло. Рабочей камерой служило отверстие в стальной гasketе диаметром 0,35 мм и высотой 0,13 мм. Давление в камере оценивали по сдвигу линии ${}^5D_0\text{—}{}^7F_0$ в спектре люминесценции $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ [9] с помощью спектрометра PRL (BETSA).

Порошковые дифракционные измерения с шагом ~ 1 ГПа проводились в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ) на станции "Дифрактометрия в жестком рентгеновском излучении" ($\lambda = 0,3685 \text{ \AA}$, двухкоординатный детектор Image plate MAR345 с разрешением 0,1 мм) [10]. Полученные дебаграммы интегрировались с помощью программы FIT2D [11]; параметры элементарной ячейки для пространственной группы $P2/m$ рассчитывали методом наименьших квадратов в программе STOE WinXPOW 2.22 по 15 пикам.

Результаты и их обсуждение. Коронен был равномерно сжат до давления около 6 ГПа при 298 К. Анализ полученных дифракционных профилей (рис. 1) показал фазовый переход между 0 и 0,95 ГПа. Дифрактограмма исходной фазы при 0 ГПа была проиндексирована согласно простр. группе $P2_1/a$ (рис. 2) [12]. Рассчитанный объем элементарной ячейки коронена ($717,2 \pm 0,6 \text{ \AA}^3$) оказался слегка выше предыдущего значения $709,9 \pm 0,8 \text{ \AA}^3$ [12]. Пики высокобарической фазы II были проиндексированы согласно пространственной группе $P2/m$ (см. рис. 2) [7]. Рассчитанные параметры решетки коронена при 2,9 ГПа: $a = 16,627(5)$, $b = 4,595(2)$, $c = 8,999(3) \text{ \AA}$, $\beta = 99,76^\circ$ довольно хорошо согласуются с предыдущими расчетами [7] (см. рис. 2). Однако корреляция пика [010] выявила большую ошибку (до $-0,15^\circ$) 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 простр. группе $P2/m$, поскольку для всех прочих пиков мы выявили малые ошибки корреляции.

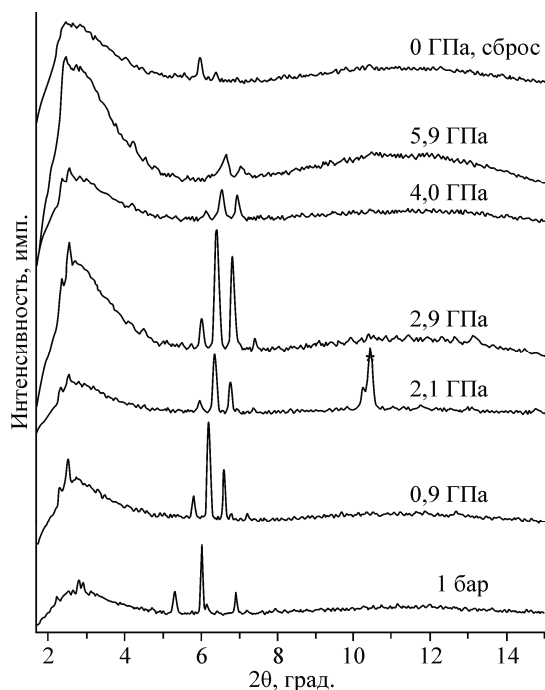


Рис. 1. Дифракционные профили коронена при изменении давления (298 К).

Звездочкой показаны пики металлической гasketы. Фаза высокого давления II появляется при 0,9 ГПа

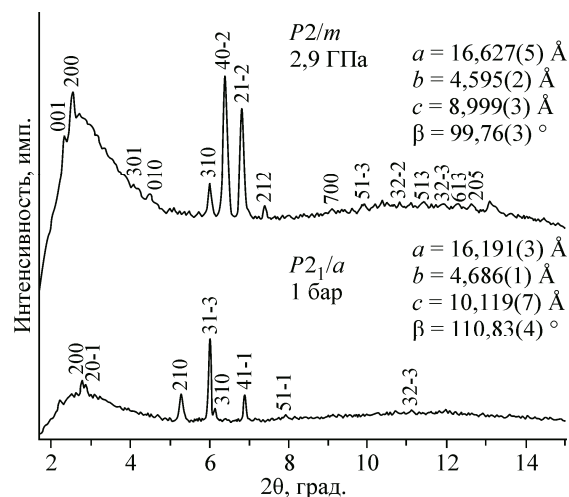


Рис. 2. Дифракционные профили коронена при 1 бар и 2,9 ГПа (298 К)

Параметры решетки коронена при высоком давлении (298 К)

P , ГПа	V , Å ³	a , Å	b , Å	c , Å	β , град.
0	717,2(6)	16,191(3)	4,687(1)	10,112(7)	110,83(4)
0,9	742,2(1)	17,268(4)	4,717(1)	9,236(2)	99,40(1)
2,1	690,6(7)	16,738(19)	4,666(3)	8,987(10)	100,27(7)
2,9	677,5(3)	16,627(5)	4,595(2)	8,999(3)	99,76(3)
4,0	662,1(14)	16,689(20)	4,430(5)	9,027(15)	97,29(15)

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 [7]. В нашей работе, однако, не удалось обнаружить переходную фазу: при 0,95 ГПа и 298 К были определены 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 [7].

Зависимость параметров решетки коронена от давления приведена в таблице. Параметры сжимаемости фазы II, рассчитанные по уравнению Вине [13]: $V_0 = 795,5 \text{ Å}^3$, $K_0 = 10,8(3)$ ГПа, $K'_0 = 7$, слегка отличаются от предыдущих экспериментальных данных ($K_0 = 6,8(5)$ ГПа, $K'_0 = 4$ [7]). Рассчитанная нами кривая сжимаемости фазы II коронена хорошо согласуется с кривыми сжимаемости нафталина ($K_0 = 8,7$ ГПа, $K'_0 = 7,6$ [14]) и антрацена ($K_0 = 6,8$ ГПа, $K'_0 = 9,0$ [15]), в отличие от данных [7] (рис. 3).

Ухудшение качества дифракционного профиля и исчезновение большинства пиков при 5,9 ГПа (см. рис. 1) может быть объяснено частичной аморфизацией коронена. Однако в предыдущей экспериментальной работе аморфизация коронена была определена при значительно более высоком давлении 17,1 ГПа [7]. Мы связываем это главным образом с большей длительностью нашего эксперимента по сравнению с экспериментами [7].

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 (см. рис. 1), что свидетельствует о сохранении высокобарической фазы коронена при декомпрессии. Ее сохранение может быть связано, в частности, с частичной аморфизацией коронена при 5,9 ГПа.

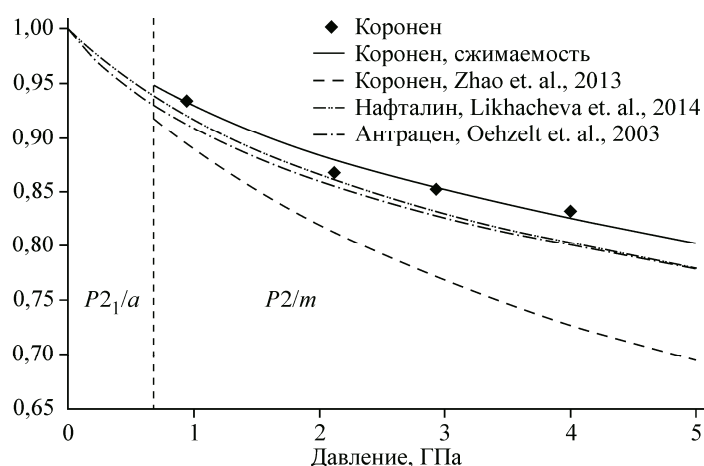


Рис. 3. Кривые сжимаемости коронена, нафталина и антрацена. Ромбы — наши экспериментальные данные; сплошная линия — кривая сжимаемости коронена, рассчитанная по уравнению Вине. Вертикальной пунктирной линией показан переход между фазами коронена $P2_1/a$ и $P2/m$ при 0,7 ГПа [7]

Фаза высокого давления II коронена ($P2/m$) определена в нашем эксперименте при 0,9 ГПа, параметры ее решетки рассчитаны при 2,9 ГПа: $a = 16,627(5)$, $b = 4,595(2)$, $c = 8,999(3)$ Å, $\beta = 99,76^\circ$. Рассчитанные по полученным данным параметры сжимаемости фазы II коронена $K_0 = 10,8(3)$ ГПа, $K'_0 = 7$ хорошо коррелируют с параметрами сжимаемости нафталина [14] и антрацена [15] и плохо согласуются с ранними данными по сжимаемости коронена [7]. Частичная аморфизация коронена обнаружена при 5,9 ГПа.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (№ 15-17-30012) в рамках программы Министерства образования и науки РФ (№ 14.В25.31.0032).

Авторы благодарны ЦКП СЦСТИ за возможность использования оборудования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fetzner J.C. // Polycyclic Arom. Comp. – 2007. – **27**. – P. 143.
2. Каминский Ф.В., Кулакова И.И., Оглоблина А.И. // Докл. АН СССР. – 1985. – **283**, № 4. – С. 985.
3. Fawcett J., Trotter J. // Proceed. Royal Soc. London. Series A. Mathem. Phys. Sci. – 1966. – **289**. – P. 366.
4. Yamamoto T., Nakatani S., Nakamura T., Mizuno K.I., Matsui A.H., Akahama Y., Kawamura H. // Chem. Phys. – 1994. – **184**. – P. 247.
5. Totoki R., Aoki-Matsumoto T., Mizuno K. // J. Lumines. – 2005. – **112**. – P. 308.
6. Jennings E., Montgomery W., Lerch P. // J. Phys. Chem. B. – 2010. – **114**. – P. 15753.
7. Zhao X.-M., Zhang J., Berlie A., Qin Z.-X., Huang Q.-W., Jiang S., Zhang J.-B., Tang L.-Y., Liu J., Zhang C. // J. Chem. Phys. – 2013. – **139**. – P. 144308.
8. Fursenko B.A., Litvin Y.A., Kropachev V.D. // Pribory Tekhnika Experm. – 1984. – P. 174.
9. Datchi F., Dewaele A., Loubeyre P., Letoullec R., Le Godec Y., Canny B. // High Press. Res. – 2007. – **27**. – P. 447.
10. Ancharov A., Manakov A.Y., Mezentsev N. et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2001. – **470**. – P. 80.
11. Hammersley A., Svensson S., Hanfland M., Fitch A., Hausermann D. // Inter. J. High Press. Res. – 1996. – **14**. – P. 235.
12. Echigo T., Kimata M., Maruoka T. // Am. Mineral. – 2007. – **92**. – P. 1262 – 1269.
13. Vinet P., Ferrante J., Rose J., Smith J. // J. Geophys. Res.: Solid Earth (1978–2012). – 1987. – **92**. – P. 9319.
14. Likhacheva A.Y., Rashchenko S.V., Chanyshev A.D. et al. // J. Chem. Phys. – 2014. – **140**. – P. 164508.
15. Oehzelt M., Heimel G., Resel R. et al. // J. Chem. Phys. – 2003. – **119**. – P. 1078.