

Обнаружение дефектов упаковки в кластерах двуокси углерода

С. И. Коваленко, Д. Д. Солнышкин, Э. Т. Верховцева, В. В. Еременко

*Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61164, Украина
E-mail: verkhovtseva@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 19 марта 2001 г.

Проведено электронографическое исследование кластеров, сформировавшихся в сверхзвуковых струях углекислого газа. Средний размер кластеров изменялся от $4 \cdot 10^2$ до $2 \cdot 10^4$ молекул/кластер. В результате анализа полученных дифрактограмм установлено, что кластеры указанных размеров обладают структурой массивного кристалла. В кластерах со средним размером меньшим $1,7 \cdot 10^3$ молекул/кластер впервые обнаружены дефекты упаковки, плотность которых растет с уменьшением размера агрегаций. Установлено, что плотность дефектов упаковки в кластерах $(\text{CO}_2)_N$ заметно ниже, чем в случае инертных газов.

Проведено електронографічне дослідження кластерів, сформованих в надзвукових струмках вуглекислого газу. Середній розмір кластерів змінювався від $4 \cdot 10^2$ до $2 \cdot 10^4$ молекул/кластер. В результаті аналізу отриманих дифрактограм встановлено, що кластери вказаних розмірів мають структуру масивного кристалу. В кластерах, середній розмір яких менший, ніж $1,7 \cdot 10^3$ молекул/кластер, вперше виявлено дефекти пакування, густина яких зростає зі зменшенням розміру агрегацій. Встановлено, що густина дефектів пакування в кластерах $(\text{CO}_2)_N$ помітно менша, ніж у випадку інертних газів.

PACS: 61.46.+w, 81.10.Aj

Структура кластеров инертных газов, межатомное взаимодействие в которых хорошо описывается потенциалом Леннарда–Джонса, исследована достаточно подробно (см., например, [1,2]). В случае линейных молекул наряду с центральным взаимодействием существенным становится вклад нецентральных электростатических сил, обуславливающих ориентационное упорядочение молекул при низких температурах. Структура кластеров таких веществ в зависимости от вклада анизотропной составляющей в суммарную энергию решетки может отличаться от структуры кластеров инертных газов. С этой точки зрения большой интерес представляет двуокись углерода, где вклад анизотропной составляющей в суммарную энергию решетки CO_2 составляет более 50% [3].

Возможность существования икосаэдрических кластеров $(\text{CO}_2)_N$ рассмотрена в работе [4], согласно которой указанная структура становится стабильной лишь в кластерах размером $N < 13$ молекул/кластер.

По электронографическим исследованиям кластеров двуокси углерода, проведенным в [5,6], установлено, что в кластерах во всем рассмотренном интервале средних размеров \bar{N} (10^2 молекул/кластер $\leq \bar{N} < 10^5$ молекул/кластер) реализуется кристаллическая структура массива. Однако в цитированных работах не проводилось исследование дефектов упаковки (ДУ), присутствие которых существенно для понимания механизма формирования кристаллической фазы в кластерах [7]. В связи с этим целью настоящей работы явился поиск дефектов упаковки в образцах $(\text{CO}_2)_N$.

Исследования проведены на установке, состоящей из стандартного электронографа, генератора сверхзвукового кластерного пучка и охлаждаемого жидким водородом криогенного конденсационного насоса для откачки газа струи. Для создания сверхзвуковой струи газа использовано коническое сопло (диаметр критического сечения 0,34 мм, угол раствора конуса $8,6^\circ$ и отношение площадей

входного сечения к критическому равно 36,7). Регистрация дифракционных картин осуществлялась электрометрическим и фотографическим способами. В первом случае с помощью противоположно поля можно устранить значительную часть некогерентно рассеянных электронов и тем самым существенно повысить точность определения формы дифракционных пиков. Фотографическая регистрация применялась для прецизионного определения положения дифракционных максимумов. Характеристический размер кластеров $\delta \propto \bar{N}^{1/3}$ определен с помощью соотношения Селякова — Шеррера по уширению дифракционных максимумов. Средний размер кластеров варьировался от $4 \cdot 10^2$ до $2 \cdot 10^4$ молекул/кластер изменением давления газа P_0 на входе в сопло от 0,075 до 0,55 МПа при постоянной температуре $T_0 = (293 \pm 2)$ К. Подробное описание установки и методики эксперимента приведено в [8].

В результате проведенных исследований установлено, что для кластеров с $\bar{N} \geq 3 \cdot 10^3$ молекул/кластер положения и относительные интенсивности дифракционных максимумов соответствуют структуре *Pa3*, свойственной массивному кристаллу. При меньших размерах кластеров происходит уменьшение относительной интенсивности «сверхструктурных» максимумов, обусловленных ориентационным упорядочением молекул. Указанная закономерность коррелирует с результатами работы [6], где в малых кристаллических кластерах зафиксирована интенсификация либрационного движения молекул CO_2 . На рис. 1,а представлена зависимость уширения Δ_{111} дифракционного пика (111) от давления газа P_0 на входе в сопло. Величина $\Delta_{111} = \sqrt{B - b_0^2/L\lambda}$, где B — полуширина пика (111); b_0 — инструментальная ширина дифракционной

линии; L — расстояние от образца до регистрирующего устройства; λ — длина электронной волны. На рис. 1,б приведена зависимость среднего размера кластеров \bar{N} от давления P_0 . Наличие такой зависимости позволяет связать уширение дифракционного пика с размером кластеров. Как видно на рисунке, для $P_0 \geq 0,2$ МПа ($\bar{N} \geq 3 \cdot 10^3$ молекул/кластер) экспериментальные точки хорошо описываются прямой, тангенс угла наклона которой, равный $2,24 \pm 0,04$ в координатах $\lg \bar{N} - \lg P_0$, достаточно хорошо согласуется с полученным на основании масс-спектрометрических [9] и электронографических [6] измерений. В случае малых давлений ($P_0 < 0,2$ МПа; $\bar{N} < 3 \cdot 10^3$ молекул/кластер) наблюдается отклонение экспериментальных точек от указанной прямой в сторону больших уширений. С уменьшением P_0 отклонение нарастает довольно медленно без резкого изменения характера зависимости $\Delta_{111} = \varphi(P_0)$, что свидетельствует в пользу обусловленности эффекта дефектами упаковки [10], а не присутствием в кластерных пучках икосаэдрических образований [11]. Наличие ДУ в малых кластерах подтверждается также смещением дифракционных пиков (111) и (200) навстречу друг другу [10].

По величине отклонения зависимости уширения дифракционного максимума (111) от линейной была определена плотность дефектов упаковки. В расчете использовано известное в структурном анализе соотношение [10]:

$$\frac{1,5\alpha + \beta}{d_{111}} j \cos \varphi = \Delta_{hkl}^{SF}, \quad (1)$$

где α и β — плотность ДУ соответственно «деформационного» и «двойникового» типов; d_{111} —

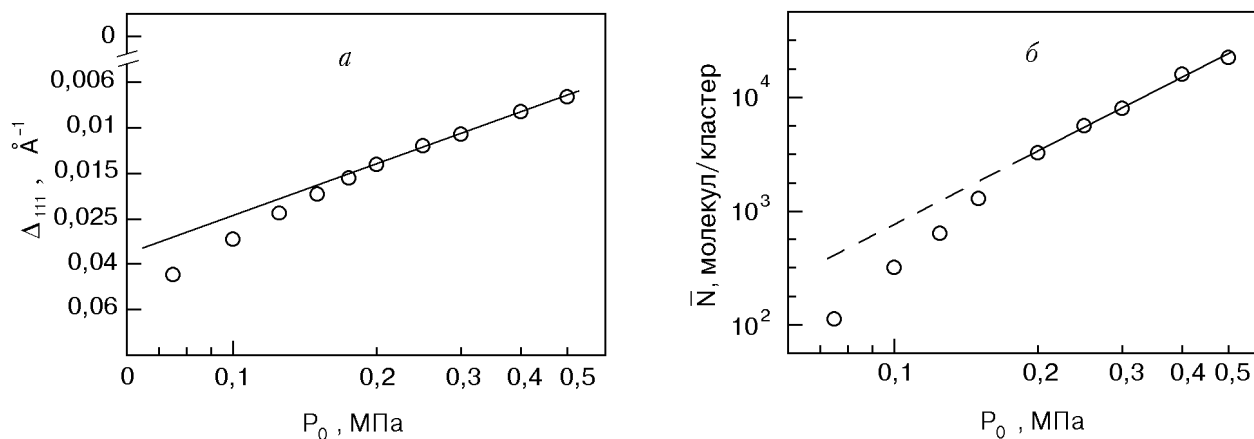


Рис. 1. Зависимость уширения Δ_{111} дифракционного максимума (111) от давления газа на входе в сопло P_0 при температуре газа $T_0 = 293$ К (а); зависимость среднего размера \bar{N} кластеров $(\text{CO}_2)_N$ от давления P_0 при $T_0 = 293$ К (б). Обе зависимости даны в логарифмическом масштабе.

расстояние между плотноупакованными плоскостями; $j \cos \phi$ — кристаллографическая константа для данного семейства плоскостей, которая в случае отражения (111) равна 1/4; Δ_{hkl}^{SF} — уширение линий (hkl), обусловленное дефектами упаковки.

Подставляя в уравнение (1) все необходимые величины и пренебрегая величиной β в силу ее малости, о чем свидетельствует отсутствие асимметрии дифракционных максимумов, получаем значения плотности ДУ «деформационного» типа. Все определенные из эксперимента величины представлены в таблице.

Таблица

Параметры кластеров $(CO_2)_N$, полученные экспериментально

Давление P_0 , МПа	δ , Å	\bar{N} , молекул/кластер	Δ_{111}^{SF} , Å	$1,5\alpha + \beta$	α
0,075	32	380	0,0144	0,185	0,123
0,100	39	711	0,0070	0,090	0,060
0,125	47	1200	0,0038	0,050	0,032
0,150	53	1750	0,0022	0,029	0,019
0,175	58	2300	0,0012	0,015	0,010
0,200	65	3200	0	0	0

На рис. 2 дана зависимость плотности ДУ α от характеристического размера кластеров. Здесь же для сравнения представлена аналогичная зависимость для кластеров инертных газов. Как видно на рисунке, плотность ДУ в кластерах $(CO_2)_N$, так же как и в случае инертных газов, возрастает с уменьшением их размера. Однако в случае двуокиси углерода ДУ обнаруживаются в кластерах гораздо меньших размеров и плотность их ниже,

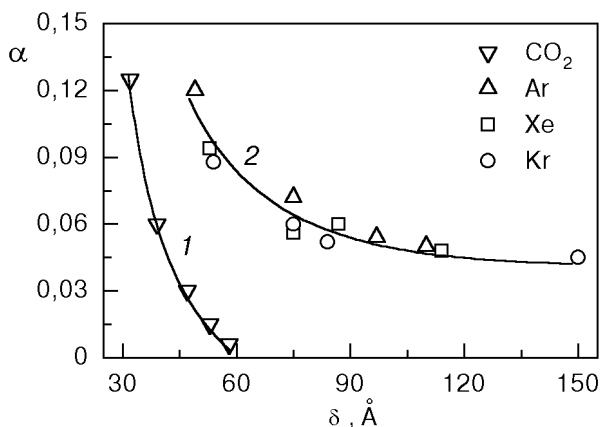


Рис. 2. Зависимость плотности дефектов упаковки от характеристического размера кластеров δ . Кластеры $(CO_2)_N$ (1); кластеры инертных газов (2) [2].

чем в инертных газах. Отмеченный факт указывает на большую энергию ДУ в кристаллах двуокиси углерода, что связано со значительным вкладом анизотропной составляющей в общую энергию связи молекул CO_2 . В то же время обнаружение нами дефектов упаковки в малых образованиях $(CO_2)_N$ дает основание предполагать сходство начальных этапов формирования кристаллической фазы в кластерах двуокиси углерода и инертных газов.

1. J. Farges, M. F. de Feraudy, B. Raoult, and G. Torchet, *Adv. Chem. Phys.* **70**, 45 (1988).
2. С. И. Коваленко, Д. Д. Солнышкин, Е. А. Бондаренко, Э. Т. Верховцева, *ФНТ* **23**, 190 (1997).
3. *Physics of Cryocrystals*, V. G. Manzhelii and Yu. A. Freiman (eds.), AIP Publisher, New York (1996).
4. B. W. van de Waal, *J. Chem. Phys.* **79**, 3948 (1983).
5. G. D. Stein and J. A. Armstrong, *J. Chem. Phys.* **58**, 1999 (1973).
6. G. Torchet, H. Bouchier, J. Farges, M. F. de Feraudy, and B. Raoult, *J. Chem. Phys.* **81**, 2137 (1984).
7. B. W. van de Waal, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1083 (1996).
8. С. И. Коваленко, Д. Д. Солнышкин, Э. Т. Верховцева, В. В. Еременко, *ФНТ* **20**, 961 (1994).
9. O. F. Hagena and W. Obert, *J. Chem. Phys.* **56**, 1793 (1972).
10. С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков, *Рентгенографический и электронографический анализ металлов*, Металлургиздат, Москва (1970).
11. J. W. Lee and G. D. Stein, *J. Phys. Chem.* **91**, 2450 (1987).

Detection of stacking faults in carbon dioxide clusters

S. I. Kovalenko, D. D. Solnyshkin,
E. T. Verkhovtseva, and V. V. Eremenko

The electron-diffraction study of the clusters generated in supersonic jets of carbon dioxide has been carried out. The average size of the clusters varied from $4 \cdot 10^2$ to $2 \cdot 10^4$ mol/cluster. The analysis of the diffractograms obtained demonstrates that the aggregations of the above sizes have a structure of a bulk crystal. The clusters with an average size less than $1.7 \cdot 10^3$ mol/cluster display for the first time the stacking faults the density of which increases with decrease in aggregation size. It is found that the stacking fault density in the $(CO_2)_N$ clusters is appreciably less than that in the case of rare gases.